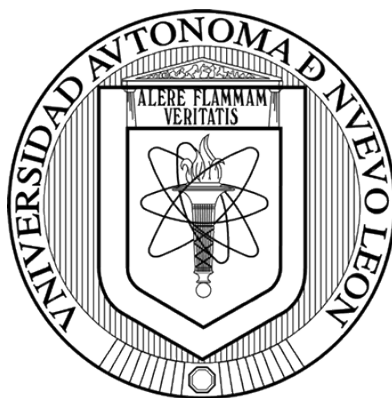


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN DECORADAS CON
NANOESTRUCTURAS DE CuO APLICADAS COMO MATERIAL
ANÓDICO EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA
CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO**

Por

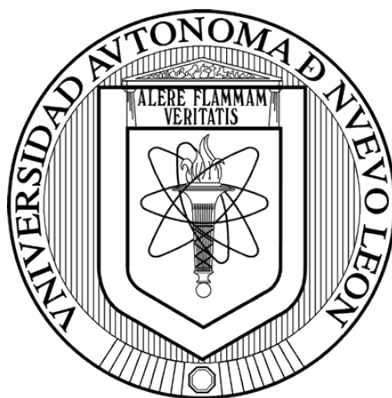
M.C. JORGE FLORES SIFUENTES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Julio, 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN DECORADAS CON
NANOESTRUCTURAS DE CuO APLICADAS COMO MATERIAL
ANÓDICO EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA
CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO**

Por


M.C. JORGE FLORES SIFUENTES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**


Julio, 2018

**SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN DECORADAS CON
NANOESTRUCTURAS DE CuO APLICADAS COMO MATERIAL ANÓDICO
EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA CON MEMBRANA DE
INTERCAMBIO PROTÓNICO**

Comité de aprobación de tesis



Dra. Nora Aleyda García Gómez
Presidenta



Dr. Israel Alejandro López Hernández
Secretario



Dra. Lorena Leticia Garza Tovar
1^{er.} Vocal



Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca
2^{do.} Vocal




Dr. Francisco Aurelio Pérez González
3^{er.} Vocal



Dra. María Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

**SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN DECORADAS CON
NANOESTRUCTURAS DE CuO APLICADAS COMO MATERIAL ANÓDICO
EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA CON MEMBRANA DE
INTERCAMBIO PROTÓNICO**

Comité de revisión de Tesis



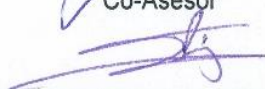
Dra. Nora Aleyda García Gómez

Asesora



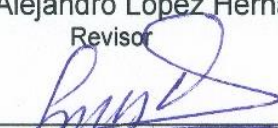
Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes

Co-Asesor




Dr. Israel Alejandro López Hernández

Revisor



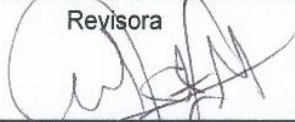
Dr. Luis Carlos Torres González

Revisor



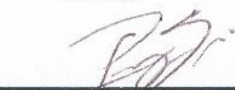
Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Revisora



Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca

Revisor



Dr. Francisco Aurelio Pérez González

Revisor



Dra. María Aracely Hernández Ramírez

Subdirectora de Posgrado en Ciencias

DEDICATORIA

A mi esposa Araceli Zamora Reza, cuya dedicación, amor y fortaleza me animan para seguir cumpliendo mis sueños.

A mi hijo Jorge Kin, es quien me inspira siempre para seguir superándome en esta vida.

A mi madre, Doña Isaura Sifuentes González, mujer incansable y su trato preferencial que me da como hijo.

A mi padre Felipe Flores Carranza, hombre de pocas palabras, te extraño, como quisiera que estuvieras para compartir estos momentos.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), mediante el proyecto SEP-CONACYT CB 2014-236812 y el apoyo económico otorgado a mi persona mediante la beca de doctorado. Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por las becas e infraestructura facilitada para la realización de este proyecto, al Instituto Tecnológico de Nuevo León por aceptar mi estancia, a la Facultad de Ingeniería Civil (FIC), a la Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica (FIME) y al Centro de investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) por su apoyo incondicional.

Agradezco a la Dra. Nora Aleyda García Gómez por darme esta oportunidad y apoyarme en demasía e intensamente, además, por sus observaciones e infinita paciencia, me quedo eternamente agradecido. Al Dr. Eduardo M. Sánchez nuevamente coincidimos en la línea del tiempo, por su amistad y apoyo incondicional durante este tiempo en el Laboratorio de Almacenamiento y Conversión de Energía. A la Dra. Lorena L. Garza Tovar por sus consejos, palabras de estímulo y su ayuda desinteresada en los últimos pasos de este proyecto, al Dr. Israel A. López y al Dr. Luis C. Torres, por sus consejos, sugerencias al escrito y palabras de estímulo, al Dr. Nelson Garza y al Dr. Francisco A. Pérez por su apoyo incondicional, a la Dra. Idalia Gómez por sus

sugerencias, a la C. Karina Navarro por sus finas atenciones y a la Dra. Norma Ramos por compartir su experiencia, ayuda y aceptarme como alumno de estancia.

A mis compañeros de esta aventura, quienes siempre me ayudaron compartiendo sus conocimientos, orientación y consejos. Miguel A. Rodríguez, Sabas A. Ovalle, Ricardo Briones, Izzy Rangel, Francisco J. Acosta, Mario A.S. Esquer, Ariel Godoy, Fanny Gutiérrez, Francisco García, Arturo S. Pérez, Roberto Vázquez, Dr. Diego González, Patricio Cortez, Karen Sánchez, Alina Garza, Rosa Lara, Aimée Zamora, Moisés Villarreal y Nallely Pineda.

A todos los integrantes de la familia Zamora Reza, empezando con Don Alfonso Zamora Sosa, y continuando con mis cuñados y sus respectivas familias, Alfonso, Jesús, Leticia, Héctor, Blanca y Myrna, siempre nos han fortalecido con su desinteresado apoyo.

A los integrantes de la familia Flores Sifuentes, en especial a Doña Isaura Sifuentes González quien todavía sigue dándome el trato preferencial como si fuera niño, a mis hermanos con sus respectivas familias, Oswaldo, Ana Bertha, Leticia, Felipe y Graciela.

Finalmente y lo más importante en mi vida, a mi esposa Araceli y a mi hijo Jorge Kin, por su resistencia a los sinsabores de este ciclo, paciencia y su infinito amor que me impulsan para lograr uno de mis sueños de vida.

RESUMEN

Jorge Flores Sifuentes

Fecha de Graduación: julio de 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ciencias Químicas.

Título del Estudio: Síntesis de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de CuO aplicadas como material anódico en una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico.

Número de páginas: 134

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Área de estudio: Química de los Materiales.

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este proyecto se centró en la síntesis de un material compuesto por nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de CuO, con la intención de aprovechar su potencial como ánodo en celdas de combustible microbianas (CCM's). Las nanofibras de carbón (CNF) se obtuvieron a través de un proceso combinado de electrospinning y posterior tratamiento térmico, mientras que las nanoestructuras de CuO se sintetizaron mediante microemulsión de aceite en agua. Los CNF modificados se prepararon por hidrotérmal y sonicación en diferentes condiciones, y el mejor resultado se obtuvo cuando se usó sólo sonicación. El compuesto se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X en polvos (DRX), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS), espectroscopía Raman, espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES). Las propiedades electroquímicas se determinaron por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de barrido lineal (LSV).

Contribuciones y Conclusiones: Se logró decorar las nanofibras de carbón con nanoestructuras de CuO. Se demostró que las NFC/CuO mejoraron las propiedades electroquímicas en comparación con las NFC. Se logró armar una CCM con cátodo expuesto al ambiente utilizando NFC como cátodo y NFC/CuO como ánodo, obteniendo una mayor densidad de corriente (81.41 mA m^{-2}) y densidad de potencia (459.98 mW m^{-2}). En base a estos resultados, las NFC/CuO son materiales que pueden ser utilizados como ánodos en una CCM.

Firma del Asesor: _____.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I		Página
1	INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1	INTRODUCCIÓN	1
1.2	JUSTIFICACIÓN	5
1.3	ANTECEDENTES	7
1.3.1	Mejora de materiales para ser utilizados como ánodo	7
1.3.2	Síntesis de compuestos por electrospinning	16
1.3.3	Síntesis de compuestos por microemulsión	17
1.3.4	Síntesis de compuestos por hidrotermal	17
1.3.5	Características del CuO	20
1.4	ANÁLISIS CRÍTICO	25
1.5	HIPÓTESIS	27
1.6	OBJETIVOS	27
1.6.1	Objetivo general	27
1.6.2	Objetivos particulares	27
CAPÍTULO II		
2	MATERIALES Y MÉTODOS	29
2.1	Ubicación del desarrollo del proyecto	29
2.1.1	Reactivos	30

CAPÍTULO		Página
	2.1.2 Disposición final de residuos	31
2.2	Método de síntesis	32
	2.2.1 Electrospinning	32
	2.2.1.1 Condiciones experimentales	34
	2.2.2 Microemulsión	36
	2.2.2.1 Condiciones experimentales	41
	2.2.3 Hidrotermal	43
	2.2.3.1 Condiciones experimentales	45
	2.2.4 Ultrasonido	45
	2.2.4.1 Condiciones experimentales	46
2.3	Métodos de caracterización	47
	2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
	2.3.1.1 Condiciones experimentales	48
	2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	49
	2.3.2.1 Condiciones experimentales	51
	2.3.3 Difracción de rayos X en polvos (DRX)	51
	2.3.3.1 Condiciones experimentales	53
	2.3.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS)	54
	2.3.4.1 Condiciones experimentales	55
	2.3.5 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)	56
	2.3.5.1 Condiciones experimentales	58
	2.3.6 Voltamperometría	58
	2.3.6.1 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)	58

CAPÍTULO		Página
	2.3.6.2	Voltamperometría cíclica (CV) . 59
	2.3.6.3	Condiciones experimentales . 61
	2.3.7	Celda de combustible microbiana con cátodo expuesto al ambiente 62
	2.3.7.1	Condiciones experimentales . 66
	2.3.7.2	Caracterización de las CCM's mediante Voltametría de barrido lineal 68
	2.3.7.3	Determinación del Carbono orgánico total (COT) 69
	2.3.7.4	Condiciones experimentales . 71

CAPÍTULO III

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 72

3.1	Caracterización morfológica, estructural, cristalográfica y química de los materiales obtenidos 72
3.1.1	Caracterización morfológica y estructural 72
3.1.2	Caracterización cristalográfica . 82
3.1.3	Espectroscopía Raman . . 92
3.2	Caracterización por ICP-AES de los materiales obtenidos 93
3.3	Caracterización electroquímica de los materiales obtenidos 93

	3.3.1	Voltamperometría cíclica	93
CAPÍTULO			Página
	3.3.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica	95
	3.4	Desempeño del material NFC/CuO como ánodo en una CCM	97
	3.5	Caracterización del Carbono orgánico total	105
 CAPÍTULO IV			
	4.1	CONCLUSIONES	106
		REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
		ANEXOS	123
Anexo A		Determinación del tamaño del cristalito del CuO	124
Anexo B		Agua Residual Municipal o urbana	126
Anexo C		Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)	127
Anexo D		Cálculos para obtener la densidad de corriente y densidad de potencia de la celda de combustible microbiana	129
Anexo E		Determinación del Carbono orgánico total	132
		Resumen autobiográfico	133
		Productos derivados del trabajo de tesis	134

LISTA DE TABLAS.

Tabla		Página
I.	Parámetros de la estructura del CuO . . .	21
II.	CCM's arreglo de ánodos y cátodos . . .	67
III.	Ensamblado de celdas variando el ánodo y cátodo .	97
IV.	Rendimiento de las celdas 1, 2 y 3 . . .	102
V.	Comparativa de rendimientos de CCM's . . .	103
VI.	Muestra la comparación de la Densidad de potencia generada en las CCM's, reportadas y el presente proyecto	104

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Celda de combustible microbiana	3
2.	Celda unitaria de CuO	21
3.	Estructura cristalina de CuO (tenorita)	22
4.	Esquema de los componentes del equipo electrospinning	33
5.	Equipo de electrospinning utilizado	36
6.	Tipos de microemulsión	39
7.	Proceso de síntesis de nanopartículas en microemulsión	40
8.	Microemulsión (O/W)	41
9.	Componentes de un Microscopio electrónico de barrido	48
10.	Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	50
11.	Dispersión de rayos X	52
12.	Representación del comportamiento de los electrones en microscopía	55
13.	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)	57
14.	Voltamperograma cíclico y sus principales componentes	60
15.	Curva de polarización de las CCM's	64
16.	Esquema del diseño de una CCM con cátodo expuesto al ambiente	68
17.	Diagrama de flujo de un analizador de Carbono orgánico total	70
18.	Equipo para analizar el COT	71
19.	Micrografías obtenidas por el SEM de nanofibras de PAN antes de ser calcinadas	73
20.	a) Micrografía obtenida por el SEM de las nanofibras de PAN antes de calcinación, señalando diámetros de fibras y b) gráfica señalando la distribución de diámetros	73

de las fibras de PAN antes de calcinarlas

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
21.	Micrografía obtenida por el SEM de las nanofibras de carbón después de ser calcinadas	74
22.	a) Micrografía obtenida por el SEM de las nanofibras de carbón, señalando el diámetro de las fibras después de ser calcinadas y b) distribución de diámetros de las fibras de carbón calcinadas	75
23.	Reacciones químicas durante la estabilización y carbonización de fibras basadas en PAN	77
24.	Micrografías obtenidas por SEM, nanoestructuras de CuO	79
25.	Micrografías obtenidas por SEM, NFC/CuO, método I	81
26.	Micrografías obtenidas por SEM, NFC/CuO, método II	81
27.	Micrografías obtenidas por SEM, NFC/CuO, método III	82
28.	Patrón de difracción de rayos X para NFC y CuO	84
29.	Patrón de difracción de rayos X para las NFC/CuO métodos I, II y III	86
30.	Patrón de Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EXDS) del CuO	87
31.	a) Imagen TEM de campo oscuro de la muestra NFC/CuO, b) Imagen TEM de campo brillante de la muestra NFC/CuO; c) imagen HRTEM de nanocristales en la muestra CuO; d) Patrón SAED de la muestra NFC/CuO.	89
32.	a) imagen HAADF de la muestra NFC/CuO; b) imagen de mapeo elemental EDXS del carbón; c) imagen de mapeo elemental EDXS de cobre; d) imagen de mapeo elemental EDXS de oxígeno; d) Espectros EDXS de la muestra NFC/CuO	91

33.	El espectro RAMAN de las NFC/CuO	93
-----	--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
34.	Voltamperometría cíclica para las NFC/CuO con barridos de 10, 20, 50 y 100 mVs	95
35.	Espectroscopía de impedancia electroquímica para las NFC/CuO	96
36.	Celdas de combustible microbianas utilizadas en el presente proyecto	98
37.	Curva densidad de potencia vs densidad de corriente obtenidas para las celdas 1, 2 y 3 a los 30 días de estar activas	99
38.	a) Gráfica de curvas de polarización (Voltaje vs Densidad de corriente) de las CCM's 1, 2 y 3, b) Curva de polarización ideal y c) tabla descriptiva de las CCM's	100

LISTA DE PREFIJOS

K	Kilo
M	Micro
N	Nano
Nm	Nanómetro
CCM	Celda de combustible microbiana
CCM's	Celdas de combustible microbianas
C	Carbono
NFC	Nanofibras de carbón
CuO	Óxido de cobre
NFC/CuO	Nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de Óxido de cobre
PAN	Poliacrilonitrilo
DFM	N,N- dimetilformamida
Unidad	Nombre
A	Ampere
m ³	Metro cúbico
m ²	Metro cuadrado
M	Metro
cm ²	Centímetro cuadrado
Cm	Centímetro
L	Litro
mL	Mililitro
H	Hora
Min	Minuto
S	Segundo
V	Volt

W	Watt
% p/p	Porcentaje en peso
% p/v	Porcentaje en volumen
° C	Grado Celsius
eV	Electronvolt
Å	Ángstrom
M	Molar
Hz	Hertz
G	Gramo

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

La energía eléctrica se relaciona con el nivel de bienestar, salud y longevidad de vida del ser humano. Se estima que la creciente demanda de energía en México oscila entre un 5.8 a 6 % anual y para el mundo se pronostica en un incremento del 57% para el año 2030 (lo que equivale a 702 cuatrillones de unidades térmicas inglesas),¹ en la actualidad el 80 % de la fuente precursora de esta energía son los combustibles fósiles, como el carbón, petróleo y gas que provocan serios problemas de contaminación ambiental y calentamiento global en la tierra.²

Es indispensable minimizar las emisiones contaminantes al aire, así como estar preparados con fuentes precursoras alternas de energía, pues a nivel internacional se ha establecido que en las próximas décadas las reservas mundiales de petróleo disminuirán de forma acelerada, lo que traerá como

consecuencia un fuerte impacto en la economía de aquellos países que no hayan desarrollado tecnologías alternativas en la generación de energía.³

Para satisfacer nuestras futuras demandas energéticas, actualmente se están utilizando tecnologías alternativas amigables con el ambiente como la solar, eólica, la de biomasa, pero es necesario mejorar su eficiencia y además es indispensable continuar investigando más tecnologías alternas.⁴

Una de estas tecnologías son las celdas de combustible microbianas (CCM's), son prometedoras para la generación de energía sostenible en el futuro cercano, las cuales representan un desarrollo potencialmente revolucionario, una CCM es un biorreactor que convierte la energía química de compuestos orgánicos a energía eléctrica a través de reacciones catalíticas de microorganismos en condiciones anaeróbicas, es decir, puede generar electricidad degradando sustratos como glucosa, materia orgánica, agua residual entre otros.^{5,6}

En la actualidad la aplicación práctica de estos dispositivos electroquímicos en el mundo real son limitadas debido a su bajo rendimiento energético, aun así se han desarrollado aplicaciones como los robots alimentados por CCM's, un ejemplo de lo anterior es EcoBot-III, funcionó con éxito durante 7 días.^{7,8} Otras aplicaciones es energizar dispositivos remotos marinos en lugares como estuarios, lagunas y ríos.

Arquitectura y funcionamiento de la CCM.

La mayoría de las CCM's (Figura 1), constan de dos cámaras, una anódica y otra catódica, separadas físicamente por una membrana de intercambio de protones (PEM).⁹

Para el funcionamiento de la celda es necesario mantener condiciones anaerobias en la cámara del ánodo, para que se realicen las reacciones de oxidación¹⁰ y condiciones aerobias en la cámara del cátodo. Las bacterias de cultivo puro o mixto, oxidan los sustratos orgánicos en la cámara anódica produciendo bióxido de carbono, protones y electrones. Los electrones liberados por las bacterias son transferidos al ánodo, éstos son transportados a través de un circuito externo hacia el cátodo ubicado en la cámara catódica y por el balance de cargas, los protones migran hacia la cámara catódica cruzando la membrana de intercambio protónico.^{11,12} En la cámara catódica se produce una reacción de reducción con los protones y el oxígeno formando agua.¹³

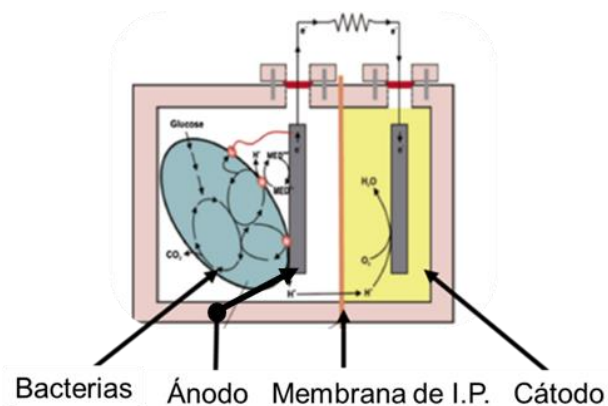
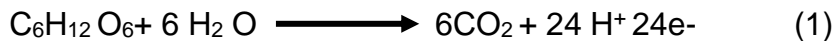


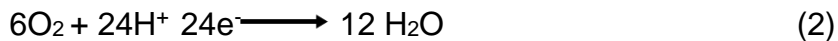
Figura 1. Celda de combustible microbiana.⁹

Basándose en el contenido calórico de la glucosa, una celda de combustible microbiana puede teóricamente (en la eficiencia durante la fermentación al 100%) entregar 3 kWh por cada kg de materia orgánica (peso seco) en una etapa única fermentativa (en lugar de 1 kWh de electricidad y 2 kWh de calor por kg de hidrógeno y la producción de biogás mediante el empleo de varios pasos del proceso). Esto significa que durante la fermentación en la CCM, casi no se libera energía en forma de calor externo, y que toda la energía bioquímica en los residuos potencialmente se puede convertir en electricidad.¹⁴

Reacción química en la cámara anódica, si el sustrato es glucosa.



y reacción química en la cámara catódica.



Para optimizar las CCM's es necesario llevar a cabo investigaciones tendientes en mejorar los rendimientos energéticos, en específico, los materiales del ánodo, al que lo consideramos como una parte fundamental del dispositivo, pues es ahí donde se lleva a cabo la liberación y transferencia de los electrones, este trabajo pretende continuar esta línea de investigación para desarrollar nuevos materiales cuyas características optimicen el crecimiento bacteriano, optimicen su captación

de electrones y confieran mayor estabilidad química, mayor área superficial, además de incrementar el potencial anódico para celdas de combustible microbiana de intercambio protónico.^{15,16}

1.2 JUSTIFICACIÓN

Es necesario minimizar la contaminación del aire y del agua, así como estar preparados con fuentes precursoras de energía amigables con el ambiente para satisfacer la demanda energética en caso de que las reservas mundiales de petróleo se agoten, por lo que es indispensable continuar investigando tecnologías alternas con potencial para este fin. El interés de las CCM's radica en su alto potencial como fuente alternativa de energía, además de ser simultáneamente utilizadas en procesos de remoción de materia orgánica y biorremediación.

A pesar de las diversas investigaciones realizadas en la materia, la aplicación práctica de estos dispositivos electroquímicos no es una realidad, es decir, aún no se pueden desarrollar a una escala comercial, debido a sus bajos rendimientos energéticos, su desempeño depende de varios factores entre ellos su arquitectura, los materiales que constituyen los electrodos, el género y especie

de las bacterias, pero presentan ciertas ventajas sobre otras formas de generación de energía, entre esas está la conversión directa del sustrato a electricidad, operan a temperatura ambiente, no consumen energía no requieren de aireación, como son procesos anaeróbicos la producción de biomasa es mínima.

Las CCM's son una de las tecnologías más prometedoras para generar electricidad, además de utilizarlas en el tratamiento de aguas residuales, para optimizar las CCM's es necesario llevar a cabo investigaciones tendientes en mejorar los materiales del ánodo, ya que es ahí donde se lleva a cabo la liberación y transferencia de los electrones, con el objetivo de aumentar los rendimientos energéticos de las CCM's, por lo anterior, este trabajo pretende continuar esta línea de investigación para desarrollar nuevos materiales cuyas características optimicen el crecimiento bacteriano, optimicen su captación de electrones y confieran mayor estabilidad química; además de incrementar la eficiencia en la generación de energía en las celdas de combustible microbianas con membrana de intercambio protónico.

1.3 ANTECEDENTES

1.3.1 Mejora de materiales para ser utilizados como ánodo

El material del ánodo y su configuración representan un parámetro importante en una CCM ya que influye en el desarrollo de la comunidad microbiana involucrada en la electroquímica.

Los materiales de carbón por su excelente conductividad eléctrica, mayor área superficial y estabilidad química, han sido ampliamente utilizados en el medio electroquímico como electrodos o sustratos para soportar óxidos metálicos.¹⁷

Las propiedades de las CNF vienen definidas esencialmente por el número de capas grafénicas apiladas y por el ángulo que forman respecto al eje de la fibra; durante el proceso térmico, la estructura se deforma y el ángulo de las capas disminuye, son sólidos con alto contenido en carbón y con una estructura no grafítica, es decir, sin un ordenamiento cristalino de amplio rango, aunque existen materiales de carbón con ordenamiento a corto alcance los cuales presenten desviaciones en las distancias interatómicas y en los ángulos de enlace con respecto a las del grafito.

El carbón decorado, es al que se le añade, mediante recubrimiento, deposición, etc., otro material para mejorar las propiedades de ambos componentes, las

utilizan en electrodos de baterías y supercapacitores, como carbón-óxidos metálicos y carbón-sulfuros metálicos.¹⁸

Las líneas de investigación para mejorar las características de los electrodos hechos a base de carbón se establecen desde utilizar diferentes precursores modificando sus formas, composición, etc., como lo establecieron Di Lorenzo, M. *et al.*, en el año 2010¹⁹ realizaron estudios con ánodos de gránulos de grafito con diferente área superficial en una celda de combustible microbiana, para determinar el rendimiento de la CCM se utilizó un cultivo de microorganismos mixtos en agua residual con operación en modo flujo continuo. El mejor rendimiento se obtuvo con el ánodo conformado con más gránulos de grafito, es decir, el que tenía mayor área superficial.

Rahimnejad, M. *et al.*, en el año 2015²⁰, señalan que una forma viable para mejorar la potencia de salida de la CCM es utilizando ánodos de carbón modificado con base de metal y polímeros conductores para utilizar este tipo de polímeros orgánicos, se debe prestar atención en la estabilidad del electrodo. Entre los diferentes tipos de polímeros conductores está la polianilina (PANI) y se ha utilizado principalmente para modificar el ánodo, además se han utilizados los polímeros modificados PANI (fluorados PANI y PANI/dióxido de titanio compuesto), generan mejores densidades de corriente debido a su estabilidad química y naturaleza hidrófoba. Además, se ha empleado como electrodo el politetrafluoroetileno (PTFE), en ese sentido, Zhang, Z. *et al.*, en el 2011²¹, reportaron que el compuesto de grafito/PTFE optimizado al 30% (w/w) del

contenido de PTFE podría ser excelente ánodo para la producción de bioelectricidad.

Se han implementado nuevos precursores de materiales de carbón para ser utilizado como ánodo, así Karthikeyan, R. *et al.*, en el año 2015²² utilizaron varios materiales vegetales con características macroporosas, accesibles, biocompatibles y con superficies electro conductoras que son factores clave para hacer un ánodo de carbón eficaz. Determinaron que el carbón derivado de los vástagos del maíz promueve el crecimiento de la biopelícula, además es electroactivo y con eficiente transferencia de electrones entre las bacterias y el ánodo, incluso este material presenta hasta ocho veces más la corriente oxidativa que el ánodo de placas de grafito.

Santoro, C. *et al.*, en el año 2015²³ encontraron que el uso de ánodos de oro modificados con capas auto ensambladas con grupos funcionales hidrofílicos como $-N(CH_3)_3^+$ $-OH$, $-COOH^+$ mejoraron la unión de las bacterias activas sobre su superficie. También destacaron que los grupos funcionales positivos incrementaron el desempeño electroquímico de las CCM's obteniendo mayores intensidades de corriente, de potencia y mayor transferencia de carga.

Kirubaharan, J. *et al.*, utilizaron en el año 2015²⁴ ánodos conformado por hojas de grafeno dopadas con nitrógeno por medio de deposición química de vapor, dio como resultado una estructura de forma arrugada con poros abiertos y red reticulada, esta morfología incrementó el área superficial de contacto con lo que

facilitó la conductividad eléctrica y la actividad catalítica de la CCM. El dopaje efectivo de nitrógeno en las hojas del grafeno ofrece la máxima densidad de potencia de 1008 mW/m² bajo ciertas condiciones.

En este mismo sentido Tang, J. *et al.*, en el mismo año 2015²⁵ realizaron la formación *in situ* a través de electrólisis de hojas de grafeno dopadas con nitrógeno sobre una superficie de grafito y concluyeron que es un método sencillo y ecológico; además, se logró una potencia máxima de 0.6770 W/m², lo anterior se atribuye a una alta porosidad y alta capacitancia eléctrica.

Así mismo Yu, Y. *et al.*, en el año 2015²⁶ modificaron ánodos de tela de carbón con nanopartículas de carbón dopado con nitrógeno e inocularon con *Shewanella oneidensis* MR- 1, los resultados experimentales demostraron que el uso de este material aumentó la absorción anódica de flavinas (el mediador de electrones soluble secretada por *S. oneidensis* MR- 1), lo que facilita la transferencia de electrones. Además, también encontraron transferencia de electrones en forma directa por el contacto a través de la membrana externa y los citocromos tipo C. En conjunto, el rendimiento de la CCM con el ánodo modificado mejoró 3.5 veces la densidad máxima de potencia en comparación con las CCM's sin la modificación de los ánodos de tela de carbón.

Continuando con la línea de investigación para mejorar los materiales del ánodo, You, J. *et al.*, modificaron en el año 2014²⁷ el velo y tela de carbón con una capa microporosa y al madurar la biopelícula, la potencia máxima de salida del velo y

tela de carbón con capa microporosa fue de 304.3 mW (60.7 mW/m²) y 253.9 mW (50.6 mW/m²), respectivamente. Estas fueron 2.2 y 1.8 veces mayor que la potencia de salida producida a partir de ánodos no modificados, las pruebas de funcionamiento de siete meses indican que la estabilidad a largo plazo de las CCM se ha mejorado con los ánodos modificados, debido al aumento en la rugosidad e incremento de la superficie del ánodo además de una mayor población de bacterias.

La combinación de materiales se han estudiado para ser utilizados como ánodos en CCM, en este sentido, Li, J. *et al.*, en el año 2013²⁸ fabricaron un ánodo compuesto de cepillo de fibras de grafito y gránulos de grafito, con intención de mejorar las propiedades del ánodo y encontraron que este material mostró un tiempo de retraso más largo durante el proceso de puesta en marcha, pero su funcionamiento fue estable, con él se generó una densidad de potencia máxima de 66.9 mW, 1.6 W/m³, es decir, 5.3 y 1.2 veces más que los ánodos de cepillo de fibras de grafito y gránulos de grafito respectivamente. El incremento en el rendimiento se puede atribuir al mayor contenido de biomasa activa en el electrodo y una menor resistencia interna, además del incremento en el área superficial del ánodo,

Zhang Z., *et al.*, en el año 2011²⁹ propusieron un nuevo método para mejorar la potencia de salida de la CCM haciendo girar el ánodo tipo escobilla de carbón, con la rotación se generó una densidad de potencia pico del ánodo de 21.073 W/m³ y una densidad de corriente máxima de 945.743 A/m³, 1.4 y 2.7 veces más

que un ánodo de carbón tubular y fijo; la rotación del ánodo puede mejorar la actividad electroquímica de la biopelícula y mejorar la transferencia de masa.

Los materiales sintetizados en 3D pueden mejorar las condiciones de los ánodos, así, Erbay, C. *et al.* ensayaron en el año 2015³⁰ el método de deposición química de vapor y sintetizaron nanotubos de carbón en 3D esponjoso, ligero, altamente poroso y con interconexión de sus poros, para utilizarlo como ánodo en celda de combustible microbiana la cual generó densidades de potencia de 2.150 W/m³ (volumen del ánodo) o 170 W/m³ (volumen de la cámara anódica), lo anterior se debe a una excelente transferencia de carga entre la nanotubos de carbón esponjoso y la biopelícula de bacterias, debido a su menor resistencia a la transferencia de carga en comparación con la de fieltro de carbón comercial.

Continuando con esta línea, Hidalgo, D. *et al.*, en el año 2015³¹ utilizaron ánodos de carbón en 2D y 3D para comparar su comportamiento electroquímico bajo operación continua en una celda de combustible microbiana con una población mixta de bacterias presentes en forma natural en el agua de mar, los electrodos 3D estaban recubiertos con estructuras de carbono en forma de sillas de montar (para darle la forma de 3D). Después de un aumento inicial de la densidad de potencia máxima, la celda que contenía el ánodo 2D reduce su rendimiento a los 5 meses (de 7 a 4 W/cm²), mientras que la CCM con el ánodo 3D supera los 9 W/cm² (después de 2 meses).

Lo anterior muestra las modificaciones de los materiales a base de carbón ha sido una de las principales estrategias para mejorar el rendimiento de las celdas de combustible microbianas, posteriormente debemos considerar las investigaciones relacionadas con los procesos que involucran las técnicas para decorar materiales y en especial por sus características intrínsecas del CuO, para lo anterior se realizó una ruta fácil en la síntesis de nanohíbridos de TiO₂, estas fueron nanopartículas decorando nanotubos de carbón, como resultado de esta configuración se mejoró el rendimiento electroquímico debido a sus propiedades únicas, tales como área superficial relativamente alta, buena biocompatibilidad, incremento en la conductividad eléctrica y una excelente estabilidad química. (Wen, Z. *et al.*, 2013)³².

Considerando incrementar el área superficial con estructuras 3D, se realizaron síntesis de nanoestructuras de CuO con forma de flor; los productos de CuO parecen flores compuestas de muchos nanopétalos, éstos son estructuras monocristalinas con muchas ranuras en su superficie, esta característica incrementa hasta diez veces su superficie y suministra más sitios electroquímicos activos. Es excelente para la detección de glucosa no enzimática con propiedades de almacenamiento de energía. (Li, J. *et al.*, 2014).³³

Además, se sintetizaron por el método de electrodeposición nanotubos de CuO en una nanoestructura casi cilíndrica con diámetro interno de 100 nm, diámetro externo de 120 nm y una longitud promedio de 3 mm, lo utilizaron como ánodo para baterías de iones de litio y encontraron que debido a la singular

nanoestructura del material, estos electrodos de CuO presentan una alta capacidad reversible y buen rendimiento energético. (Xiao, A. *et al.*, 2014)³⁴.

Con la idea de obtener materiales con una alta relación superficie/volumen, se estudiaron nanocables obtenidos a partir de la oxidación térmica de microestructuras de cobre. Esta técnica permite la directa integración de una multitud de nanocables de CuO que se utilizaron como sensor de gases. Los dispositivos de este material utilizados como sensores fueron capaces de detectar monóxido de carbono (CO) a una concentración de 10 ppm y extraordinaria sensibilidad a sulfuro de hidrógeno (H₂S) que ha sido detectado en concentraciones de hasta 10 ppb, incluso en presencia de humedad. (Streinhauer, S. *et al.*, 2013).³⁵

Se han empleado métodos sencillos para sintetizar el óxido de grafeno con óxido de estaño como lo hicieron Mehdinia, A. *et al.*, en el año 2014³⁶ ellos encontraron que el efecto sinérgico entre estos compuestos mejora el rendimiento del ánodo, también demostraron que al ser biocompatible incrementa la formación de biopelículas bacterianas aumentando la transferencia de electrones.

En este sentido Mehdinia, A. *et al.*, en el año 2014³⁷ sintetizaron nanocompuestos de nanotubos de carbón multipared con óxido de estaño y al utilizar este material como ánodo de una CCM, obtuvieron rendimientos electroquímicos más altos en comparación con los nanotubos de carbón, lograron una densidad de potencia máxima de 1421 mWm⁻². El rendimiento electroquímico alcanzado se puede

atribuir al efecto sinérgico de las multiparedes del nanotubo de carbón y el óxido de estaño aunado a una mejor transferencia de electrones a través de la unión del citocromo C proveniente del microorganismo y las nanopartículas de estaño con propiedades únicas, como mayor área superficial, buena biocompatibilidad, alta conductividad eléctrica y estabilidad electrostática.

Los materiales de óxidos de metales a nanoescala han sido ampliamente estudiados por su tamaño único, propiedades químicas y físicas, así como sus aplicaciones prometedoras. En el caso de las nanopartículas de CuO son de gran interés debido a sus propiedades con potencial aplicación en materiales energéticos, el CuO es atractivo de entre los óxidos de transición por su abundancia, baja toxicidad y su fácil síntesis en diversas geometrías y dimensiones nanométricas. Se puede combinar con los materiales de carbón, haciendo una unión interesante entre un material conductor y uno semiconductor.

Zhang, Q. *et al.*, señalaron en el año 2014³⁸ que para obtener nanopartículas de CuO de buena calidad, existen obstáculos como el costo económico, el tamaño uniforme, su distribución, por lo que es necesario encontrar nuevas alternativas de síntesis de bajo costo, con tamaño uniforme, con buena dispersión y nanopartículas de alta calidad deseables para sus aplicaciones. Por lo anterior es muy importante considerar el método de síntesis adecuado para obtener un material con las propiedades físicas necesarias para ser usado como material anódico en una CCM.

1.3.2 Síntesis de compuestos por electrospinning

Al sintetizar compuestos mediante la técnica de electrospinning, estos presentan propiedades especiales como las nanofibras de óxido de titanio (TiO_2) dopadas con carbón y decoradas con Óxido de cobre (CuO) por el método electrospinning y sol-gel, utilizando como precursores, acetato de cobre(II) tetrahidratado, isopropóxido de titanio y polivinylpirrolidona (PVP), con este estudio encontraron que las nanofibras obtenidas presentan propiedades fotocatalíticas superiores bajo la luz solar debido a los desplazamientos hacia longitudes de onda más largas, además de mejorar la resistividad eléctrica (Yousef, A. *et al.*, 2015),³⁹ además, se ha sintetizado con éxito carbón dopado con cobalto, cobre, hierro, níquel y manganeso; en este sentido observaron que hay ventajas estructurales de los recubrimientos en 3D y el efecto sinérgico del Co(III)/Co(IV) y Cu(II)/Cu(III) , mejorando la eficiencia de detección de glucosa; siendo muy prometedor para esta aplicación (Mian, L. *et al.*, 2015).⁴⁰

Con este mismo método, Wei wei, B. *et al.*, en el año 2014⁴¹ realizaron estudios con NFC a base de policloruro de vinilo (PVC) con nanopartículas de grafito obteniendo nanofibras con una superficie potencial para el almacenamiento de energía. Las características de las NFC presentan una morfología amorfa con gránulos y poros los cuales servirán para mantener bien establecidas las capas de grafito, lo que posibilita su potencial almacenamiento de hidrógeno. Además, encontraron que el método es útil, ya que se pueden obtener estructuras con alta

mesoporosidad y buena conductividad eléctrica al sintetizar Óxido de grafeno con morfología de nanofibras (Bai, Y. *et al.*, 2014).⁴²

1.3.3 Síntesis de compuestos por microemulsión

De-Qing, Ch. *et al.*, en el año 2013⁴³ realizaron la síntesis de nanoestructuras de CuO por medio de microemulsión, con características especiales, estaban interconectadas entre ellas y formando flores tridimensionalmente (3D), encontraron que la formación tiene lugar por agregación orientada en el crecimiento.

Utilizando la microemulsión Rashad, M. *et al.*, en el año 2015⁴⁴ sintetizaron nanocompuestos de CuO/CuFe₂O₄ y probaron sus propiedades magnéticas.

Zhang, W. *et al.*, en el año 2013⁴⁵ sintetizaron películas de nanoesferas de CuO en hojas de cobre por el método de reacción de oxidación por microemulsión, seguido de calentamiento. El material obtenido fue probado en baterías de ion litio y mostró excelentes propiedades electroquímicas que pueden atribuirse a la estructura, pero también al aumento de la conductividad eléctrica del electrodo.

1.3.4 Síntesis de compuestos por hidrotermal

Para incrementar el área superficial de las nanoestructuras de CuO, por medio de hidrotermal y controlando la temperatura, estudiaron el efecto de ésta sobre

la morfología, encontraron que el área superficial máxima se forma a los 251°C, además, resultó con una superficie de 179 m²/g y esto es debido a la estructura final con mayor disponibilidad de sitios de adsorción en la superficie, aclarando que lo anterior no se ha logrado con otros métodos (Gacia, P. 2014).⁴⁶

De la misma manera, se sintetizaron nanoestructuras de CuO por hidrotérmal sin necesidad de utilizar tensoactivos, estudiaron la relación de la concentración del reactivo, la temperatura hidrotérmica y el tiempo de crecimiento de la nanoestructura; sus resultados son similares a otras investigaciones; la nanoestructura de CuO es monoclinica única, sin embargo, la nanoestructura puede controlarse cambiando la concentración del reactivo con hidrotérmal y por lo tanto cambian las propiedades del material (Jiang, T. *et al.*, 2014)⁴⁷.

Continuando con las investigaciones para mejorar resultados en la síntesis por la vía hidrotérmal simple emplearon citrato trisódico. El área superficial de la nanoestructura es controlada y optimizada ajustando la concentración molar del citrato, además, determinaron que presentaba excelentes propiedades fotocatalíticas y confirmaron la estructura monoclinica de CuO con tamaño del cristalito 17 nm (Sonia, S. *et al.*, 2015)⁴⁸.

Zhang, H. *et al.*, en el año 2008⁴⁹ reportaron que el crecimiento, morfología y estructura de CuO, están relacionados con los parámetros de temperatura y pH; en este mismo sentido y utilizando la vía hidrotérmal Dar, M.A. *et al.*, en el año 2009⁵⁰, sintetizaron nanoestructuras de CuO, encontrando que la forma de los

cristales se puede controlar ajustando el pH en la reacción. Igualmente, Ipeksac, T. *et al.*, innovaron en el año 2014⁵¹ con la síntesis de nanotubos de pared múltiple de CuO con característica de alta pureza y cristalinidad por hidrotermal a 100 °C, seguido por un proceso de oxidación térmica a 400 °C, sin el uso de catalizadores o surfactantes.

Xuefang, Ch. *et al.*, en el año 2015⁵² prepararon un nuevo tipo de materiales compuestos de ZnO/CuO/GNS (compósito con grafeno) por síntesis hidrotermal. Lo anterior puede ser utilizado para sintetizar otras clases de híbridos basados en hojas de grafeno para aplicaciones tecnológicas, en comparación con las nanoflores ZnO/CuO, los compósitos ZnO/CuO/GNS tenían una capacidad específica más alta y mejor rendimiento eléctrico; el grafeno contribuyó con la mejora del contacto eléctrico, por lo tanto, incrementó el rendimiento electroquímico de las nanoflores de ZnO/CuO.

Zhao, J.G. *et al.*, en el año 2014⁵³ sintetizaron CuO en forma de microesferas huecas con el diámetro de aproximadamente varias decenas de nanómetros a través de un método hidrotérmico. Se encontró que la temperatura, tiempo de reacción y diferentes relaciones en volumen de etanol y agua destilada desempeñaron un papel importante en las morfologías de las microesferas huecas obtenidas de CuO.

Yao, K. *et al.*, desarrollaron en el año 2015⁵⁴ un estudio comparativo de síntesis de cristales de CuO utilizando celulosa como sustrato, por dos vías, uno con

hidrotermal asistido por microondas y el otro solo por el hidrotermal. La investigación radica en explorar diferentes métodos como principio para comprender el mecanismo de crecimiento de los cristales de CuO; resulta que, en ambos métodos, los cristales de CuO se forman con tamaño y forma diferente, por lo que recomiendan estudiar más el proceso de crecimiento y el mecanismo de formación de cristales.

1.3.5 Características del CuO

El óxido cúprico (CuO), es un óxido metálico de color gris negro y que se encuentra en la naturaleza contenido en el mineral tenorita, dentro de su estructura el átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrangular plana.⁵⁵

El CuO es un semiconductor tipo p con una banda de energía prohibida de 1.2 eV, además es la base de varios superconductores de alta temperatura y materiales de resistencia magnética. Las nanoestructuras de CuO, han sido ampliamente investigadas debido a sus aplicaciones prometedoras, como materiales en electrodos de las próximas generaciones de baterías recargables de ion-litio (LIB) debido a su alta capacidad teórica, seguridad y amigable con el medio ambiente. Las propiedades superhidrófobas de nanoestructuras CuO convierten a estos materiales en candidatos prometedores en la autolimpieza del efecto Lotus revestimientos (anti-bioensuciamiento).^{47,56}

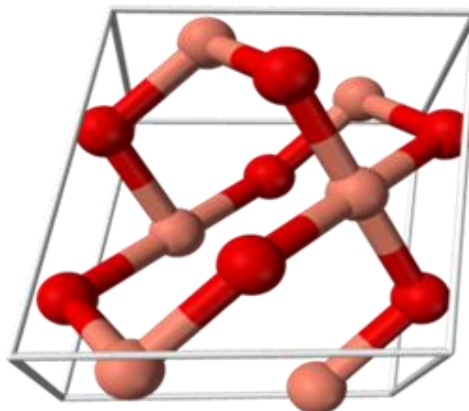


Figura 2. Celda unitaria de CuO, las esferas rojas representan al oxígeno y las esferas rosas al cobre.⁴⁷

TABLA I

Parámetros de la estructura del CuO.

Grupo espacial C 2/c (No. 15)	Volumen de la celda. 81.08 Å ³
Celda unitaria a (Å) = 4.6837	Contenido de la celda. 4 (CuO)
b (Å) = 3.4226	Peso Molecular 79.5 g/mol
c (Å) = 5.1288	Distancias:
β (°) = 99.54°	Cu - O = 1.96 Å
α (°) = 90°	O - O = 2.62 Å
γ (°) = 90°	Cu - Cu = 2.90 Å

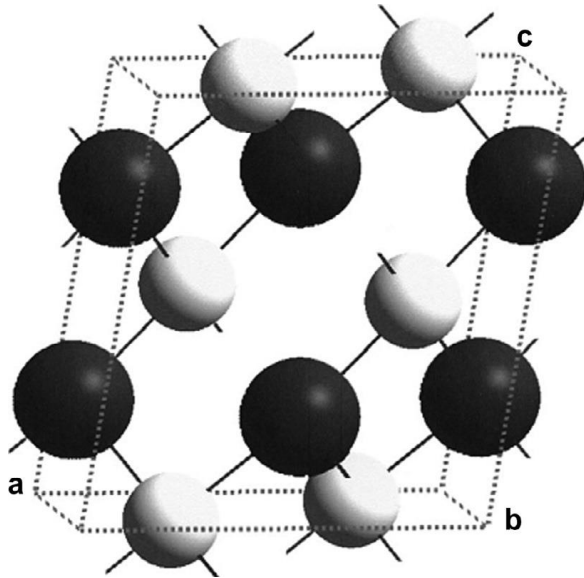


Figura 3. Las posiciones atómicas espaciales para Cu son $(1/4, 1/4, 0)$, $(3/4, 3/4, 0)$, $(1/4, 3/4, 1/2)$ y $(3/4, 1/4, 1/2)$ y para el oxígeno son $(0, y, 1/4)$, $(0, 1/2 + y, 1/4)$, $(0, y, 3/4)$, y $(1/2, 1/2, y, 3/4)$ con $y = 0.416 (2)$. Las esferas blancas representan los átomos de Cu y las esferas oscuras representan los átomos de O.⁵⁵

Se ha encontrado una diversidad de métodos de síntesis de CuO con el objetivo de mejorar las características electroquímicas como lo hecho por Zhang, Y. *et al*, en el año 2013⁵⁷ sintetizaron una arquitectura jerárquica y porosa consistente de capas de MnO₂ y nanoflor de CuO, lo prepararon a través de un tratamiento hidrotérmico en un solo paso sin ningún tensoactivo. De acuerdo con las pruebas electroquímicas del nanocompuesto MnO₂/CuO, se encontró que la estructura jerárquica se utiliza en gran medida por sus propiedades para la difusión del electrolito.

Kong, K. *et al.*, en el 2015⁵⁸ estudiaron el crecimiento de nanoestructuras CuO incrustado en la superficie de las fibras de carbón, se llevó a cabo por la vía hidrotérmica de dos pasos; es decir, la siembra y los tratamientos de crecimiento con precursores químicos controlados. La morfología de las nanoestructuras CuO van desde pétalos, como nanovarillas-cuboides y se obtuvieron mediante el control térmico de la temperatura de crecimiento en el proceso hidrotérmico.

La relación de O con Cu y la velocidad de reacción tienen una gran influencia en la formación de nanoestructuras de CuO como formas autoensambladas en los planos de cristal. Las variaciones morfológicas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis de área superficial de fisisorción de N₂. Estas características mejoraron la absorción de energía de impacto y propiedades mecánicas debido a que el área de superficie específica se incrementó, con mayor transferencia de carga y capacidad de carga.

Krishnamoorthy, K. *et al.*, en el año 2013⁵⁹ sintetizaron con éxito en el sustrato de Cu por cristalización *in situ* nanoestructuras de CuO con aplicaciones prometedoras para súper capacitores. Los resultados de EIS de las nanoestructuras CuO, revelaron una región de semicírculo en la región de alta frecuencia, seguida por una pequeña pendiente lineal en la región de baja frecuencia. El semicírculo en la región de alta frecuencia corresponde a la resistencia de la transferencia de carga (R_{ct}) causada por las reacciones farádicas y la capacitancia de doble capa. La pendiente corresponde a la resistencia de Warburg (Z_w), que es resultado de la frecuencia dependiente de

la difusión de iones o el transporte del electrolito hacia la superficie del electrodo. Las nanoestructuras de CuO poseen una mayor resistencia a la transferencia de carga ($R_{ct} = 80 \text{ V}$). En conjunto, los análisis de CV y EIS demostraron que las nanoestructuras de CuO poseen características pseudocapacitivas.

1.4 ANÁLISIS CRÍTICO

Como es un hecho generalmente reconocido, el material de los electrodos juega un papel muy importante en la eficiencia de las CCM's; de igual manera los microorganismos involucrados en el proceso, pues son los responsables de catalizar las reacciones de oxidación de la materia orgánica y producir los electrones que serán transferidos al ánodo. En la cámara anódica de condiciones anaerobias se deben proporcionar las condiciones esenciales para que las bacterias actúen como biocatalizador.

Por lo descrito anteriormente, se han desarrollado distintos materiales como potenciales electrodos en CCM's, basados principalmente en materiales carbonáceos como: nanofibras de grafito, tela de carbón, varillas de grafito, papel carbón y carbón vítreo reticulado, además, estos materiales basados en carbón han sido modificados utilizando diferentes técnicas de nanoingeniería.

Todos los esfuerzos en cuanto al desarrollo de nuevos electrodos se han realizado con la intención de obtener materiales con buena conductividad eléctrica, baja resistencia a la transferencia de carga, una fuerte biocompatibilidad, alta estabilidad química sin que se lleven a cabo procesos de corrosión, mayor área superficial y apropiada resistencia mecánica.

Así mismo, las recientes investigaciones siguen la línea de síntesis de nanofibras en conjunto o decoradas con nanoestructuras, en este sentido se han estado

utilizando el carbón y óxidos de metales, se han sintetizado por diferentes métodos, el CuO/C ya ha sido probado en otros dispositivos y tiene buena conductividad eléctrica, además con los métodos de síntesis propuestos se obtendrán las características físicas necesarias para ser usados como ánodo en CCM.

Se ha reportado, que con la técnica de electrospinning el entretejido de las fibras favorecerá la adhesión de biopelículas de microorganismos y el área superficial del material se incrementará, con microemulsión se obtendrán nanoestructuras y estructuras 3D lo que favorecerá el incremento en el área superficial, con hidrotérmal, permite controlar el crecimiento de los cristales, ultrasonido para homogenizar el decorado; por lo que proponemos utilizar NFC decoradas con nanoestructuras de CuO, que pueden llegar a ser sintetizadas utilizando electrospinning, microemulsión, ultrasonido e hidrotérmal, siempre y cuando se utilicen los parámetros adecuados para encontrar el compuesto útil para ser empleado como material anódico en una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico.

1.5 HIPÓTESIS

Las redes compuestas por NFC decoradas con nanoestructuras de CuO, obtenidas por electrospinning, microemulsión e hidrotérmica, tendrán las características necesarias para ser aplicadas como material anódico en una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico.

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar las redes compuestas por NFC/CuO obtenidas por electrospinning, microemulsión e hidrotérmica y evaluar su desempeño como ánodo en una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico.

1.6.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar nanofibras precursoras de carbón por electrospinning.
2. Sintetizar nanoestructuras de CuO por microemulsión.

3. Decorar las NFC con las nanoestructuras de CuO por diferentes métodos.
4. Caracterizar morfológicamente el material obtenido por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
5. Caracterizar química y cristalográficamente el material obtenido por, difracción de rayos X en polvos (DRX), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS), espectroscopía Raman y espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).
6. Caracterizar eléctricamente el material obtenido mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica (CV)
7. Diseñar y ensamblar una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico.
8. Evaluar el material obtenido como ánodo en la celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico.

CAPÍTULO II

2 MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los materiales utilizados en este proyecto además, la descripción y fundamento de los equipos para la caracterización de los materiales obtenidos.

2.1 Ubicación del desarrollo del proyecto

El presente proyecto se llevó a cabo en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), la mayor parte experimental fue en el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL.

Se describen los reactivos utilizados, así como los procedimientos experimentales realizados en este proyecto de investigación, además se incluye el marco teórico y las condiciones experimentales en cada etapa.

2.1.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para desarrollar este proyecto son de grado reactivo.

- Poliacrilonitrilo MWavg 150,000 (PAN) (Sigma-Aldrich) $(C_3H_3N)_n$
- N,N-Dimethylformamide (DFM)(Sigma-Aldrich) $HCON(CH_3)_2$
- Copper (II) 2-ethylhexanoate (Sigma-Aldrich)
 $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Cu$
- Octano-iso 99.5 % 2,2,4-Trimethylpentne(Sigma-Aldrich)
 $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$
- Synperonic 91/5 (HPLC Croda) Saturado de alcohol C9/C11
- Hidróxido de sodio NaOH (Sigma-Aldrich)
- Acetato de sodio (Trihidratado) CH_3COONa (CTR Scientific)
- Alcohol isopropílico $CH_3CHOHCH_3$ (CTR Scientific)
- Sulfato de potasio K_2SO_4 (CTR Scientific)
- Carbón black acetylene 99.9 +% (Alfa Aesar)
- Politetrafluoroetileno (Teflón) $CF_2=CF_2$ (Sigma-Aldrich)
- Tetrafluoroetileno (Nafión) $C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$ (Sigma-Aldrich)
- Dimetilamino Acetona $CH_3COCH_2N(CH_3)_2$ (Sigma-Aldrich)
- Etanol CH_3CH_2OH (Sigma-Aldrich)
- p-toluenesulfonamida (Sigma-Aldrich)

2.1.2 Disposición final de residuos.

La disposición final de residuos se realizó conforme al procedimiento descrito en el sistema de Gestión de Calidad de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Los residuos se dispusieron de la siguiente manera:

Colector A: Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas

Colector B: Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.

Colector C: Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados.

Colector D: Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados.

Colector E Orgánico: Muy tóxico, cancerígeno, orgánico.

Colector E Inorgánico: Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico.

Colector F: Reciclo de sales de metales preciosos.

Colector G: Combinaciones orgánicas sólidas.

Colector H: Oxidantes.

Colector de residuos de cianuro.

Colector de colorantes y lugol.

Vidrio impregnado con sustancias peligrosas: Contenedores o frascos vacíos de vidrio que contuvieron reactivos o residuos peligrosos.

2.2 Método de síntesis

2.2.1 Electrospinning

El electrospinning es utilizado para obtener fibras a partir de soluciones poliméricas a nivel nanométrico, mediante la aplicación de un alto campo eléctrico, éste debe ser lo suficientemente intenso para superar las fuerzas de tensión superficial de una solución de polímero, haciendo que a diferentes voltajes aplicados se obtengan chorros finos de polímero que son expulsados desde un capilar por medio de estiramiento coaxial de una solución viscoelástica hasta una placa colectora.

Para el inicio del proceso, el polímero debe estar diluido en el o los disolventes que permitan una dilución completa del mismo (lo anterior, para evitar taponamiento del capilar durante el proceso). El proceso de electrospinning se compone en primer lugar del equipo que bombea la solución a través de la jeringa

y la fuente de poder ajustando entre 5 y 50 kV en función de la constante dieléctrica del disolvente y la viscosidad de la solución. La carga del potencial eléctrico en la solución hace que la gota se alargue para crear una forma cónica conocida como cono de Taylor. La fuerza del campo eléctrico supera las fuerzas de cohesión de la solución, en la mayoría de los casos dominada por la tensión superficial, es así como un chorro de solución de polímero inicia un viaje desde la punta del capilar hasta la placa colectora; en su viaje, el chorro de la solución polimérica es alargado debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo chorro, mientras tanto, el disolvente se evapora, las fibras se solidifican y debido a la atracción de cargas opuestas, finalmente las fibras se depositan en la placa colectora.

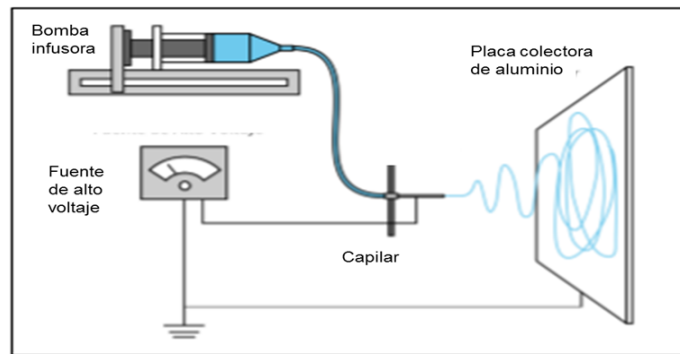


Figura 4. Esquema de los componentes del equipo electrospinning.⁵³

Este proceso permite obtener fibras que poseen distintos diámetros que van desde las micras hasta escalas nanométricas con esta técnica el material desarrolla características especiales como una alta área superficial con respecto al volumen, flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados y

rendimiento mecánico superior en comparación con otras formas ya conocidas del material. La distancia entre la punta del capilar y la placa colectora tiene efecto en la morfología de las fibras, al trabajar con distancias muy grandes las fibras electrohiladas podrían romperse debido a su propio peso, especialmente si las fibras son de diámetro pequeño, una mínima distancia es requerida para dar a las fibras el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar la placa colectora, con mayores distancias la solución tendrá mayor tiempo de vuelo lo que promoverá un mayor estiramiento de las fibras antes de depositarse en la placa colectora; la humedad relativa del ambiente afecta la velocidad de evaporación del disolvente contenido en las fibras, por su parte, la temperatura puede incrementar la evaporación y ocasionar una reducción en la viscosidad de la solución.^{60,61,62}

2.2.1.1 Condiciones experimentales

Equipo de electrohilado:

El equipo utilizado en el desarrollo de este trabajo se muestra en la figura 5 y está compuesto por:

- Fuente de poder de alto voltaje ESP 100-20W/DAM, Gamma High Voltage Research Inc., con rango de voltaje de 0 – 100 KV, corriente máxima de 200 μ A y 20 W.
- Bomba de infusión para jeringa KDS100, KD Scientific, con un rango de velocidad de flujo entre 0.001 μ l/h y 2120 ml/h.

- Spinneret compuesto de jeringa de inyección de plástico desechable con capacidad de 5 cc y aguja hipodérmica de acero inoxidable de 30 G, Terumo Medical Corporation.
- Placa colectora de aluminio.
- Caja de acrílico para aislar el sistema.

Disolución precursora.

Para obtención del material de interés se partió de una solución precursora, los materiales y reactivos fueron utilizados sin purificación previa. Esta solución precursora se obtuvo mediante la disolución de poliacrilonitrilo (PAN) en N,N-dimetilformamida (DMF) al 8%, (mezclando 0.8 g de PAN en 10 mL de DMF) posteriormente se colocó en agitación en ultrasonido por 18 h (Branson, Modelo 1510-MT).

Proceso de electrohilado.

Para el proceso de hilado, la mezcla se cargó en una jeringa plástica equipada con una punta de acero inoxidable de calibre 30G, ésta última se conectó a la terminal negativa de la fuente de poder como contraelectrodo y colector de las fibras se utilizó una placa de aluminio, ambos electrodos se mantuvieron a una distancia de 24 cm y se le aplicó una diferencia de potencial de 21 KV. La rapidez de alimentación de la solución precursora se ajustó a un flujo de 0.5 mL/h.

Una vez obtenidas las nanofibras, se separaron de la placa colectora de aluminio y se colocaron en un refractario para calcinarlas en un horno tubular (Marca MT1 Modelo GSL-1100 X-5) utilizando las siguientes rampas de calentamiento: Primero se calentó desde la temperatura ambiente hasta los 280 °C a una velocidad de 3 °C/min en atmósfera de aire extraseco y se mantuvo por 1 h, posteriormente se continuó el calentamiento a una velocidad de 4.5 °C/min en atmósfera de N₂ hasta los 1000 °C por 1 h.

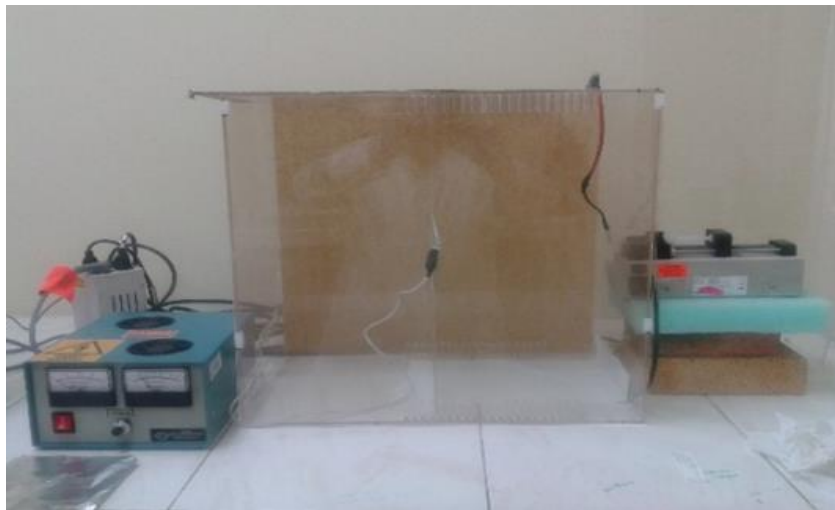


Figura 5. Equipo de electrospinning utilizado para este proyecto.

2.2.2 Microemulsión

La microemulsión es una dispersión coloidal transparente (en cuanto a los límites en el tamaño de las partículas coloidales, se puede aceptar un rango entre 0.001

a 1 μm), termodinámicamente estable, en el cual dos líquidos inmiscibles de distinta polaridad (comúnmente agua y aceite) coexisten en una fase debido a una monocapa interfacial de moléculas de surfactantes con propiedades hidrofílicas-lipofílicas balanceadas.

Los sistemas coloidales como las microemulsiones ofrecen buena factibilidad para la síntesis de nanopartículas metálicas con una morfología predefinida, tamaño y forma, usando surfactantes, ligandos orgánicos o polímeros, los cuales pueden estabilizar las nanopartículas durante la síntesis, previniendo la aglomeración.

Los coloides liofílicos son moléculas poliméricas o macromoléculas de uno u otro tipo, de forma que la solución está compuesta por una dispersión de moléculas únicas y se les denomina coloides hidrofílicos, cuando el medio dispersante es agua, la estabilidad del coloide liofílico está dada por las fuertes interacciones favorables solvente-soluto.

Los coloides liofóbicos son sustancias de alta insolubilidad en el medio dispersante, estos suelen ser agregados de pequeñas moléculas y se les denomina coloides hidrofóbicos cuando el medio dispersante es agua.

Dependiendo de la relación de aceite agua y de la naturaleza del surfactante, las microemulsiones pueden existir como:

- Microemulsiones aceite en agua (O/W): consisten en partículas de aceite de tamaño nanométrico, estabilizadas por una monocapa de surfactante, dispersadas en agua.
- Microemulsiones agua en aceite (W/O): consisten en partículas de agua de tamaño nanométrico, estabilizadas por una monocapa de surfactante, dispersadas en aceite.
- Microemulsiones bicontinuas: consiste en dominios continuos de agua y aceite.

La principal función del surfactante es disminuir la tensión interfacial, la máxima solubilización del sistema se logra a temperaturas intermedias, donde las propiedades hidrofílicas y lipofílicas están en equilibrio.

La microemulsión que se crea conforme a la temperatura es (TIF significa temperatura de inversión de fases):

- Si $T < TIF$, se forma una microemulsión aceite en agua (O/W).
- Si $T > TIF$, se forma una microemulsión agua en aceite (W/O).
- Si $T = TIF$, se forma una microemulsión bicontinua

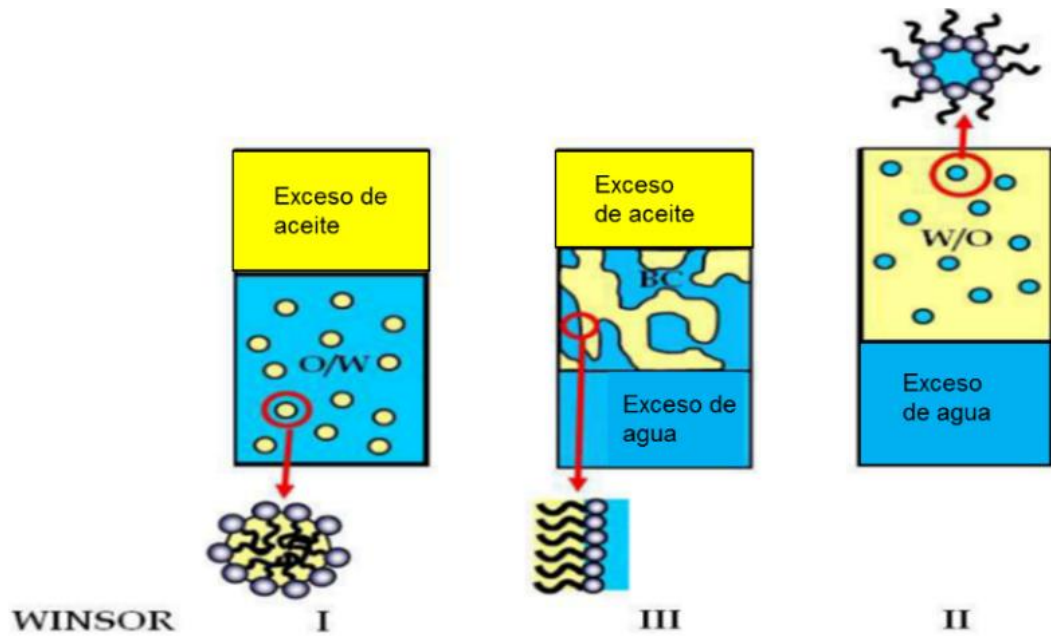


Figura 6. Tipos de microemulsión de acuerdo a su fase continua. El tipo I corresponde a microemulsión aceite en agua, tipo II es una microemulsión agua en aceite y el tipo III es la microemulsión bicontinua.⁶³

La estrategia de la síntesis de nanopartículas consiste en mezclar dos microemulsiones, una que contenga el precursor metálico y otra el agente precipitante, al mezclarlas, el intercambio de reactantes entre las micelas tiene lugar durante la colisión de las gotas resultado del movimiento Browniano, de las fuerzas de atracción de Van der Waals y las fuerzas elásticas y de repulsión osmótica entre las micelas, con lo cual forman precipitados de tamaño nanométrico.

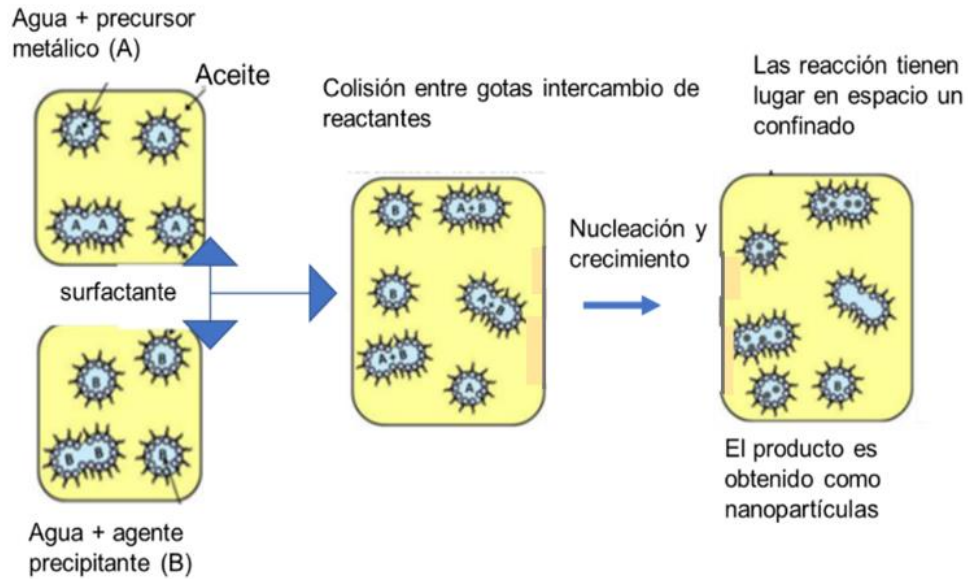


Figura 7. Proceso de síntesis de nanopartículas en microemulsión agua en aceite. Se mezcla una microemulsión que contiene el precursor con otra que tiene el agente precipitante, las gotas colisionan intercambiando reactivos, con lo cual se obtienen nanopartículas.⁶²

La síntesis de nanopartículas en una microemulsión aceite en agua, en la cual se encuentra el precursor organometálico en la fase de aceite y después se añade el agente precipitante, se da la nucleación y crecimiento para generar nanopartículas.^{63 - 68}

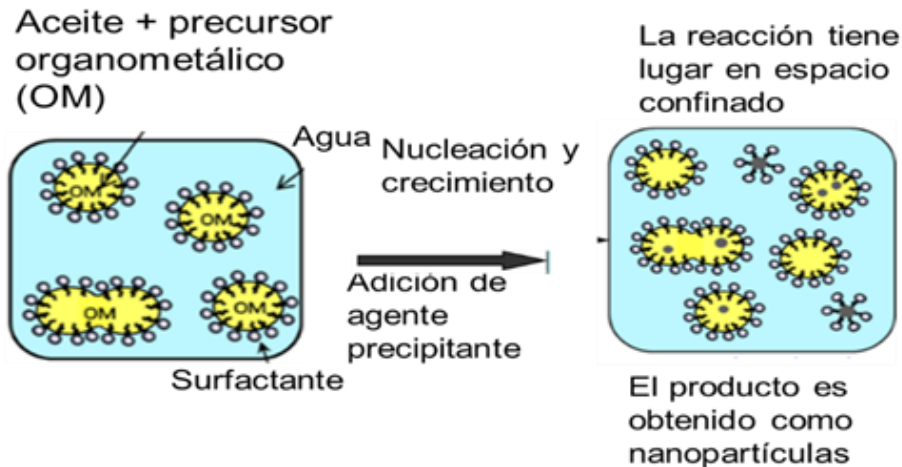


Figura 8. Este tipo de microemulsión aceite en agua presenta ventajas desde el punto de vista ambiental, ya que la fase de mayor proporción es agua y no un solvente orgánico.⁶³

Una gran cantidad de nanomateriales, entre éstos el CuO, se sintetizaron por microemulsiones de aceite en agua y micelas invertidas, el crecimiento de partículas depende de los tipos de cambio intermicelar y el tamaño de partícula resultante depende del tipo de solvente, tipo de surfactante/co-surfactante, concentración de los reactivos, aditivos iónicos.^{67,68}

2.2.2.1 Condiciones experimentales

Método I.

Se preparó una solución con proporción en peso de 64.5:21.5:14 de agua, Synperonic 91/5 y el precursor 2-etilhexanoato de cobre(II) previamente

dispersado en isooctano. La solución se agitó por 15 min en ultrasonido (Bransonic, Modelo 1510-MT) hasta que el precursor estuviera disuelto. Posteriormente, se colocó en agitación magnética constante a una temperatura de 30 °C (Thermo Cientific Cimarec), la solución se tornó transparente (20 a 40 min), se agregó el agente precipitante (NaOH al 10%) hasta llevar a pH 11 y se agitó magnéticamente por 24 h a 30 °C (Thermo Cientific Cimarec). El precipitado formado se separó por centrifugación (LWS – combo – V24), se lavó con alcohol isopropílico y con agua destilada. Finalmente, el producto se secó en un horno de vacío a 70 °C por 3 h (Shelb Lab modelo 1410). Posteriormente, a la muestra se le agregó 2 mL de agua destilada, se colocó en baño ultrasónico por 30 min (Bransonic, Modelo 1510-MT), se agregó las NFC y se colocó en el Shaker a una temperatura de 28 °C, a 125 rpm por 24 h (Labcompanion Modelo IL – 11). Luego la muestra se colocó en un reactor de vidrio para hidrotermal y se agregó 98 mL de agua destilada, después se calentó en un horno por 12 h a 100 °C (Quincy Lab. Inc. 20 GC). Se decantó el líquido y la parte sólida se lavó con alcohol isopropílico y agua destilada. Finalmente, el producto se secó en un horno a 70 °C por 3 h (Shelb Lab modelo 1410) y se caracterizó.

Método II.

La muestra obtenida de la microemulsión, sin tratamiento de secado, se le agregó 2 mL de agua destilada, se colocó en baño ultrasónico por 30 min (Bransonic, Modelo 1510-MT), posteriormente se agregaron las NFC y se colocó en el Shaker a una temperatura de 28 °C, a 125 rpm por 24 h (Labcompanion Modelo IL – 11).

La muestra se colocó en un reactor de vidrio para hidrotermal y se agregó 98 mL de agua destilada, después se calentó en un horno por 12 h a 100 °C (Quincy Lab. Inc. 20 GC). Se decantó el líquido y la parte sólida se lavó con alcohol isopropílico y agua destilada. Finalmente, el producto se secó en un horno a 70°C por 3 h (Shelb Lab modelo 1410) y se caracterizó.

.

Método III.

La muestra obtenida de la microemulsión, sin tratamiento de secado, se le agregó 2 mL de agua destilada y NFC, se colocó en baño ultrasónico por 1 h (Branson, Modelo 1510-MT), posteriormente se decantó el líquido y la parte sólida se lavó con alcohol isopropílico y agua destilada, finalmente, el producto se secó en un horno a 70°C por 3 h (Shelb Lab modelo 1410) y se caracterizó.

2.2.3 Hidrotermal

El término hidrotermal es de origen puramente geológico. El principio es que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión por encima de la atmosférica.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo es

lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones específicas o adicionar especies “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno.

En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria de 10^{-6} Kpa en lugar de 10^{-14} Kpa, lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuerte, capaz por tanto de interacción ácido-base mucho más agresivo. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitrato, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis.

Una de las razones por las que el hidrotermal ha ganado notable interés, es porque es posible preparar materiales nanoestructurados a bajas temperaturas con aplicaciones diversas, lo que permite el crecimiento de cristales de buena calidad, manteniendo buen control sobre su composición.⁶⁹

2.2.3.1 Condiciones experimentales

La muestra se colocó en un reactor de vidrio para hidrotérmico y se agregó 98 mL de agua destilada, después se calentó en un horno por 12 h a 100 °C (Quincy Lab. Inc. 20 GC). Se decantó el líquido y la parte sólida se lavó con alcohol isopropílico y agua destilada. Finalmente, el producto se secó en un horno a 70°C por 3 h (Shelb Lab modelo 1410) y se caracterizó.

2.2.4 Ultrasonido

La sonicación es el acto de aplicación de la energía del sonido (generalmente ultrasonidos), para dispersar las partículas de una muestra, con diversos fines científicos o industriales.

El principio es aplicar una corriente eléctrica la cual transmite su energía a un sistema mecánico (baño ultrasónico) material piezoeléctrico que la convertirá en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Estos ultrasonidos generan, a su vez, vibraciones en el material objetivo. Si contiene líquidos, se generarán millones de burbujas microscópicas, las cuales sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso que pueden transmitir su energía a otros materiales a este fenómeno se le denomina cavitación.

En el laboratorio, se aplica normalmente utilizando un baño, coloquialmente conocido como sonicador (baño de ultrasonidos). La sonicación se puede utilizar

para acelerar la disolución de sólidos, al romper las interacciones intermoleculares, es especialmente útil cuando no es posible mezclar la muestra, también se puede utilizar para proporcionar la energía para que ciertas reacciones químicas puedan continuar. La sonicación se utiliza de modo habitual en nanotecnología para dispersar uniformemente las nanopartículas en los líquidos. La sonicación también se puede utilizar para iniciar procesos de cristalización e incluso para controlar cristalizaciones polimórficas. Se utiliza para intervenir en las precipitaciones anti-disolvente (cristalización), para ayudar en procesos de mezcla y para aislar pequeños cristales.⁷⁰

2.2.4.1 Condiciones experimentales

La muestra obtenida de la microemulsión, sin tratamiento de secado, se le agregó 2 mL de agua destilada y NFC, se colocó en baño ultrasónico por 1 h (Branson, Modelo 1510-MT), posteriormente se decantó el líquido y la parte sólida se lavó con alcohol isopropílico y agua destilada, finalmente, el producto se secó en un horno a 70 °C por 3 h (Shelb Lab modelo 1410) y se caracterizó.

2.3 Métodos de caracterización.

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones para la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos de la superficie de la muestra a analizar. El equipo tiene un filamento de tungsteno, cuando se aplica un alto voltaje, la temperatura del filamento aumenta hasta 2,420 °C y los electrones son emitidos desde un extremo y acelerados a 60 - 100 keV. Los electrones emitidos se concentran con una lente condensadora y se enfocan en la muestra por un lente objetivo, cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas: electrones retrodispersados, electrones secundarios, además de radiación X y otras partículas menos significativas. Se analizan estas partículas con diversos tipos de detectores, los cuales nos proporcionan imágenes tridimensionales con los que nos permiten examinar las características superficiales de la misma, proporcionando información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Las señales más utilizadas para la formación de imágenes son las provenientes de electrones secundarios y los electrones retrodispersados los cuales nos da información sobre la distribución elemental dentro de la muestra.^{71,72}

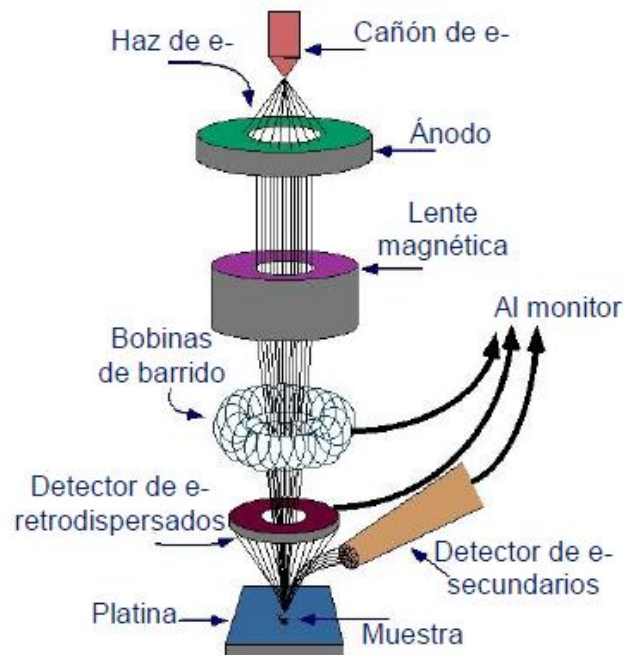


Figura 9. Componentes de un Microscopio electrónico de barrido.⁷³

2.3.1.1- Condiciones experimentales

La caracterización morfológica de las nanofibras antes y después de ser calcinadas,

así como las muestras de CuO se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando el equipo SEM Vega 3SBH Marca TESCAN equipado con una fuente termoiónica de emisión de electrones; operado a 15 keV y dos detectores, uno para electrones secundarios y otro para electrones retrodispersados. La distribución de tamaño del material obtenido se analizó mediante el software ImageJ.

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza para la observación y caracterización estructural de materiales orgánicos e inorgánicos a escalas nanométricas.

En este tipo de microscopio, se han alcanzado valores de resolución de hasta 0.07 nm.

La energía que irradia la muestra debe estar entre el rango de 100 a 300 eV. Una parte de esos electrones son transmitidos, otros dispersados y otros difractados, todas estas señales se pueden utilizar para obtener características propias de la muestra. Las señales que traspasan las muestras son las que se utilizan para la microscopía electrónica de transmisión (figura 10), para que suceda esto, se requiere que la muestra tenga un espesor menor a 200 nm aproximadamente.

Cuando el comportamiento del electrón es ondulatorio, se observan variaciones en la amplitud como en la fase onda al atravesar la muestra dando lugar al contraste de la imagen, es decir, diferencia en intensidad entre dos zonas adyacentes.

A partir de un patrón SAED es posible obtener imágenes de dos maneras diferentes: utilizando el haz transmitido y el haz difractado. Estas dos maneras de imágenes son operaciones básicas en el TEM y se les nombran imágenes de

campo claro o brillante (Bright field) e imágenes de campo oscuro (Dark field) respectivamente. Las imágenes de campo claro o campo oscuro se obtienen en el modo de contraste de amplitud, lo anterior se da seleccionando mediante aperturas del haz directo o los haces dispersados respectivamente. El contraste debido a la masa de la muestra se produce por la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra dependiendo del número atómico y grosor de la muestra, lo anterior es muy importante para muestras no cristalinas. El contraste debido a la difracción de los electrones se produce por la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma, es importante para muestras cristalinas.^{74 – 76}

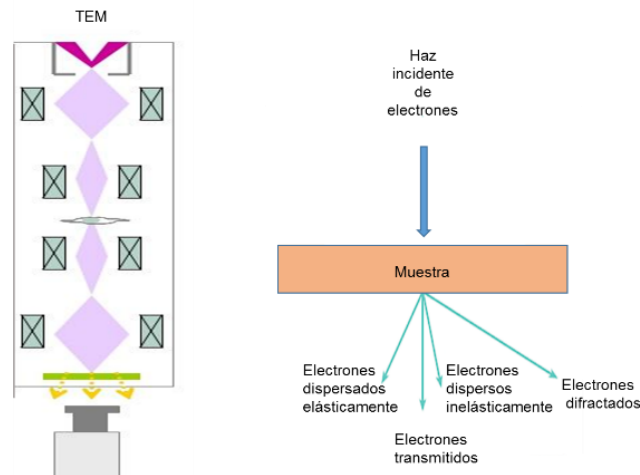


Figura 10. Microscopio electrónico de transmisión (TEM). La muestra debe ser lo suficientemente fina para que una parte de los electrones la atraviese.

2.3.2.1 Condiciones experimentales.

Los estudios sobre la morfología y estructura de los materiales se realizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo en modo STEM (JEOL JEM-2200FS, JEOL Ltd., Tokio, Japón) con una resolución de 0.19 nm en modo TEM y resolución de 0.1 nm en modo STEM, operado con un voltaje de aceleración de 200 kV, con corrección de aberración esférica en modo STEM. La preparación de la rejilla TEM se llevó a cabo mezclando una pequeña cantidad de polvo con isopropanol (2 mL) seguido de tratamiento con ultrasonido, y depositando una gota de esta dispersión en una rejilla de cobre / carbón.

2.3.3 Difracción de rayos X en polvos (DRX)

El físico alemán Röntgen descubrió en el año 1895 los rayos X y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento, posteriormente en el año 1912, se estableció que la difracción de rayos X se presenta en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de éstos.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda mucho más corta que la luz, los rayos X que se utilizan en difracción, tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å (La unidad de medida es el Angstrom (Å), igual a 10^{-10} m).

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente, los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tanto compuestos orgánicos como inorgánicos.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

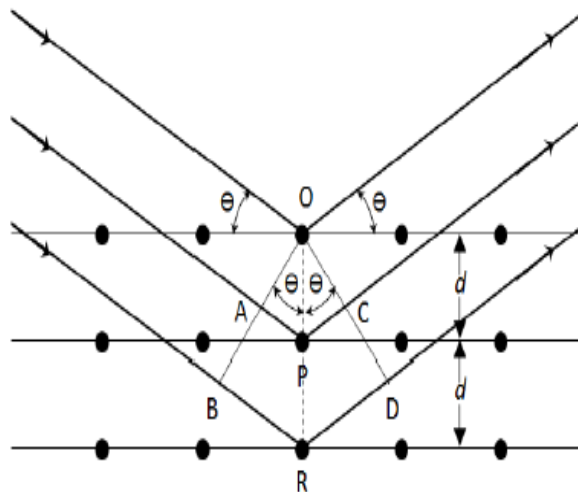


Figura 11. Dispersión de rayos X.⁷²

Los rayos dispersados estarán completamente en fase, si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitud de onda: $n\lambda = 2d \sin\theta$. Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin \theta$ menor o igual que 1.

La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está determinada por la expresión de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan los átomos, puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fases definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.⁷⁷⁻⁷⁹

2.3.3.1 Condiciones experimentales

Para la caracterización cristalográfica de las NFC, las nanoestructuras de CuO y NFC/CuO de los métodos I, II y III obtenidas, las muestras por separado se trituraron en un mortero de ágata y se analizaron mediante difracción de rayos X

en polvos. Para esto se utilizó un difractómetro Bruker D2 Phaser con radiación $K_{\alpha 1}$ de Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se analizaron en un rango de ángulos de 2θ entre 5° y 90° en pasos de 0.05° con tiempos de 0.5 s. y con el software DIFFRACT.EVA versión 3.0.

2.3.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS)

El análisis EDXS se fundamenta en que un haz de electrones con una determinada energía choca contra un objeto o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta; este procedimiento estándar identifica y cuantifica la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos.

El electrón que incide la muestra no pierde velocidad y presenta una desviación de 90° es conocida como dispersión elástica (electrones secundarios).

La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial y pérdida de energía. Si la desviación es mayor de 90° , el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró (electrones retrodispersados).

El electrón interactúa con los electrones de los orbitales internos de los átomos de la muestra y algunos salen expulsados. Unos picosegundos después

electrones de orbitales de mayor energía ocupa este lugar disponible para volver al equilibrio, emitiendo un fotón de rayos X, como se muestra en la figura 12.

Lo anterior da origen a la EDXS, ya que estos rayos X emitidos están relacionados con el peso atómico del material, lo que permite hacer una caracterización elemental de la muestra.^{80,81}

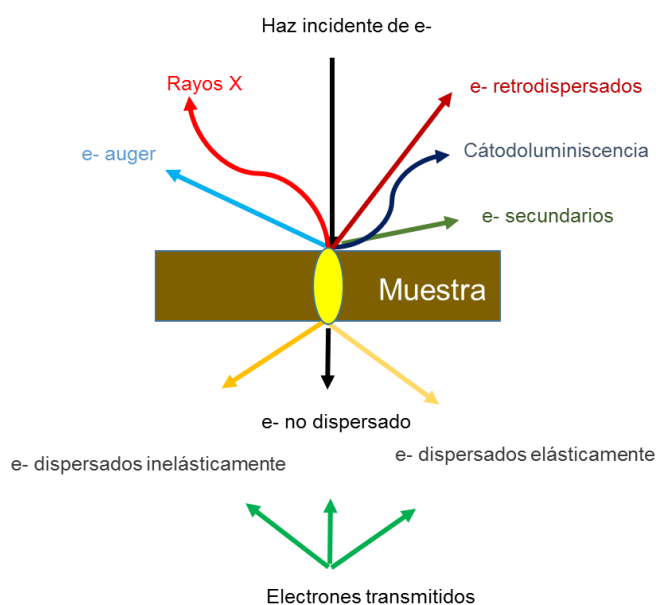


Figura 12. Representación del comportamiento de los electrones en microscopía.⁸²

2.3.4.1 Condiciones experimentales

Para la caracterización química del material se utilizó un detector de espectroscopía de energía dispersivas de rayos X (EDXS), Pegasus marca

EDAX acoplado al SEM Vega 3SBH TESCAN operado a 20 keV, esto proporcionó información cualitativa y semicuantitativa de la composición del material mediante el uso del software Teem.

2.3.5 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción, también conocido como ICP-AES (espectrometría de emisión atómica), se utiliza para analizar simultáneamente muchos elementos y en niveles tan bajos como 1-10 partes por mil millones o ppb.

Desde sus inicios, ha demostrado un alto grado de versatilidad debido principalmente, a la gran sensibilidad y capacidad de análisis multielemental. La técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se fundamenta en la radiación emitida, cuando un átomo o ion excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental, la cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del metal correspondiente. El primer paso, por tanto, es la atomización de la muestra, para excitar los átomos se utiliza plasma de argón, constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. Para determinar la concentración, esencialmente, se necesita un nebulizador para conseguir un aerosol de partículas y un atomizador que mediante calentamiento (plasma o llama) produce átomos o iones

independientes. Así, basta con un sistema de excitación térmico (la propia fuente de atomización) y un detector. Para determinar la concentración de los metales se realizan en primer lugar las curvas de calibración correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración comprendido entre 0 y 10 mg/L. Para cada metal se realizan cuatro puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de 1000 mg/L en medio de ácido nítrico.

Antes de realizar el análisis, la muestra se somete a un tratamiento de digestión donde se encuentran los metales para favorecer la disolución de todos los componentes de las muestras sólidas..^{83,84}

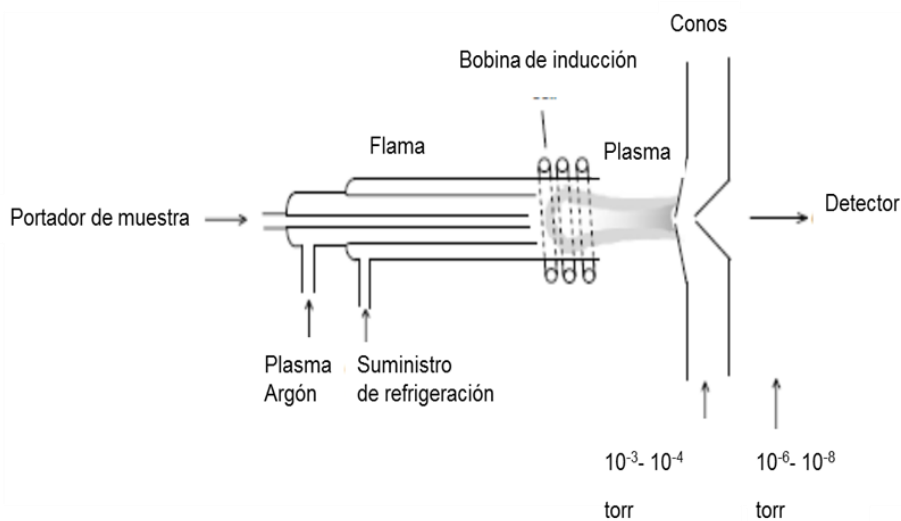


Figura 13. Espectroscopio de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

2.3.5.1 Condiciones experimentales.

La muestra de NFC/CuO se preparó y se colocó en un portamuestra sobre una placa caliente para la caracterización química se determinó su composición mediante Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) (serie Thermo Scientific iCAP 6500, Waltham, MA, EE. UU.).

2.3.6 Voltamperometría

Los métodos de barrido potencial son los más utilizados a nivel mundial para el estudio de los procesos electroquímicos en electrodos, estos consisten en la aplicación de un potencial variable con el tiempo al electrodo del trabajo, lo cual provoca diferentes procesos electroquímicos: la oxidación o reducción de especies electroactivas de la solución, la adsorción de especies dependiendo del potencial aplicado y la generación de corriente capacitiva debido a la generación de una doble capa electroquímica.

El principal uso de las técnicas de barrido de potencial es determinar mecanismos de reacción electroquímicos, lo cual permite identificar especies presentes en solución y con esto, determinar de velocidades de reacción semi cuantitativas

2.3.6.1 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

En la voltamperometría lineal se aplica un potencial al electrodo de trabajo en

una sola dirección de barrido, deteniendo el análisis en un valor determinado de potencial, siendo la dirección de barrido positiva o negativa y, en principio, la velocidad de barrido puede ser cualquier valor.

2.3.6.2 Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica preferentemente para la investigación de la cinética de los procesos electroquímicos, es utilizada para determinar las sustancias electroactivas, el comportamiento redox de las especies involucradas, los mecanismos de reacción, así como los parámetros termodinámicos de diferentes muestras, por lo anterior se le puede considerar como el equivalente electroquímico de la espectroscopía.

Esta técnica consiste en aplicar un barrido potencial, generalmente lineal en una dirección y posteriormente invertirlo, de una manera cíclica a un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante, las velocidades de barrido varían desde 0.04 Vs^{-1} – 4000 Vs^{-1} .

La señal barre el potencial del electrodo de trabajo en forma cíclica, es decir, de ida y vuelta entre los valores asignados. Esta técnica muestra las formas de las ondas anódicas (reacción de oxidación) y catódicas (reacción de reducción), el control por difusión al electrodo e identifica la detección de cualquier especie electroactiva generada en el barrido directo siempre que ésta sea estable y/o no sufra reacción química con componentes del medio.

Para obtener los voltamperogramas, se aplica la velocidad de barrido de potencial adecuada que depende de la velocidad de los procesos de transferencia electrónica implicados; de esta manera se obtienen diferentes curvas $i - E$ correspondientes al programa de potencial aplicado a diferentes velocidades de barrido y de entre ellos se elige el mejor.

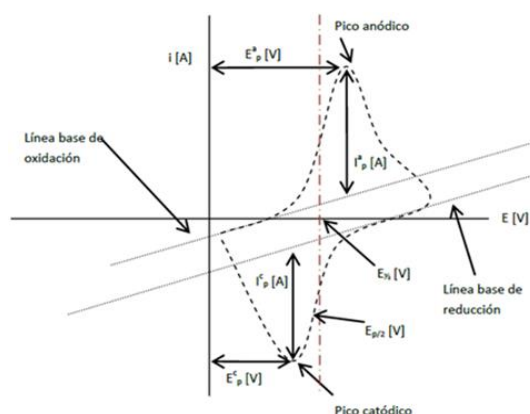


Figura 14. Voltamperograma cíclico y sus principales componentes.

En la figura 14, se puede determinar el potencial de pico anódico y catódico (E_p^a y E_p^c), también las corrientes de pico anódica y catódica (I_p^a y I_p^c), los cuales aportan información de las especies que componen el sistema de estudio.

Es conveniente señalar que la irreversibilidad electroquímica también influye en la magnitud de la relación entre las corrientes de los picos. Así, mientras mayor es la irreversibilidad en un par redox, más pequeña será I_p en la dirección inversa. Lo típico y ventajoso de la voltamperometría cíclica es su capacidad para generar una especie durante el barrido en una dirección e investigar su destino en barridos subsiguientes.^{85,86}

2.3.6.3 Condiciones experimentales

Para realizar las mediciones con las NFC/CuO, se hizo un electrodo de trabajo y se usaron plantillas de malla de acero inoxidable, posteriormente se lavó con acetona por 10 min y se colocó en ultrasonido (BranSonic 1510R-MY) por 15 min, se secó en una estufa (Precision 51221131) a 100 °C por 10 min. Después de esto, se pesó las NFC y NFC/CuO (se preparó con 85% de (NFC o NFC/CuO), 10% carbón black, 5% de teflón y se colocó dentro de la malla de acero inoxidable.

La configuración de la celda consistió en un sistema de 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo fue NFC/CuO (1 cm por 1 cm) se colocó sobre una malla de acero inoxidable, el electrodo de referencia se utilizó uno de Ag/AgCl (solución KCl 3M) y un alambre de platino como contraelectrodo; estos electrodos se colocaron en una celda de 100 mL, se utilizó 60 mL de K₂SO₄ 0.5 M como electrolito soporte.

Las pruebas por voltamperometría cíclica se utilizó un potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument), con el sistema de 3 electrodos antes descrito, para su análisis se corrieron voltamperogramas inversos para NFC y NFC/CuO, se realizó diferentes velocidades de barrido (10, 20, 50, 100, mV/s), comenzando el barrido desde el potencial de circuito abierto de la celda, cada análisis se llevó a cabo con ciclos de 3 repeticiones en un rango de potencial de -0.5 V a 0.5 V.^{64,87}

2.3.7 Celda de combustible microbiana con cátodo expuesto al ambiente

En la CCM se genera la electricidad por medio de la transferencia de los reactantes y productos de la parte líquida hacia el electrodo adherido con microorganismos y viceversa, posteriormente la liberación de electrones debido al metabolismo microbiano y la transferencia de electrones de las células microbianas hacia el electrodo y por último la transferencia de cargas a través de los electrodos, el electrólito y la membrana de intercambio de protones.

Existen diferentes tipos de arquitecturas de CCM's, cada una está en función de los objetivos que se quieren estudiar, los diseños de las CCM's son con una o dos cámaras, con y sin membranas o con puentes salinos, normalmente consisten de tres secciones; una cámara anódica y una cámara catódica separadas por una membrana de intercambio protónico, en la CCM de una sola cámara, el cátodo es expuesto directamente al ambiente en ausencia de una solución. El uso de sistemas con cátodos aireados tiene una gran ventaja ya que la operación se vuelve más sencilla al no requerir de suministro de aire, por lo que se pudieran tener menos factores que controlar para su operación.⁵

El acetato de sodio se emplea comúnmente como sustrato para las bacterias, cuando se tiene como propósito comparar condiciones de operación, nuevos componentes y diseños de CCM, debido a que presenta una inercia hacia conversiones alternativas microbianas (fermentación y metanogénesis) a

temperatura ambiente. Es una fuente de carbono para inducir a las bacterias electroquímicamente activas a llevar a cabo sus reacciones metabólicas y a reducir el tiempo de aclimatación, la presencia de compuestos recalcitrantes en muchos tipos de aguas residuales, hace que su empleo para generar corriente eléctrica sea más difícil, en comparación con el acetato.⁸⁸

La CCM funciona cuando el sustrato o agua residual es oxidado anaeróbicamente por bacterias en el ánodo, produciendo CO_2 , electrones y protones, en una CCM, las bacterias no transfieren directamente los electrones producidos a su receptor terminal, sino que estos son desviados hacia el ánodo, la reacción electroquímica que sucede en el interior de la celda se lleva a cabo de la siguiente forma, el ion-hidrógeno o protón H^+ lo hará a través del electrolito (agua residual) y a través de una membrana de intercambio de protones (MIP), mientras que los electrones lo hacen a través del ánodo y por medio de un circuito externo se dirigen hacia el cátodo, ahí el O_2 es reducido para formar H_2O . La transferencia de electrones entre el ánodo y cátodo debe ser igual al número de protones entre estos electrodos por el principio de electroneutralidad.^{2,4,5,89,90}

Para determinar la eficiencia en la generación de electricidad, se utilizan las curvas de polarización que normalmente presentan tres regiones características. (Figura 15): (I) iniciando desde el potencial de circuito abierto a corriente cero existe una caída en voltaje aquí son dominantes los sobre potenciales por activación (η_{act}). (II) luego se observa que el voltaje cae de manera lineal con respecto a la corriente y es en esta región donde son dominantes los

sobrepotenciales ohmicos (η_{ohm}) y por último (III) existe una caída rápida de voltaje con respecto a la corriente, lo cual se atribuye a sobrepotenciales por transporte de masa (η_{conc}), como se observa en las figuras 15 y 36 B ^{79, 91}

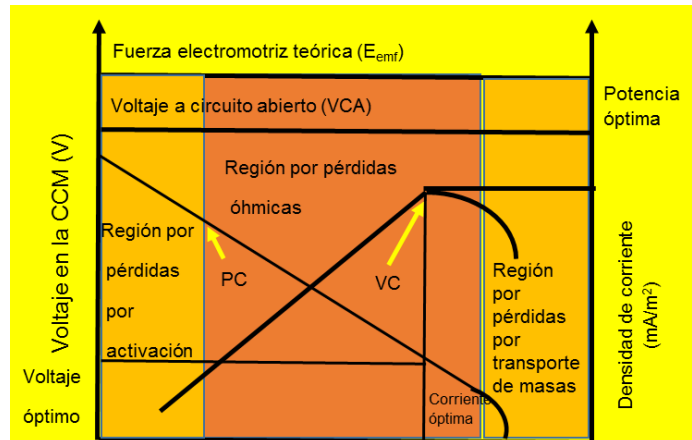


Figura 15. Curva de polarización de las CCM's

En una CCM se determina los parámetros de la siguiente manera:

Voltaje

La corriente producida en una CCM escala laboratorio es calculada midiendo el voltaje a través de la resistencia externa,

$$I = V_{CCM} / R_{ext} \quad (4)$$

Densidad de corriente

La densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$) es el resultado de dividir la intensidad de corriente generada entre el área del ánodo

$$D.C. = V/R \cdot A. \quad (5)$$

Potencia

La potencia de salida de la CCM es calculada a partir del voltaje medido a través de

la resistencia externa y corriente como:

$$P = I \cdot V_{CCM} \quad (6)$$

Densidad de potencia

La densidad de potencia (mWm^{-2}) es el resultado de dividir la potencia generada entre el área del ánodo

$$D.P. = I/V_{CCM} \cdot A \quad (7)$$

Curvas de polarización

Las curvas de polarización se trazan graficando las densidades de corriente (eje de las abscisas) contra los voltajes (eje de las ordenadas) que se registran cuando se varía la resistencia externa en un rango de n minutos.

Curvas de potencia

Las curvas de potencia se trazan graficando las densidades de corriente (eje de las abscisas) contra las densidades de potencia (eje de las ordenadas) que se registran cuando se varía la resistencia externa en un rango de n minutos.⁵

2.3.7.1 Condiciones experimentales

La CCM que se utilizó para este proyecto consiste en dos piezas de acrílico plexi glass como se observa en la figura 16, la pieza con pared corresponde a la cámara anódica con capacidad de 12 mL de solución y la pieza sin pared corresponde a la cámara catódica con la característica de que el cátodo está expuesto al ambiente.

El material sintetizado NFC/CuO se aplicó como ánodo y se montó mediante la deposición de 0.01 g sobre una plantilla de malla de acero inoxidable, justo en la base de 4 cm², además se utilizaron como ánodo las NFC sin decorar. En la cámara anódica se utilizó una solución de agua residual urbana, la cual se obtuvo de las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

TABLA II

Se utilizaron ánodos y cátodos con diferente arreglo, de tal manera que las celdas de combustible microbianas quedaron constituidas por los siguientes electrodos.

Celda	Ánodo	Cátodo
1	NFC	NFC
2	NFC/CuO	Filtro de grafito
3	NFC/CuO	NFC/CuO

Para fijar el material sobre la membrana de intercambio protónico se utilizó la menor cantidad de gotas de solución 20 % p/v de p-toluensulfonamida disuelta en isopropanol.

Como membrana de intercambio protónico se utilizó una placa de celulosa por sus características intrínsecas de permitir el flujo de electrones, material orgánico y regula la humedad en el cátodo.

El voltaje de salida de la CCM se monitoreó con un multímetro (LG DM-13) por 30 días.

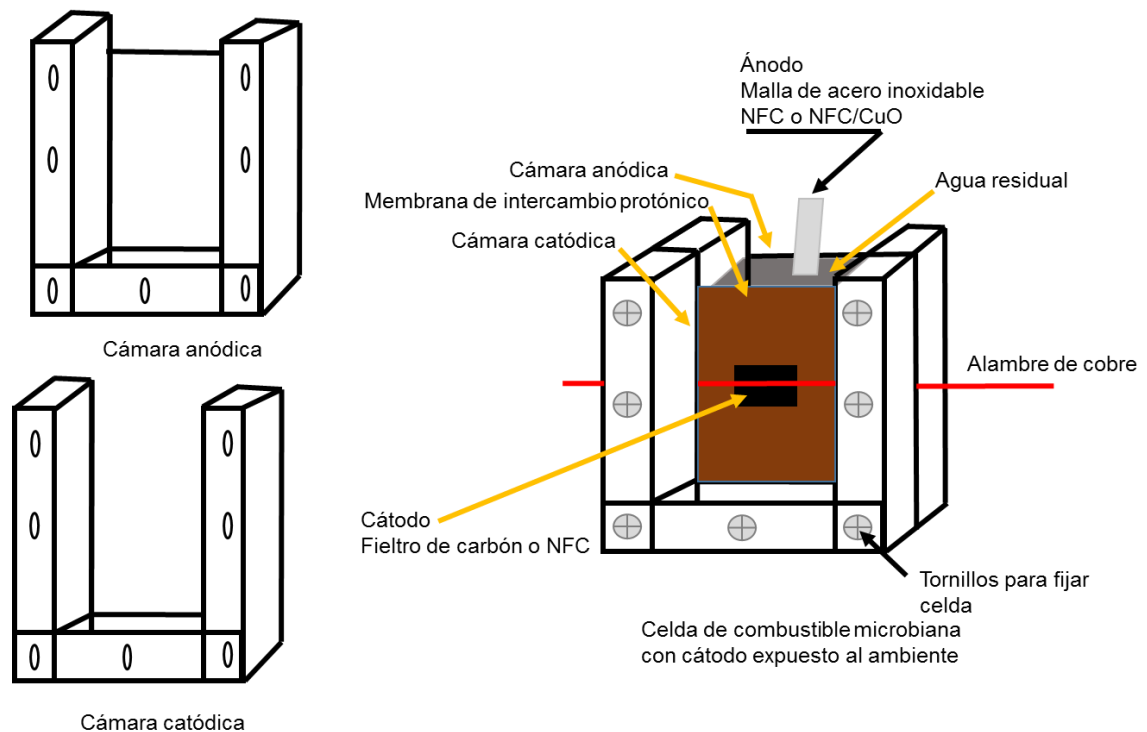


Figura 16. Esquema del ensamblado de una CCM con cátodo expuesto al ambiente.

2.3.7.2 Caracterización de las celdas de combustible microbianas mediante voltamperometría de barrido lineal.

Para la caracterización de la CCM construida, se hizo mediante la técnica LSV, se utilizó un potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). Las curvas se obtuvieron desde los 0 V contra potencial de circuito abierto, hasta los 0.05 V contra el electrodo de referencia a una velocidad de barrido de 1 mV/s con un tamaño de paso de 1 mV.

2.3.7.3 Determinación del Carbono orgánico total (COT).

El método de Carbono orgánico total (COT) se utiliza para medir el carbono en aguas domésticas y este se basa en la oxidación de la materia carbonosa a bióxido de carbono. Se utiliza un analizador infrarrojo (IR) del tipo no dispersivo para detectar la cantidad de bióxido de carbono.

El método de Carbono orgánico total puede medir: a) carbono orgánico no volátil soluble, por ejemplo azúcar natural, b) carbono orgánico volátil soluble, por ejemplo mercaptanos, c) carbono volátil parcialmente soluble, por ejemplo aceites, d) materiales con partículas carbonosas insolubles, por ejemplo fibras de celulosa y e) materiales carbonosos solubles o insolubles adsorbidos o atrapados en materiales inorgánicos suspendidos insolubles. El análisis de carbono está basado en la oxidación para formar CO₂ como se describe en la siguiente reacción:



Se describe a continuación el diagrama de flujo del analizador para COT.

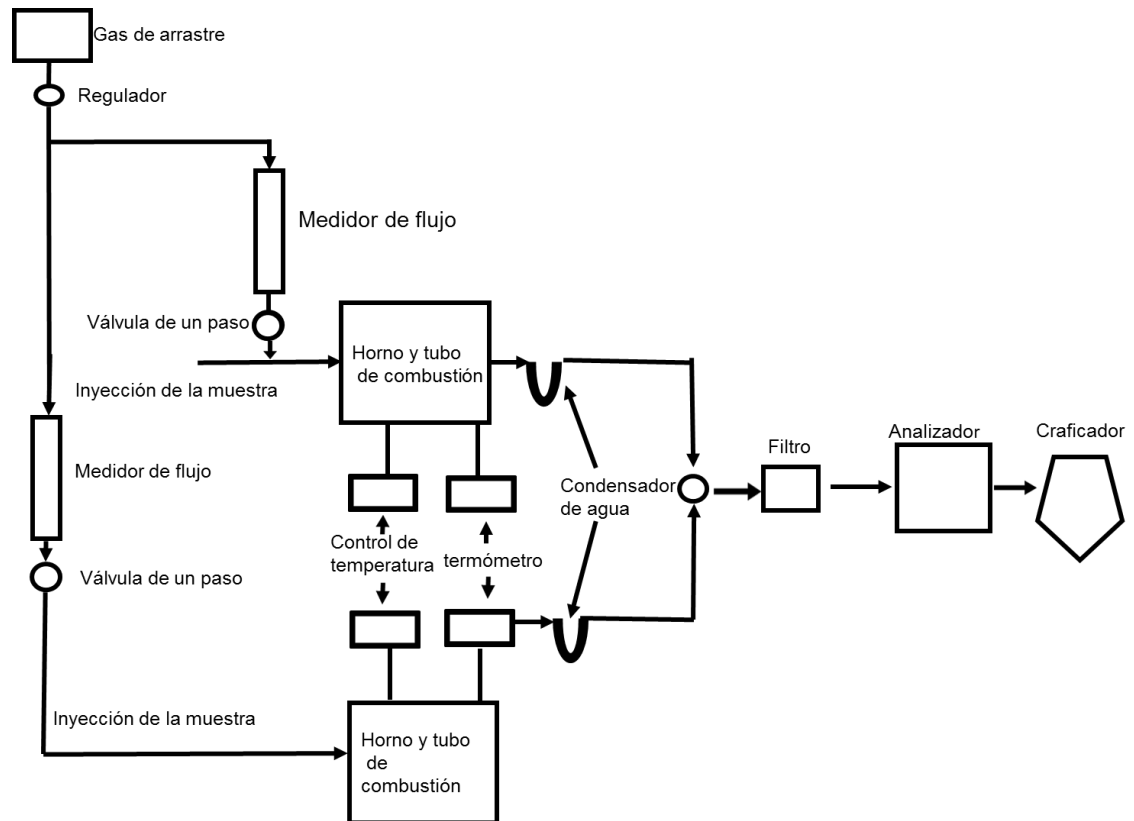


Figura 17. Diagrama de flujo de un analizador de Carbono orgánico total.

La muestra se introduce junto con el gas de arrastre al analizador y la materia orgánica se oxida a 680 °C en el tubo de combustión, el vapor de agua se condensa y el CO₂ formado es medido por el analizador, actualmente se puede determinar simultáneamente el carbono total y el carbono inorgánico total, pues hay equipos con dos cámaras de combustión.

La determinación del carbono total y la del carbono inorgánico total, se realiza inyectando la misma muestra en sus respectivas cámaras de oxidación.

El carbono orgánico total es la diferencia entre las dos lecturas. Existe una relación entre el COT y las pruebas de la DQO y DBO, con la ventaja que el tiempo en la determinación de la primera es mucho menor que en las dos últimas. Además en esta prueba todos los compuestos orgánicos son oxidados, siendo esta una gran ventaja sobre DQO.^{92,93}

2.3.7.4 Condiciones experimentales

Se filtran por separado las dos muestras de agua residual, hasta completar 2 mL, una muestra proviene de la cámara anódica de las CCM's y la otra muestra es del agua residual urbana que posteriormente se utilizó en la cámara anódica como sustrato para las CCM's, posteriormente se agregan 8 mL de agua destilada, se colocan en el portamuestra del equipo marca TOC – L Shimadzu para su análisis.



Figura 18. Equipo que se utilizó para analizar el COT.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización morfológica, estructural, cristalográfica y química de los materiales obtenidos

3.1.1 Caracterización morfológica y estructural.

La figura 19 muestra las nanofibras antes del proceso de calcinación, se confirma la presencia de nanoestructuras tipo fibras con continuidad en el espesor en toda su longitud, además con puntos de coalescencia que se interconectan formando una red de entretejido irregular de espesor variable con espacio entre fibras. El diámetro promedio de las fibras obtenidas es de 213 nm con una desviación estándar de 47, como se observan en las figuras 20 a) y b) respectivamente.

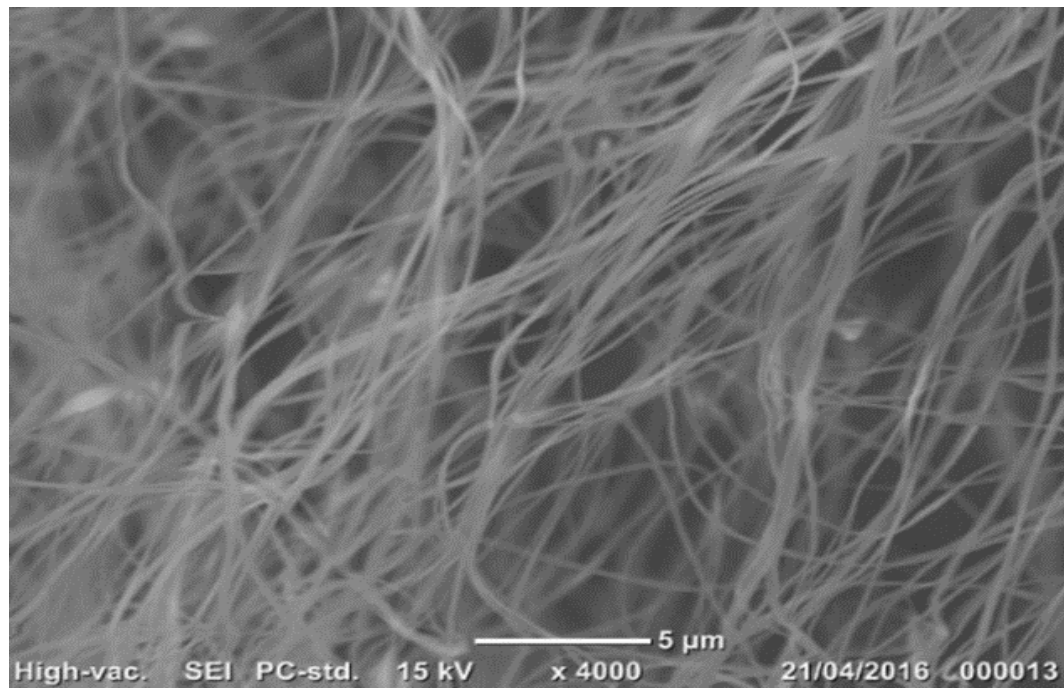


Figura 19. Micrografía obtenida por el SEM de las nanofibras compuestas por PAN antes de ser calcinadas.

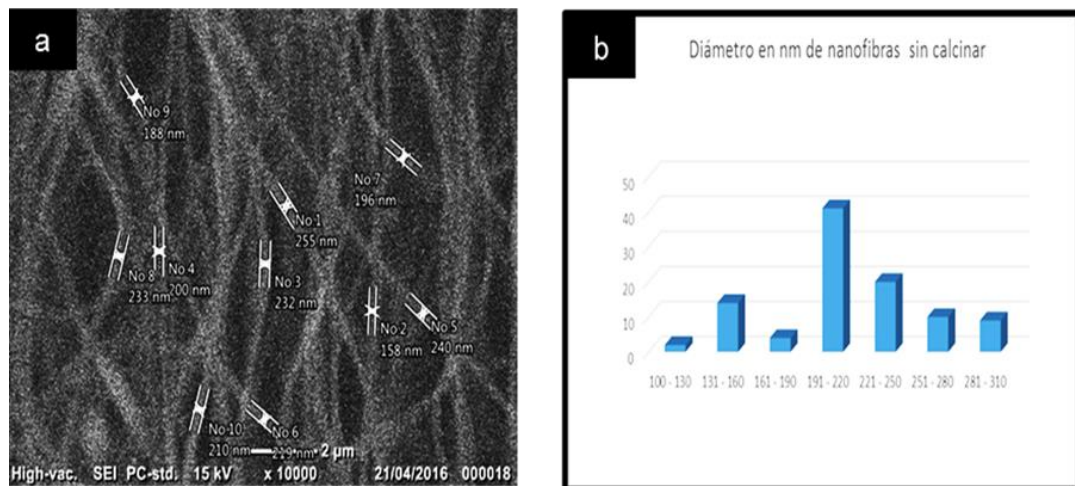


Figura 20. a) Micrografía obtenida por el SEM de las nanofibras compuestas por PAN antes de ser calcinadas, señalando el diámetro, b) distribución de diámetros de las nanofibras de PAN.

Después del proceso de calcinación, exhibe una estructura continua y homogénea, sin inestabilidades a lo largo de su estructura. Además, las nanofibras calcinadas tenían una morfología porosa y una textura arrugada, decreció en su diámetro, longitud y espacios entre fibras, aumentando los puntos de coalescencia formando una red de mayor entretrejo en forma irregular de espesor variable, lo anterior, se asocia a la pérdida de componentes orgánicos de las nanofibras electrohiladas por el tratamiento térmico (figura 21), el diámetro promedio fue de 156 nm y su desviación estándar de 43, como se observa en la figura 22 a) y b).

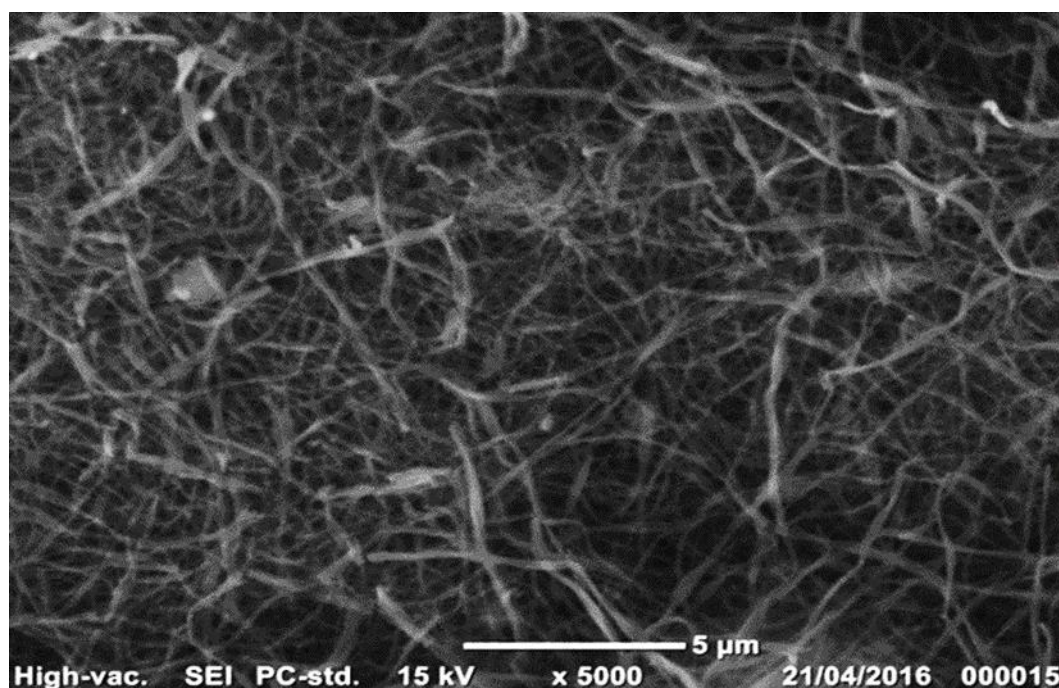


Figura 21. Micrografía obtenida por el SEM de las nanofibras de carbón después de ser calcinadas.

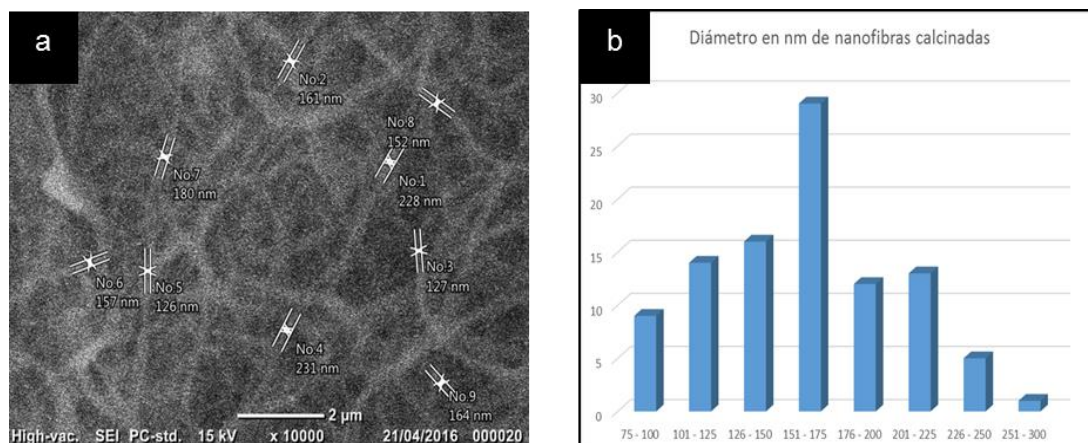


Figura 22. a) Micrografía obtenidas por SEM de las nanofibras después de ser calcinadas, señalando el diámetro y b) distribución de diámetros de las nanofibras de carbón calcinadas.

El cambio en el diámetro de las nanofibras antes y después del proceso de estabilización oxidativa y calcinación se muestra en la Figura 22 a) y b). Estos resultados sugieren que existe una contracción significativa, dado que el diámetro de CNF disminuye en un 35% si se compara con el valor de las nanofibras antes del proceso de calcinación.

Es importante señalar que los cambios que se llevan a cabo en la formación de estructuras carbonáceas es debido al tratamiento térmico del PAN.

El PAN tiene fórmula molecular $[C_3H_3N]_n$, en donde los átomos de C están conectados unos a otros, como precursor de fibras de carbón es atractivo para la comunidad científica porque tiene un rendimiento del más del 50% en masa de carbón, además de ser térmicamente estable y no presenta cambios en su estructura básica en tratamientos térmicos.

La conversión del PAN como precursor de NFC se lleva a cabo en tres pasos (figura 23):

1.- Estabilización oxidativa, se forma una estructura denominada tipo escalera, con la que soporta altas temperaturas de calentamiento.

2.- Carbonización a alta temperatura, se mantienen los átomos del carbón.

3.- Grafitización. – se mejora la orientación de los planos atómicos y la rigidez de las fibras.

En el proceso de carbonización, si se efectúa un calentamiento hasta 1000 °C, es posible producir fibras con alta fuerza tensil.^{94,95}

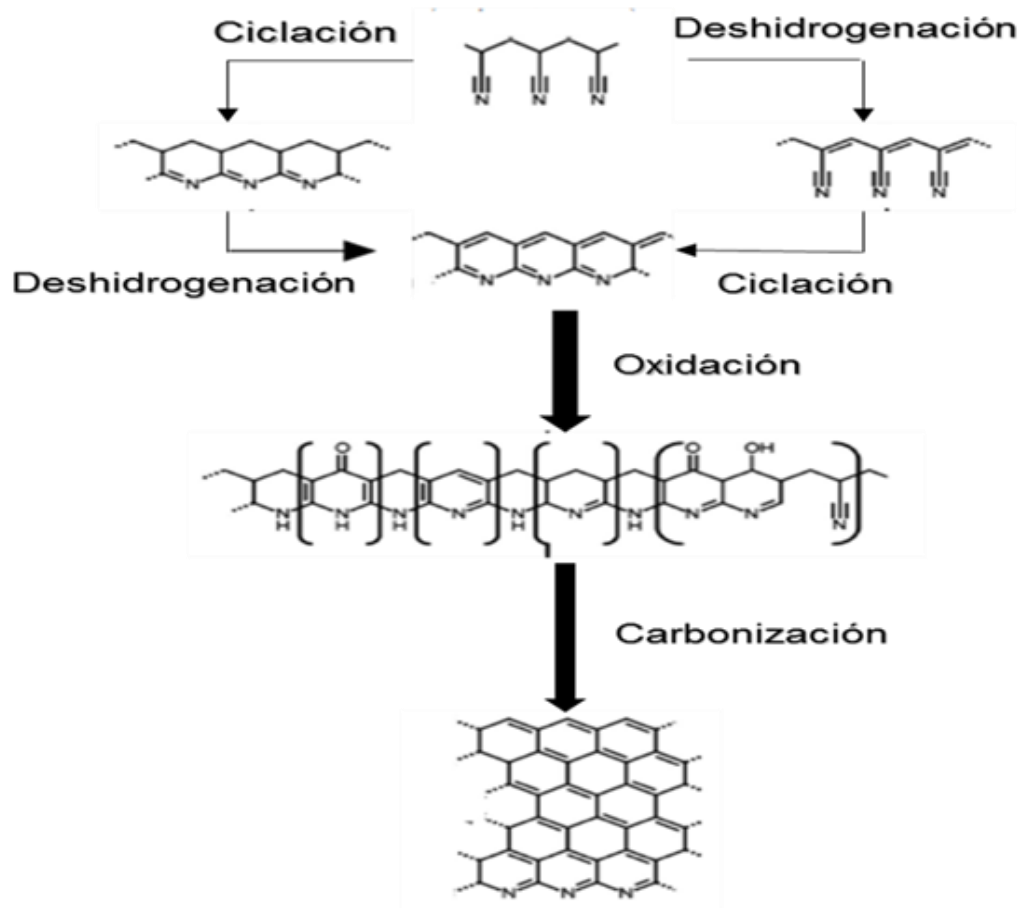


Figura 23. Reacciones químicas durante la estabilización y carbonización de fibras de carbón basadas en PAN.⁸⁸

Se ha reportado la obtención de nanofibras con diámetro de 110 ± 40 nm, similares resultados a los obtenidos en este proyecto siendo el promedio de 156 nm.⁸⁸ De lo anterior se puede concluir que se debe a la similitud tanto de los precursores como del tratamiento térmico.

El ordenamiento de las estructuras de carbón se favorece con tratamientos térmicos combinando atmósferas de aire y nitrógeno a medida que se incrementa

la temperatura para calcinarlas. En este proyecto el tratamiento térmico fue de 1000 °C y se requieren temperaturas mayores a 2500 °C para que el carbón tenga un ordenamiento tipo grafitico, sin embargo, las características que se requieren para formar nanofibras se perderían.

Se aprecian áreas con nanoestructuras de CuO obtenidas (figura 24) por el proceso de microemulsión O/W, el promedio de su longitud es de 500 nm y el diámetro promedio es de 51.8 nm con una morfología uniforme, además de áreas con nanoestructuras aglomeradas y espacio reducido entre éstas, se ha determinado que si se varía la relación agua y surfactante, se puede sintetizar una variedad de formas de nanoestructuras de CuO incluyendo las de tipo aguja.⁴⁸

Un punto clave para el desarrollo de nanoarquitecturas de CuO fue la nucleación y el crecimiento de las nanoestructuras de CuO. Además, la morfología de las nano-agujas se forma por la reducción de la energía superficial total al eliminar las superficies. La arquitectura de las nanoagujas puede obtenerse mediante el proceso de la microemulsión, a partir del 2-etilhexanoato de cobre(II), cuando se agrega NaOH, produce instantáneamente la formación de núcleos de Cu(OH)₂. Estos núcleos de Cu(OH)₂ formados son muy importantes para el crecimiento de cristalitos de CuO que inicialmente sirven como bloques de construcción para la formación de estructuras tipo nanoagujas como productos finales.

El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ conduce a la formación de cristalitas de CuO de acuerdo con la reacción química que se indica a continuación:



Junto con la morfología porosa y la textura arrugada de las nanofibras de carbón, permiten un anclaje selectivo de las nanoagujas de CuO a través de un posible proceso de adsorción con las nanofibras de carbón porosas, lo anterior agiliza la decoración de nanofibras de carbón para formar el compuesto a bajas temperaturas sin un procesamiento previo de los materiales.

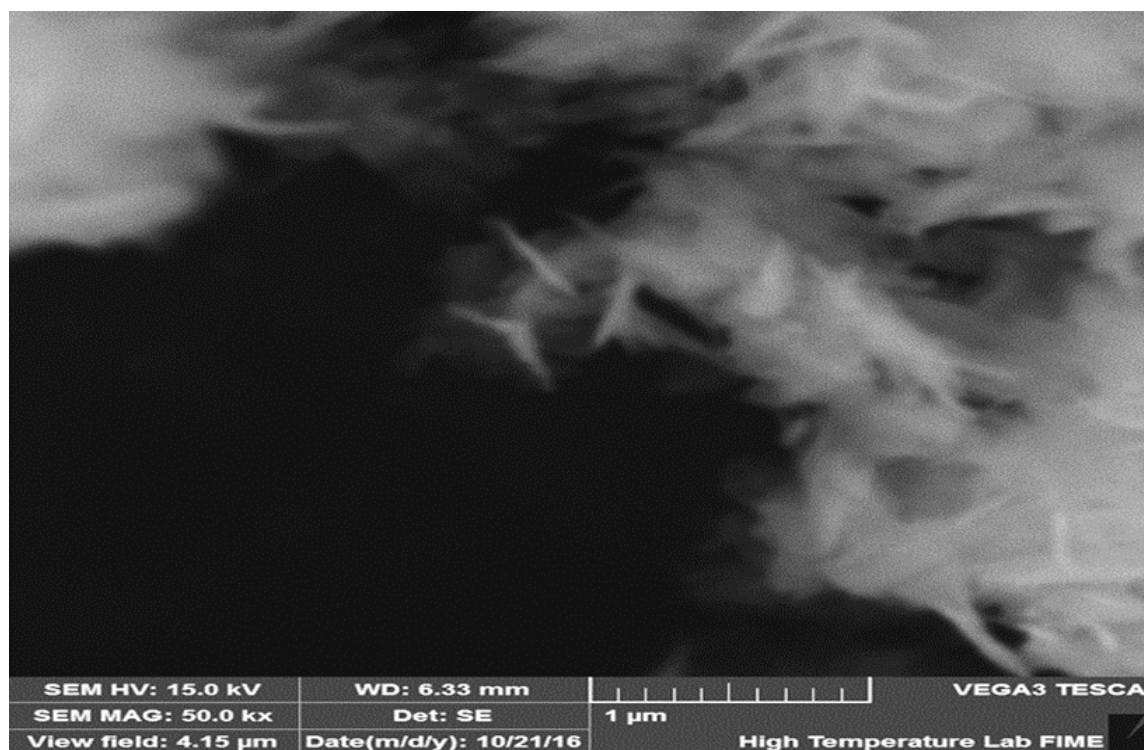


Figura 24. Micrografías obtenidas por SEM, de nanoestructuras de CuO .

El análisis morfológico por SEM, en la figura 25, método I, se observa las nanoagujas de CuO que conforman un área de aglomeración completa sobre las NFC, además que éstas no se aprecian, continuando con el análisis del método II figura 26, se aprecian NFC/CuO, la distribución en el decorado no es completamente homogénea debido a la presencia de áreas con aglomerados de nanoestructuras de CuO, en la figura 27, método III, se observa que las NFC están decoradas con CuO, la distribución del decorado es más homogéneo, hay menos aglomerados en la parte superficial e interior de la red conformada con el entretejido de las NFC.

Las similitudes de las características de la decoración en los métodos I y II, se debió a que ambas muestras se sometieron a un proceso de agitación y posteriormente a un tratamiento de temperatura y presión; lo que favoreció el crecimiento de áreas con aglomerados de nanoestructuras de CuO.

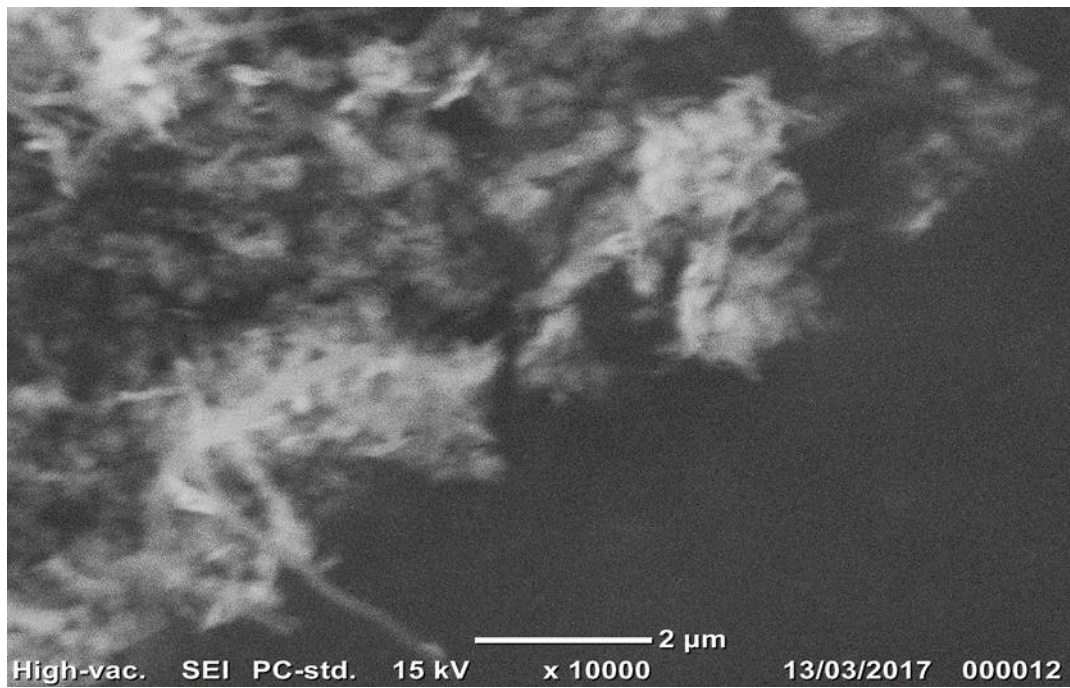


Figura 25. Micrografías obtenidas por SEM, NFC/CuO, método I.

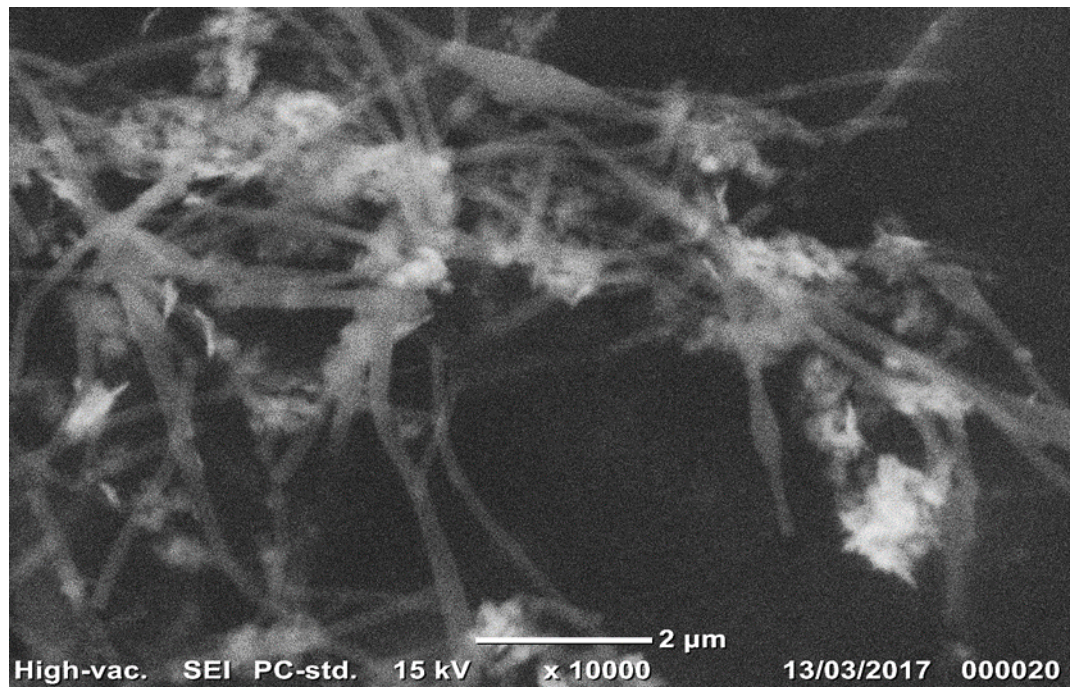


Figura 26. Micrografías obtenidas por SEM, NFC/CuO, método II

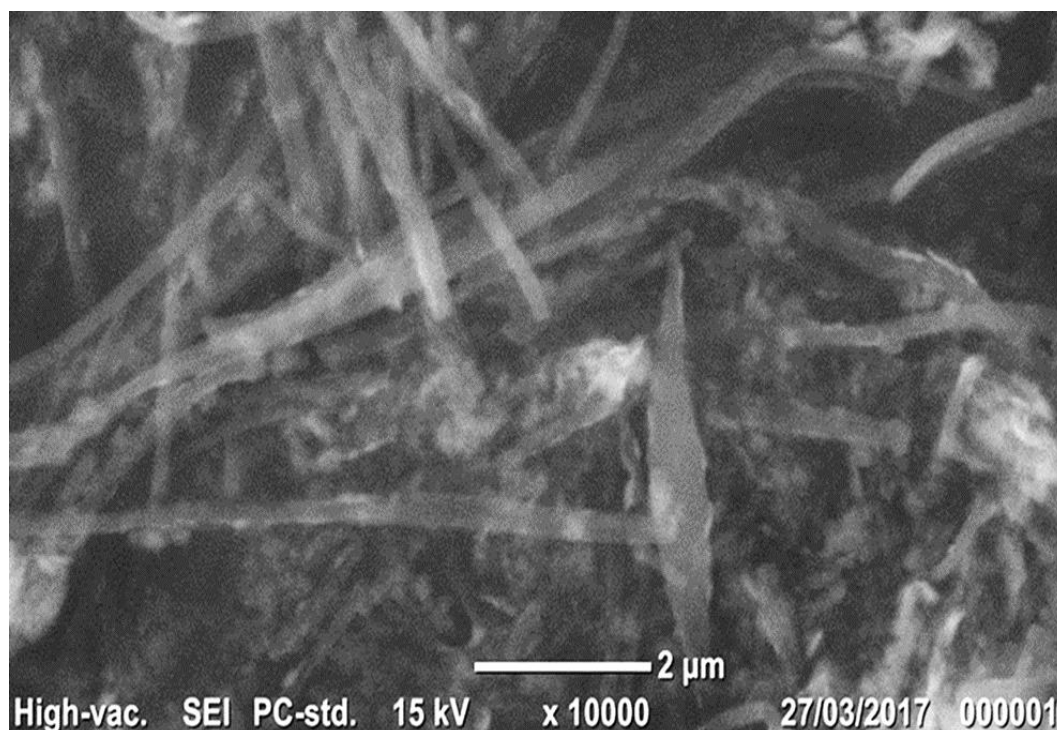


Figura 27. Micrografías obtenidas por SEM, NFC/CuO, método III

3.1.2 Caracterización cristalográfica.

La figura 28 a) y b) muestran los difractogramas de las muestras de NFC y CuO; a) corresponde a las NFC, se observan dos reflexiones, una muy amplia con un valor de 2θ de 26° y otra amplia con un valor de 2θ en 45° , estas reflexiones corresponden a la familia de los planos $\{0,0,2\}$ y $\{1,0,1\}$, concuerdan con la tarjeta JCPDF-00-041-1487 para el grafito, vale la pena mencionar que el carbón obtenido presenta disposiciones grafiticas, pero la amplitud de esta reflexión revela que el orden atómico no es periódico en el material completo, es decir, la cristalinidad del material no es de largo alcance, puesto que la reflexiones son amplias, lo anterior es debido a que el poliacrilonitrilo (PAN) es un precursor en

la obtención de fibras de carbón y al calcinarlo a altas temperaturas tiende a carbonizarse manteniendo su estructura con cristalización de corto alcance, observándose un comportamiento similar en otros estudios reportados que concluyen que la difracción de rayos X de carbón/nanofibras de carbón, carbón tratado con agente oxidante y carbón crudo, encontraron que la intensidad de la señal de carbón se debilitó y se observó una señal amplia con intensidad en 2θ de 26° , lo que puede atribuirse al mayor contenido de cristalinidad de corto alcance.⁹⁶ Lo anterior se explica, en la síntesis de la conversión del PAN como precursor de NFC (figura 22).

La difracción de rayos X en polvos para las nanoestructuras de CuO se muestra en la figura 28 b), se observan entre otras reflexiones con intensidades en 2θ de 32.5° , 35.5° , 38.7° , 48.7° , 53.4° , 58.2° , 61.5° , 65.8° , 66.2° , 68.1° y 74.9° , las reflexiones corresponden a las familias de planos de difracción de $\{1,1,0\}$, $\{1,1,-1\}$, $\{1,1,1\}$, $\{2,0,-2\}$, $\{0,2,0\}$, $\{2,0,2\}$, $\{0,2,2\}$, $\{3,1,-1\}$, $\{2,2,0\}$, $\{3,1,1\}$ y $\{0,0,4\}$. Este patrón al ser comparado con la ficha JCPDF 00-041-1548 se observa que las nanoestructuras obtenidas corresponden a una estructura cristalina monoclinica de CuO. El patrón de difracción del CuO presenta reflexiones muy intensas, indicando la formación de nanoestructuras de elevada cristalinidad. En este patrón se observa que las reflexiones intensas coinciden con las difracciones principales de los ángulos 2θ de 32.5° , 35.5° , 38.7° , la estructura es de tipo monoclinica siendo la única fase presente en la muestra, no se detectan picos de Difracción de rayos X característicos que surjan de una posible impureza tal como

Cu (OH)₂, lo que indica la transformación completa de Cu (OH)₂ a CuO, el tamaño del cristalito es de 13.7 nm.⁶²

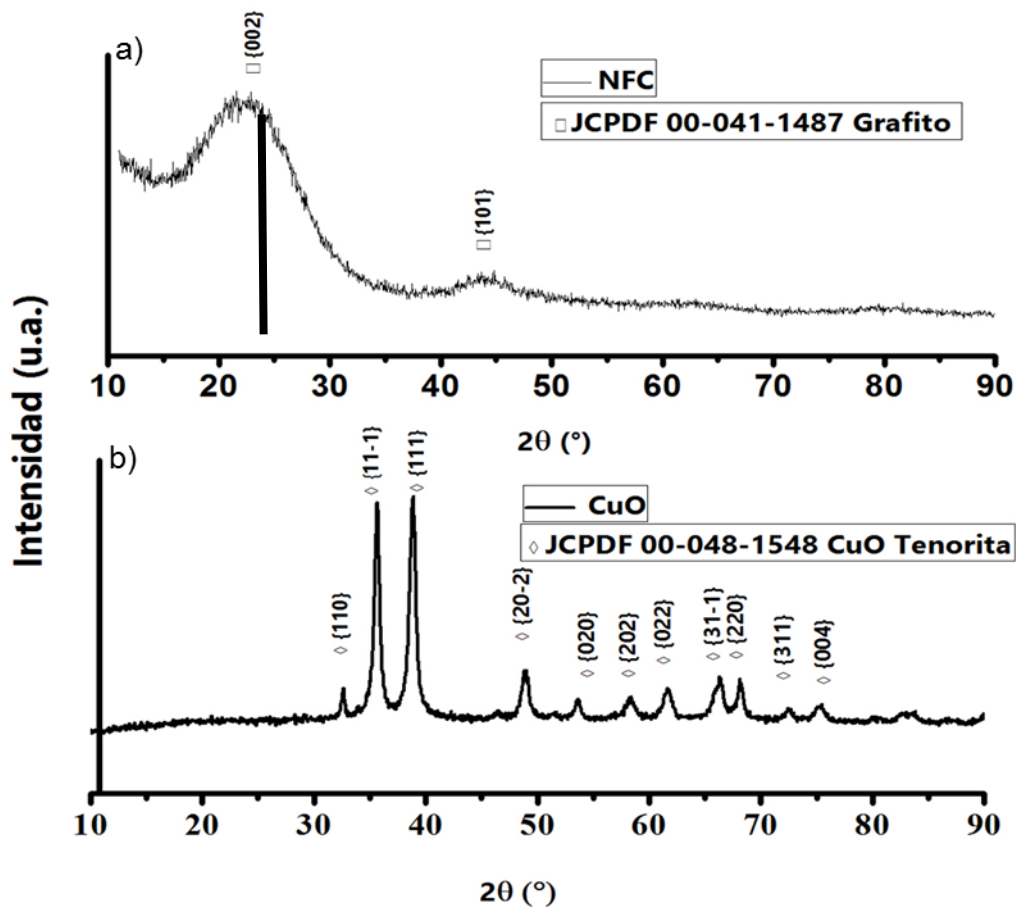


Figura 28 a) Difractograma de las nanofibras de carbón comparado con la ficha JCPDF 00-041-1487 de grafito y b) difractograma de las nanoestructuras de CuO comparado con la ficha JCPDF 00-048-1548 de CuO de tenorita.^{97,98}

El patrón difracción de rayos X de la figura 29 de la muestra exhibe las reflexiones características de la estructura cristalina de CuO a valores 2θ de 35.5 ° y 38.7 ° correspondientes a las familias principales de planos {-1,1,1} y {1,1,1}. Las

reflexiones y las intensidades están en concordancia con la tarjeta JCPDF-00-048-1548 y denotan una estructura cristalográfica monoclinica para CuO, además los tratamientos térmicos para secar el material no afectaron la estructura y forma, pues se requiere de temperaturas mayores de 450 °C para que aumente la cristalinidad del CuO y se magnifique la señal en el difractograma.⁶³

La difracción de rayos X en polvos para las NFC calcinadas se observa una distribución amplia en 2θ , se logra apreciar que la cristalinidad del material no es de largo alcance, puesto que las reflexiones se ubican en valores 2θ de 26° y 45° corresponden a la difracción de la familia del plano {0,0,2} y {1,0,1} del grafito según la ficha JCPDF 00-041-1487.

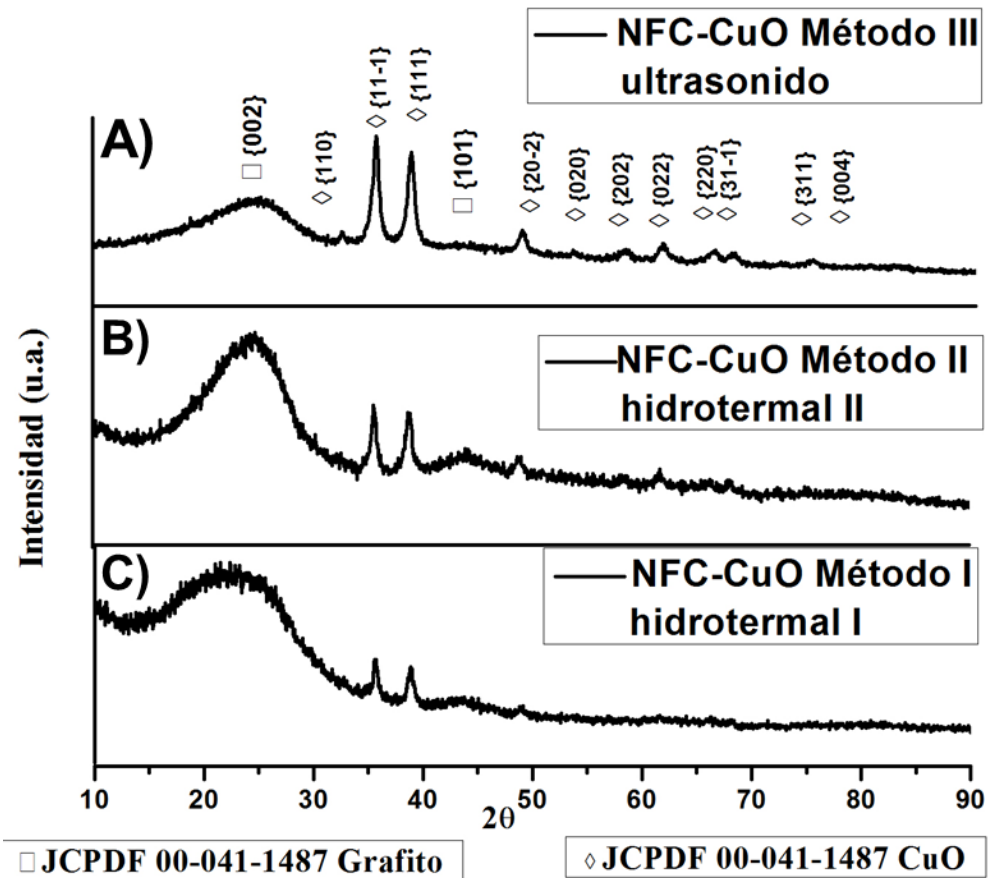


Figura 29. Patrón de difracción de rayos X para las NFC/CuO, A) Método III por ultrasonido, B) Métodos II hidrotérmico y C) método I por hidrotérmico.⁹⁹

Lo anterior es debido a que el poliacrilonitrilo (PAN) es un precursor en la obtención de fibras de carbón y al calcinarlo a altas temperaturas tiende a carbonizarse manteniendo su estructura hexagonal de sus átomos de carbono.

En cuanto a la eficiencia del decorado de las NFC con nanoestructuras de CuO, el método III con la variante del ultrasonido fue mejor que los métodos I y II los cuales se utilizó la agitación con shaker e hidrotérmico, debido a que el efecto de

la temperatura con presión hizo que las estructuras de CuO se aglutinaran, no así con el ultrasonido que homogenizó mejor la muestra.

Es posible observar en el espectro de EDXS (figura 30) las señales características de intensidad para el carbón, cobre y el oxígeno, lo que reafirma los compuestos de CuO.

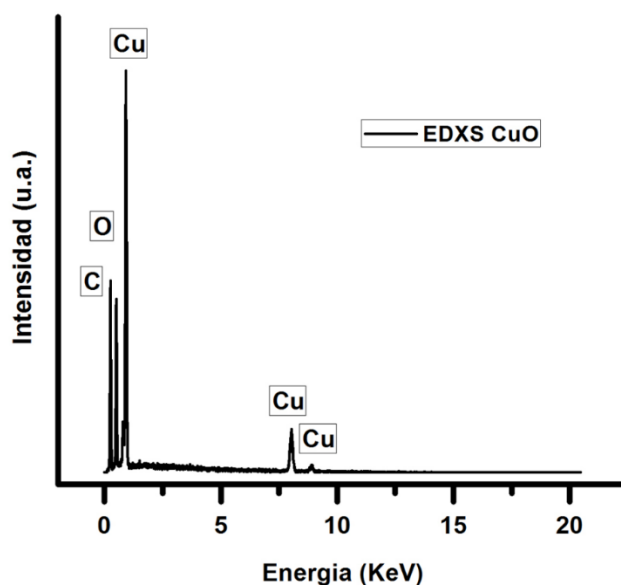


Figura 30. Patrón de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS) del CuO.¹⁰⁰

Para obtener un resultado más detallado sobre las NFC/CuO, se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y los resultados correspondientes se muestran en la figura 31. La microestructura de NFC/CuO se muestra en el campo oscuro y claro figura 31a) y 31b) respectivamente, esto confirman la morfología de nanofibras decoradas homogéneamente con cristales. Hay un contacto íntimo entre estas dos nanoestructuras; mientras que su análisis

elemental correspondiente se muestran en las imágenes de la figura 31 c) y 31 d) confirmando la presencia de los elementos Cu y O a lo largo de las nanofibras de carbón. Para verificar la estructura cristalina, se realizaron estudios detallados de TEM de alta resolución (HRTEM) y de difracción de electrones de área selecta (SAED), como se muestra en la figura 31 d), los puntos de difracción se observaron claramente y permitieron la identificación de las distancias interplanares relacionadas con las familias de planos $\{1,1,0\}$, $\{-1,1,1\}$, $\{1,1,1\}$, $\{-2,0,2\}$, $\{2,2,0\}$ y $\{-2,2,2\}$ de la celda de unidad de simetría monoclinica de CuO (tarjeta JCPDF00-048-1548). Estos resultados confirman la información obtenida con difracción de rayos X en polvo, sobre la presencia de cristales de CuO en la muestra NFC/CuO, como se discutió previamente. La figura 30 c) muestra una imagen HRTEM de cristales de CuO, la región marcada por el cuadro rojo se presenta como un inserto en esta micrografía, donde se puede medir un espaciamiento entre capas internas promedio de aproximadamente 2.32 Å. Este espaciamiento entre capas concuerda con la distancia interplanar del plano $\{1,1,1\}$ en la estructura CuO. Además, esta distancia interplanar se representó por un punto de difracción en el patrón SAED y representa el reflejo más intenso en el patrón de Difracción de rayos X (NFC/CuO).

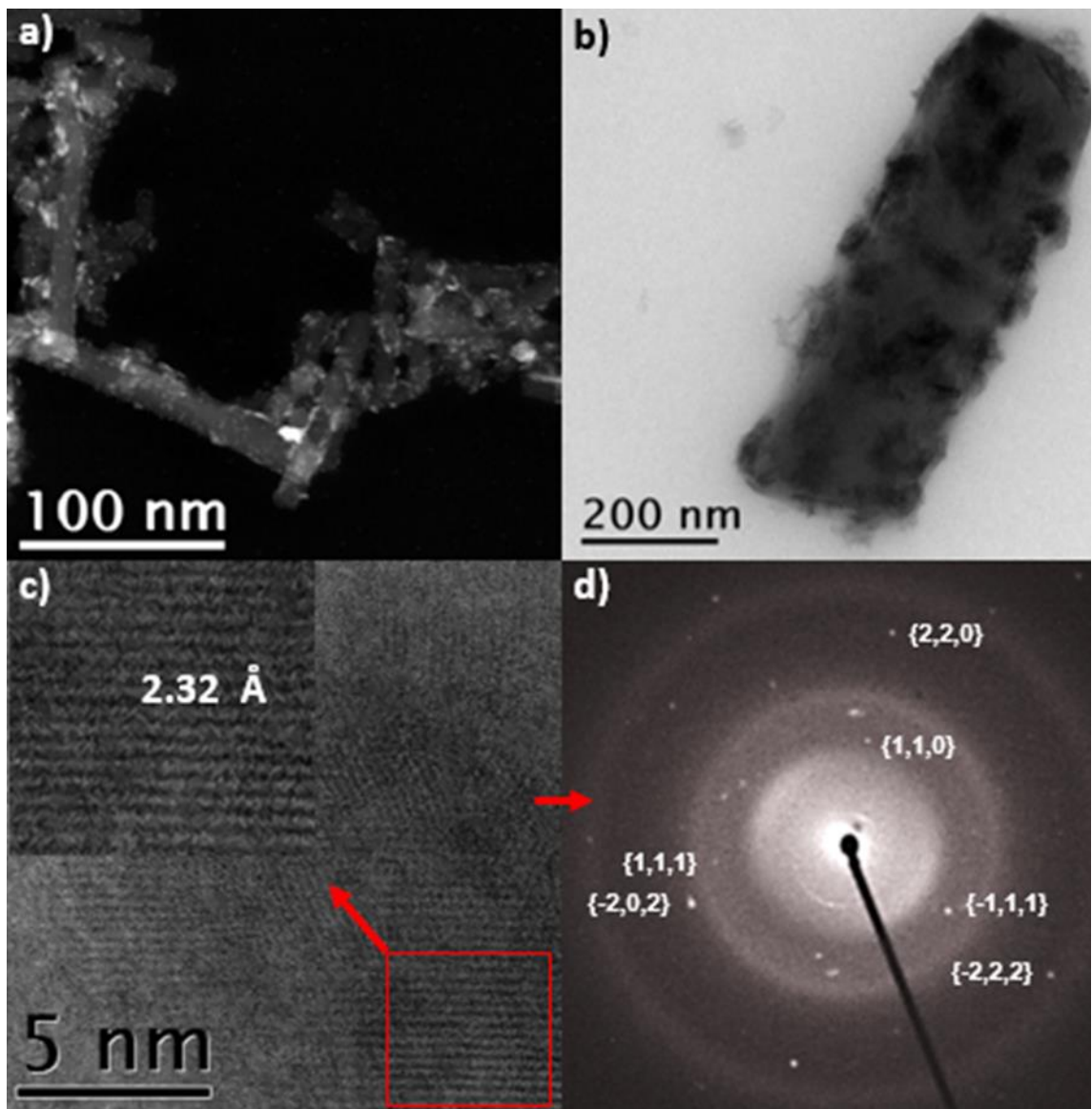
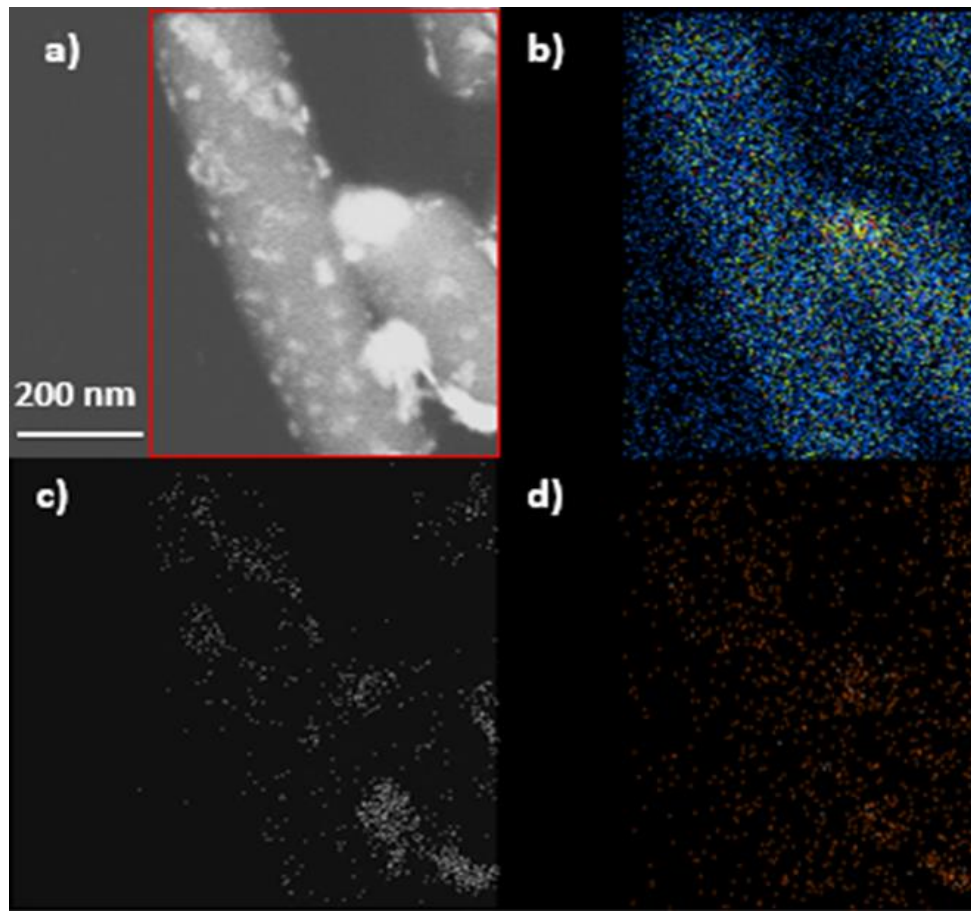


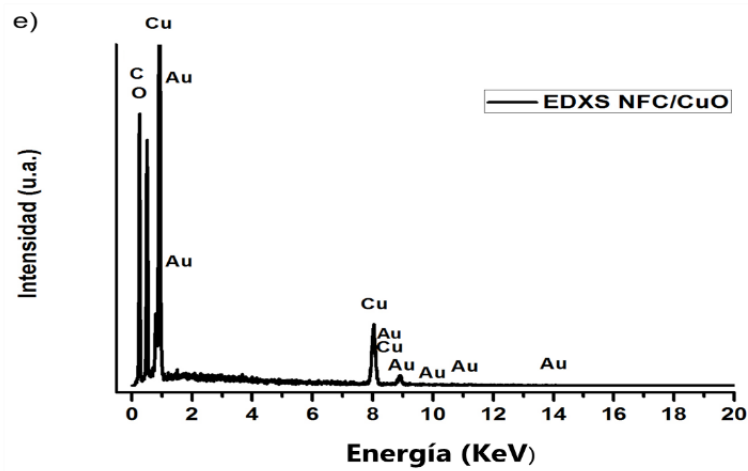
Figura 31. a) Imagen TEM de campo oscuro de la muestra NFC/CuO; b) Imagen TEM de campo claro de la muestra NFC/CuO; c) imagen HRTEM de nanocristales en la muestra CuO; d) Patrón SAED de la muestra NFC/CuO

La figura 32 muestra una imagen HAADF-STEM de las NFC/CuO, el rectángulo rojo indica la región de la muestra estudiada durante el análisis de mapeo por EDXS, además, los resultados presentes en el espectro EDXS confirmaron la

presencia de C en 0.277 keV ($K\alpha$), Cu en 8.040 keV ($K\alpha$) y 0.930 KeV ($L\alpha$), y O en 0.0525 keV ($K\alpha$). La figura 32 e) muestra cinco picos con energías características de cobre, oxígeno y carbono, como se esperaba y se observaron señales de la rejilla de oro utilizada. Los resultados concuerdan con el espectro EDXS obtenido por FESEM y fundamentan la factibilidad de sintetizar NFC/CuO.



CARACTERIZACIÓN POR EDXS



25

Figura 32. a) Imagen HAADF de la muestra NFC/CuO; b) imagen de mapeo elemental EDXS del carbón; c) de cobre; d) de oxígeno; e) Espectro EDXS de la muestra NFC/CuO.

3.1.3 Espectroscopía Raman.

Los resultados obtenidos de los estudios de espectroscopía de Raman confirman la naturaleza química de la muestra y facilitan la comparación con las señales de NFC y CuO como muestras independientes. La figura 33 muestra los espectros Raman del compuesto de NFC/CuO, exhibieron dos picos característicos aproximadamente a 1580 cm^{-1} y 1320 cm^{-1} , que fueron asignados respectivamente a bandas G y D. La banda G está asociada con las vibraciones sp^2 de los materiales de carbón, los cuales son en un solo plano horizontal lo que crea estructuras en orden mientras que la banda D está relacionada con las vibraciones de la hibridación del enlace sp^2 , relacionado a los bordes de la capa de grafeno, indicando el número de defectos en la estructura del grafito, originando estructuras en desorden, la relación de intensidad de las señales D y G ($R = I_D / I_G$) es aproximadamente 1.19.

Los valores de R sugieren una alineación discreta de los planos gráfiticos dentro de todas las estructuras de carbón, este fenómeno está de acuerdo con los datos obtenidos de las reflexiones de XRD para las estructuras de carbón.

También fue posible identificar otras dos bandas a 400 y en 640 cm^{-1} . La banda a 400 cm^{-1} corresponde al modo B_{g1} y la banda a 640 cm^{-1} indica el modo B_{g2} que sugieren el transporte de átomos de oxígeno perpendiculares al eje b de la estructura CuO.

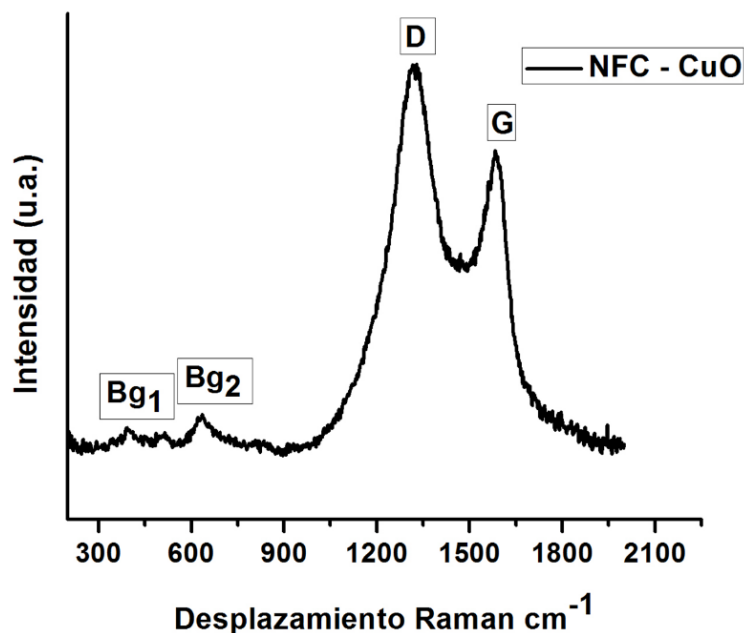


Figura 33. Se observa el espectro Raman para las NFC/CuO. ^{101,102}

3.2 Caracterización por ICP-AES de los materiales obtenidos

Mediante ICP-AES fue posible determinar que la concentración real de Cu para la muestra NFC/CuO es de 20211.2 mg/kg, lo que equivale a 2.53% en peso de CuO y 97.47% en peso que integra el compuesto de las NFC.

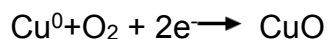
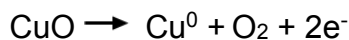
3.3 Caracterización electroquímica de los materiales obtenidos.

3.3.1 Voltamperometría cíclica.

Un parámetro importante a variar en voltamperometría cíclica es la velocidad de barrido, ésta permite explicar fenómenos tales como la aparición de especies intermedias de procesos redox, comprobar la formación de pares redox, así como estudiar muestras con dos o más analitos presentes.

En la figura 34 se muestran los voltamperogramas cíclicos para las NFC y NFC/CuO como electrodos. Se utilizaron diferentes velocidades de barrido (10, 20, 50 y 100 mVs), una ventana de potencial de -0.5 a 0.5 V y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M a pH neutro.

En los voltamperogramas obtenidos para los electrodos compuestos por NFC no se presentan reacciones redox. Por otra parte, se observa que a mayor velocidad de barrido, los voltamperogramas aparecen más anchos, esto es debido a que se incrementa tan rápido el voltaje que no damos tiempo a que la carga se distribuya a través de los electrodos; más bien la carga se queda acumulada en la superficie de los electrodos, actuando de manera capacitiva (almacena energía). Los voltamperogramas obtenidos para los electrodos compuestos por NFC/CuO presentan un comportamiento más difusivo; además, muestran señales de reacciones farádicas correspondientes a las reacciones redox del CuO,



Esta sensibilidad de los electrodos compuestos por NFC/CuO nos indica que son activos a los procesos farádicos, diferente a lo previamente reportado por otros

grupos de investigación en donde electrodos con núcleo de NFC con óxido de manganeso no presentan sensibilidad a las reacciones farádicas.¹⁰¹

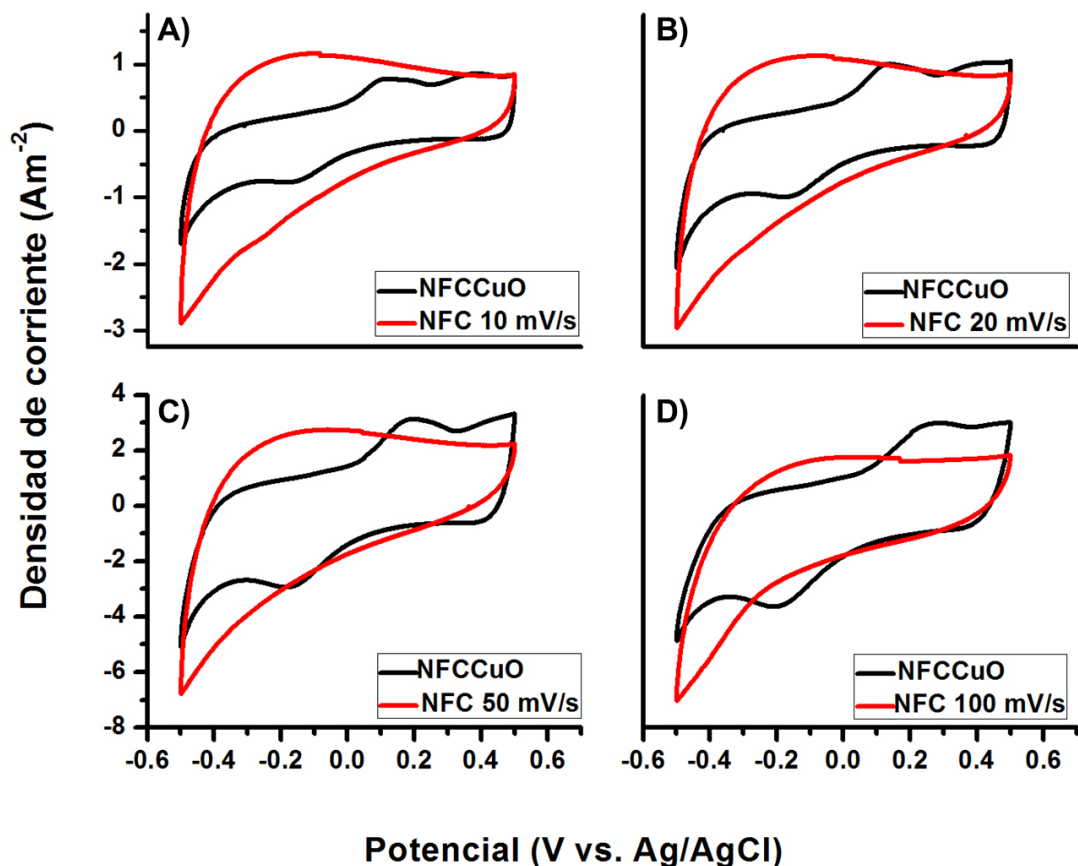


Figura 34. Se observa los voltamperogramas para las NFC/CuO con barridos de 10, 20, 50 y 100 mVs.¹⁰³

3.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

El análisis por EIS es uno de los métodos más utilizados para examinar el comportamiento de los materiales de los electrodos y determinar así sus aplicaciones. En la figura 35 se observa que para las NFC/CuO se presenta un semicírculo a altas frecuencias que corresponde a la resistencia a la transferencia

de carga causada por las reacciones farádicas llevadas a cabo en el sistema y la capacitancia de doble capa que se genera. La pendiente de 45° es llamada resistencia de Warburg (Z_w) la cual es el resultado de la difusión de iones dependientes de la frecuencia o el transporte de las especies activas.

El gráfico de Nyquist posee una pendiente mayor en la región de baja frecuencia, lo cual es indicio de un comportamiento capacitivo del material.

El comportamiento de las NFC/CuO es equiparable a las NFC dopadas con Nitrógeno, también presentan un pequeño semicírculo a alta frecuencia y una pendiente de Warburg de 45° en la región de baja frecuencia media entre el semicírculo y el línea recta.¹⁰²

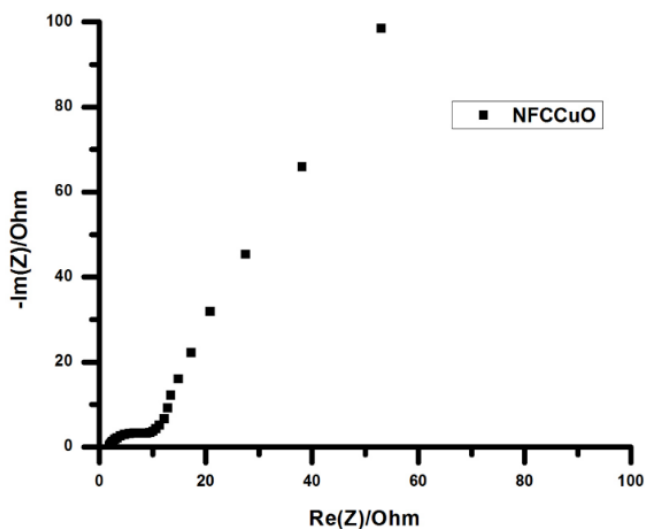


Figura 35. Se observa el diagrama de Nyquist para las NFC/CuO del método III (ultrasonido).

3.4 Desempeño del material NFC/CuO como ánodo en una CCM

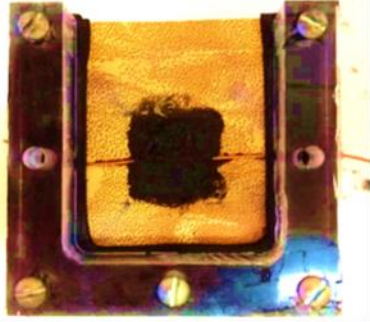
En la figura 36 se observa el diseño de las celdas de combustible microbianas de dos cámaras, una anódica y la otra catódica con membrana de intercambio protónico, en la tabla 2, se describen los tipos de ánodos, cátodos y membrana de intercambio protónico utilizados.

Tabla III

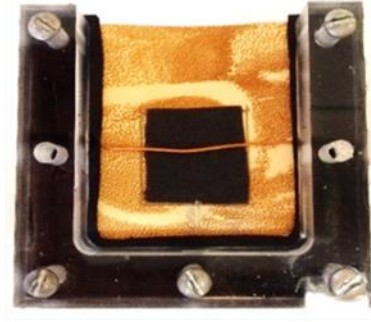
Ensamblado de celdas variando el ánodo y el cátodo.

Celda	ánodo	cátodo	Membrana de intercambio protónico
1	NFC	NFC	Celulosa
2	NFC-CuO	Filtro de carbón	Celulosa
3	NFC-CuO	NFC	Celulosa

Se observan las celdas de combustible microbiana ensambladas



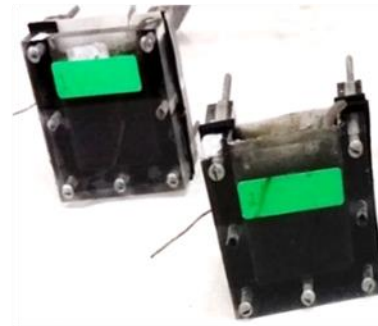
Cámara catódica con cátodo de NFC expuesto al ambiente



Cámara catódica con cátodo de fieltro de carbón expuesto al ambiente



CCM vista planta. Se observan ambas cámaras así como la membrana de I.P.



CCM activada, con ánodo de NFC/CuO

Figura 36. Celdas de combustible microbianas utilizadas en el presente proyecto.

Para determinar la potencia máxima de las CCM's construidas, se monitoreó el voltaje de salida para cada celda hasta que este fue constante, una vez alcanzado se caracterizaron por la técnica LSV.

En la figura 37 muestra las curvas de densidad de potencia vs densidad de corriente obtenida para las tres CCM's, a los treinta días de haber puesto el agua residual, en la cámara anódica, tiempo suficiente para la adaptación de las bacterias a las nuevas condiciones ambientales y el crecimiento de la biomasa.

Se observa que la CCM número tres, con ánodo de NFC/CuO y cátodo de NFC, presentó mayor densidad de corriente ($81.41 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$) y densidad de potencia ($459.98 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$), en comparación con las otras dos CCM's, lo anterior es debido a la conformación de las NFC/CuO como ánodo y NFC como cátodo, fueron más eficientes como conductores que las otras combinaciones. Además, el comportamiento como ánodo de las NFC/CuO es más eficiente que las NFC

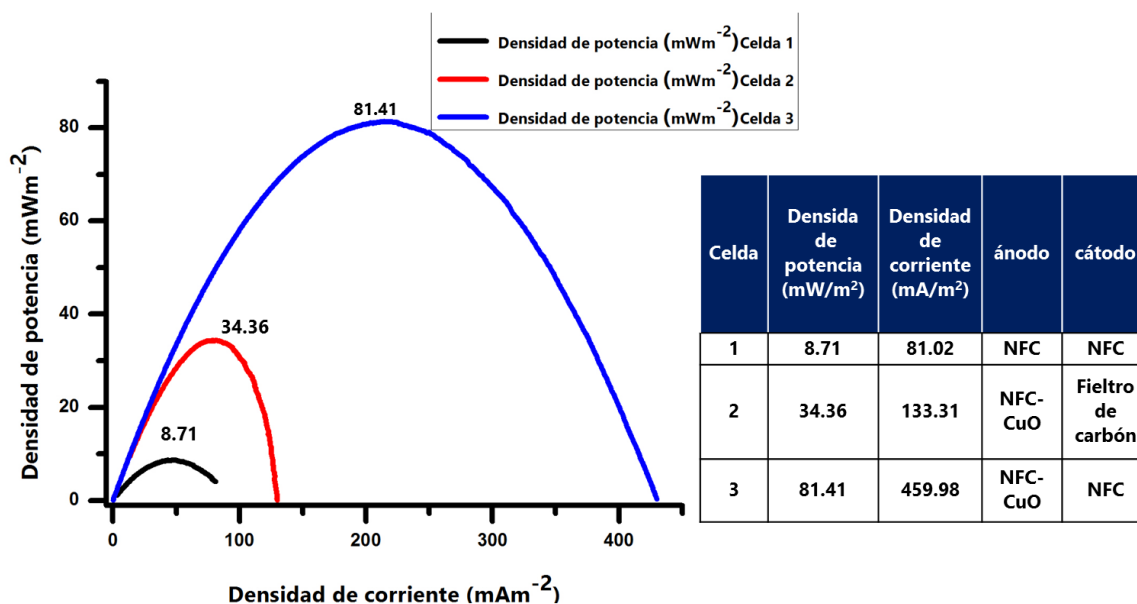


Figura 37. Curvas de densidad de potencia vs densidad de corriente obtenidas para las celdas 1, 2 y 3 a los 30 días de estar activas.

La figura 38 a) muestra las curvas de polarización obtenidas por las tres CCM's, en las cuales se observa que las curvas poseen un comportamiento lineal, sin embargo se ha comprobado que las curvas de polarización obtenidas para CCM's se comportan de manera lineal, debido al solapamiento de pérdidas en estas tres zonas:

Las tres zonas que se encuentran en las curvas de densidad de corriente son:

1.- η_{act} .- Los sobrepotenciales por activación de transferencia de carga que dependen de la naturaleza de los electrodos, catalizadores, además de las actividades de los reactivos.

2.- η_{ohm} .- La otra región son los sobrepotenciales ohmicos que dependen de los materiales utilizados en la construcción de la celda.

3.- η_{conc} .- La transferencia de masa (pérdida por transporte) que en conjunto conforman la R_{int} . de la CCM.(figura 38 b).¹⁰⁴

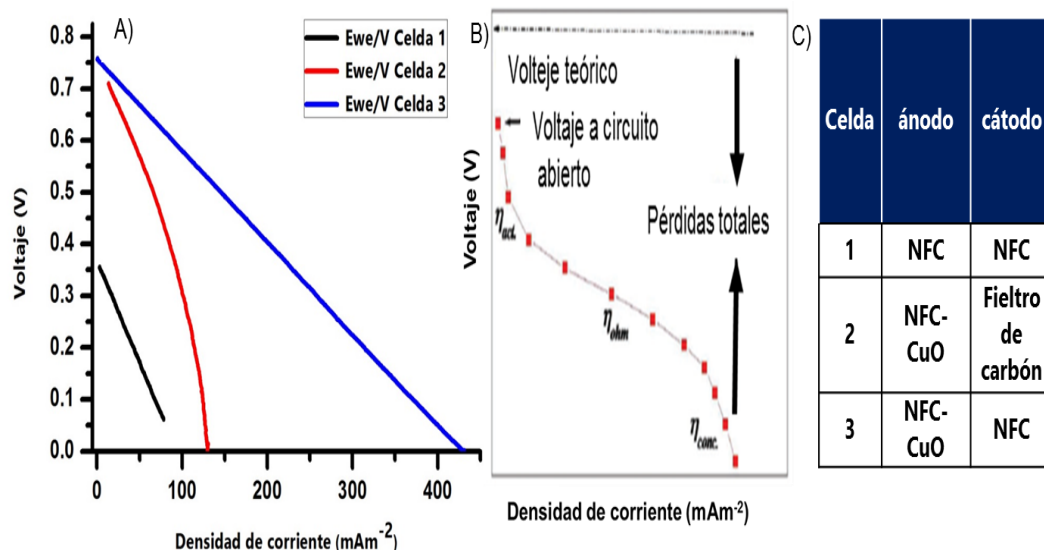


Figura 38. A) Gráfica de curvas de polarización (Voltaje vs Densidad de corriente) de las tres CCM's, B) Curva de polarización ideal y C) tabla descriptiva de las CCM's.¹⁰⁵

La resistencia interna para una CCM se calcula mediante la obtención de la pendiente de la curva de polarización lineal obtenida utilizando la ecuación

$$R_{int} = - \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (9)$$

Donde R_{int} corresponde a la resistencia interna de la celda, ΔE corresponde a la diferencia de voltajes y ΔI corresponde a la diferencia de corriente en la recta obtenida.

En la tabla 3 se describen los valores de densidad de potencia, corrientes máximas, voltajes a la potencia máxima y las R_{int} calculadas para las tres CCM's del presente proyecto.

Como se aprecia en la tabla 3, la densidad de corriente obtenida es mayor para la celda tres que utiliza como ánodo las NFC/CuO con cátodo de NFC, estos valores siguen una tendencia similar a los valores de la R_{int} calculadas en las curvas de polarización. Se puede inferir que existe una relación entre la potencia máxima y la resistencia, así, la celda tres obtuvo un voltaje a la potencia máxima de 0.1769 V con la menor resistencia entre las CCM's con 0.0017 k Ω , por otra parte la celda número dos presentó el mayor voltaje a la potencia máxima de 0.2577 y una resistencia de 0.005 k Ω .

Tabla IV

Rendimiento de las celdas 1, 2 y 3.

Celda	Densidad de potencia (mW/m ²)	Densidad de corriente (mA/m ²)	Voltaje a la potencia máxima (V)	Voltaje promedio (mV)	R interna (k Ω)	R interna (k Ω) electrodo	ánodo	cátodo
1	8.71	81.02	0.1075	234	0.003	7.5	NFC	NFC
2	34.36	133.31	0.2577	234.66	0.0051	12.75	NFC-CuO	Filtro de carbón
3	81.41	459.98	0.1769	281.65	0.0017	4.25	NFC-CuO	NFC

La densidad de potencia de salida es un parámetro que depende de la densidad de corriente y el voltaje de la celda. Este parámetro está relacionado con la cantidad de energía eléctrica que puede producir una celda y depende directamente de la R_{int} de la misma.

En la tabla 4 se compara el rendimiento de las CCM's reportados con anterioridad, considerando sólo como factor similar el cátodo expuesto al aire, esto, sin tomar en cuenta los otros factores, se puede considerar que la densidad de potencia obtenida de 459.98 mWm⁻² en el presente proyecto de investigación.

Tabla V

Comparativa de rendimientos de CCM's con tipo y volumen variable del sustrato en la cámara ánódica y tiempo en días de operación.¹⁰⁶

Volumen de la cámara ánódica en mL.	Tiempo de operación en días	Tipo de cátodo	Sustrato	Generación máxima densidad de potencia mWm ⁻²
800	14	Aire	Extracto de heno	33.13
200	14	Aire	Agua residual y acetato	286
12* proyecto	30	Aire	Agua residual	459.98

En la tabla 5 se describe el rendimiento de las CCM's, que depende de varios factores como su arquitectura, sus electrodos, anolitos, microorganismos, etc., para especificar el impacto de cada factor en forma independiente y pueda ser comparado para determinar su condición, lo anterior puede ser factible, sí sólo tomamos en cuenta ciertos factores reiterativos que sean similares, para establecer la comparación de rendimiento entre CCM's sin que se pueda validar.

Tabla VI

Muestra la comparación de la densidad de potencia generada en las CCM's, reportada por autores y el presente proyecto.

Autor (es).	Volumen de la cámara anódica en mL.	Tipo de ánodo.	Densidad de potencia. mWm^{-2}
Li, J. <i>et al.</i> , 2013.	189	Cepillo de fibras y gránulos de grafito	66.9
You J., <i>et al.</i> 2014.	6.25	Tela y velo de carbón.	60.7
Mehdinia A., <i>et al.</i> 2014.	75	Nanotubos de carbón con óxido de estaño.	1,421
Mehdinia A., <i>et al.</i> 2015.	120	Nanotubos de carbón en 3D esponjoso.	1,624
Presente proyecto	12	NFC/CuO	459.98

Se puede concluir que independientemente de no tener la máxima densidad de potencia comparada con lo reportado por otros autores, debido a la diferencia de factores en la experimentación, que influyen en el rendimiento de la celda de combustible microbiana, se considera que el desempeño de las NFC/CuO, además es factible y sencilla su síntesis, puede ser aplicado como material anódico.

3.5 Caracterización del Carbono orgánico total.

Mediante el analizador de COT, se determinó que la muestra de agua residual utilizada en la cámara anódica de las CCM's, el carbono orgánico total es de 327.74 mg/L y del agua residual urbana es de 14.47 mg/L, lo anterior es debido al crecimiento bacteriano en el agua residual utilizada como sustrato en las CCM's.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

A través de electrospinning, se logró la obtención de nanofibras continuas con morfología uniforme y homogénea, además, el alto número de puntos de coalescencia entre fibras condujo a la formación de una estructura tipo red.

Con el proceso de calcinado, las fibras presentaron un decremento en su diámetro y tamaño, (35 %), además hay una disminución de espacios entre estas, dando forma a un entretelado irregular, esto se asocia a la pérdida de componentes orgánicos de las nanofibras electrohiladas.

Las nanofibras calcinadas están compuestas por carbón, con una cristalinidad de corto alcance.

Se logró la síntesis de CuO vía microemulsión aceite en agua (O/W), presentaron una morfología tipo aguja, aglomeradas con espacio reducido entre éstas, longitud promedio de 500 nm y diámetro promedio de 51.8 nm.

Con el método de ultrasonido, se logró decorar las NFC con nanoestructuras de CuO con más uniformidad tanto en la parte superficial como en el interior de la red, con menos áreas aglomeradas, en comparación con los métodos I y II.

Se confirma mediante la integración de los resultados de las técnicas complementarias, EDXS obtenidos por FESEM, DRX, EDXS y Raman, la presencia de carbono, oxígeno y cobre lo que fundamenta la factibilidad de sintetizar NFC/CuO.

Por medio de la ICP-AES se determinó que la decoración de las nanoagujas de CuO sobre la superficie de las NFC fue del 2.53 %, mejorando así sus propiedades electroquímicas.

Se ensambló una CCM conformada por dos cámaras, con ánodo de NFC/CuO y con cátodo de NFC expuesto al aire y membrana de intercambio protónica, el utilizar las NFC como cátodo expuesto al aire disminuye la resistencia interna de las CCM's

Los valores obtenidos de la densidad de corriente 459.98 mA m^{-2} y densidad de potencia 81.41 mW m^{-2} por la CCM con ánodo de NFC/CuO y cátodo de NFC

sintetizado por nosotros, determina que si es factible aplicar las NFC/CuO como ánodo en CCM's.

Se determinó que la muestra de agua residual utilizada como sustrato en la cámara anódica de las CCM's, el carbono orgánico total es mayor que en el agua residual urbana, esto se debe al crecimiento bacteriano.

En futuras investigaciones debería de aplicarse a incrementar el porcentaje de decoración en las NFC, sintetizar nuevos compósitos, y ensayarlos como material anódico para CCM's, dispositivos electrónicos, fotocatalisis, entre otras tecnologías.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 Fuente: Internacional Outlook (2005). International Energy Outlook (2007). Informes elaborados por la Energy Information Administration, del Gobierno de Estados Unidos.
 - 2 Falcón A. J., Lozano E. y Juárez K., (2009). Bioelectricidad. *Biotecnología*. 3.3: 62–78.
 - 3 Rodríguez V. J., Poggi V., H. M., Vazquez L., A. L., Solorza F.O., (2010). Celdas de combustible. *Sociedad Mexicana del Hidrógeno*. 1–228.
 - 4 Revelo Dolly M., Hurtado Nelson H. y Ruiz Jaime O., (2013). Celdas combustibles microbianas (CCM's): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información Tecnológica*. 24:17–28.
 - 5 Logan Bruce E. y Regan John M., (2006). Microbial Fuel Cells Challenges and applications. *Environmental Science and Technology*. 5172–5180.
 - 6 Korneel R., Geerts L., Steven D.S. & Willy V., (2003) A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology Letters* 25: 1531–1535.
 - 7 Ieropoulos I., Greenman J., Melhiush C., (2010) Improved energy output levels from small-scale Microbial. *Bioelectrochemistry* 75: 44-50.
 - 8 Zhuwei D., Haoran L., Tingyue., (2007). A state the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology advances* 25: 464-482.

9 Rahimnejad M., Najafpour G. and Ghoreyshi A.A., (2011). Effect of mass transfer on performance of microbial fuel cell. *Intech 5*: 233–250.

10 Sharma Y., Li B., (2010). The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs). *Bioresource. Technol.* 101: 1844-1850.

11 Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S. D. and Verstraete, W. (2003) A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.* 25(18): 1531-1535.

12 Zhang Y., Jiang Z.H. Ying L., (2015). Application of Electrochemically Active Bacteria as Anodic Biocatalyst in Microbial Fuel Cells. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 43(1), 155-163.

13 Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Reguia S., Aelterman P., Verstraete W. and Rabaey K., (2006). Microbial fuel cell; methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40: 5181-5192.

14 Rabaey K., Lissens G., Siciliano S. D. and Verstraete W., (2003) A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.* vol. 25(18): pp.1531-1535.

15 Capadaglio, A.G., Molognoni D., Puig S., Balaguer M.D. and Colprim J., (2015). Role of operating conditions on energetic pathways in a Microbial Fuel Cell. *Energy Procedia* 74: 728-735.

16 López I. J.D., (2014). Desarrollo de una celda de combustible microbiana (CCM) para aplicación en tratamiento de aguas residuales. Tesis CIDETEQ.

17 Zhang B., Kang F., Tarascon J.M. and Kim J.K., (2016). Recent advances in electrospun carbón nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Progress in Materials Science*. 76: 319-380.

18 Moliner R., (2016). Del carbón activo al grafeno: Evolución de los materiales de carbono. *Boletín GEC* 41: 2-5.

19 Di L.M., Scott K., Curtis P.T. and Head M.I., (2010). Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cel. *Chemical Engineering Journal*. 156: 40–48.

20 Mostafa R., Adhami A., Darvari S., Zirepour A. and Sang-Eun O., (2015). Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexandria Engineering Journal*: 54: 745–756.

21 Zhang Z., Mo G. Q., Lia X.W., Zhang W.D., Zhang J.Q., Ye, J. S., Huang X.D. and Yu C. Z., (2011). Treating refinery wastewaters in microbial fuel cells using separator electrode assembly or spaced electrode configurations. *Power Sources* 196:13 5402–5407.

22 Rengasamy K., Bin W., Jin X., Wong J., Lee P.K. and Leung M.K., (2015). Interfacial electron transfer and bioelectric catalysis of carbonized plant material as effective anode of microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*. 157: 314–323.

23 Santoro C., Babanova S., Artyushkova K., Cornejo J.A., Ista L., Bretschger O., Marsili E., Atanassov P. and Schuler A.J., (2015). Influence of anode surface chemistry on microbial fuel cell operation. *Bioelectrochemistry*. 106: 141–149.

24 Kirubaharan C., Kannappan S.J., Gnana k.G., Senthilkumar N. and Jae-Hyung J., (2015). Nitrogen doped graphene sheets as metal free anode catalysts for the high performance microbial fuel cells. *International journal of hydrogen energy*. XXX: 1 – 10.

25 Tang J., Shanshan C., Yong Y., Xixi C. and Shungui Z., (2015). In situ formation of graphene layers on graphite surfaces for efficient anodes of microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics* 71: 387–395.

26 Yang-Yang Y., Chun Xian G., Yang-Chun Y., Chang Ming L. and Hao S., (2015). Nitrogen doped carbon nanoparticles enhanced extracellular electron transfer for high-performance microbial fuel cells anode. *Chemosphere* 140: 26–33.

27 You J., Santoro C., Greenman J., Melhuish C., Cristiani P., Baikun and Leropoulos L., (2014). Micro-porous layer (MPL)-based anode for microbial fuel cells. *Energy*: 21811–21818.

28 Li J., Liu Ch., Liao Q., Zhu X and Ye D., (2013). Improved performance of a tubular microbial fuel cell with a composite anode of graphite fiber brush and graphite granules. *International journal of hydrogen energy*. 38: 15723–15729.

29 Zhang Z., Mo G. Q., Lia X.W., Zhang W.D., Zhang J.Q., Ye, J. S., Huang X.D. y Yu C.Z., (2011). Treating refinery wastewaters in microbial fuel cells using separator electrode assembly or spaced electrode configurations. *Power Sources* 196:13 5402–5407.

30 Celal E., Gang Yang, Paul de Figueiredo, Reza Sadr, Choongho Yu y Arum Han, (2015). Three-dimensional porous carbon nanotube sponges for high-performance anodes of microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 298: 177–183.

31 Hidalgo D., Sacco A., Hernández S. and Tommasi T., (2015). Electrochemical and impedance characterization of Microbial Fuel Cells based on 2D and 3D anodic electrodes working with seawater microorganisms under continuous operation. *Bioresource Technology*. 195:139– 146.

32 Zhenhai W., Suqin C., Shun M., Shumao C., Ganhua L., Kehan Y., Shenglian L., Zhen H. and Junhong C., (2103). TiO₂ nanoparticles-decorated carbon nanotubes for significantly improved bioelectricity generation in microbial fuel cells. *Journal of Power Sourcers*. 234: 100–106.

33 Jie L., Qingmei S. and Gaohui D., (2012). Facile synthesis of flowerlike CuO by double-hydroxydes treatment and their electrochemical properties. *Materials Letters*, 84:97–100.

34 Anguo X., Shibiao Z., Chenggang Z., Yongbing Z. and Xian D., (2015). Improved electrochemical performances of CuO nanotube array prepared via electrodeposition as anode for lithium ion battery. *Material Research Bulletin*. 70: 795–798.

35 Streinhauer S., Brunet S., Maier T., Mutinati G.C., Kock A., Freudenberg O., Gspan C., Grogger W, Neuhold A. and Resel R., (2013). Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*.187: 50–57.

36 Mehdinia A., Ziaeib E. and Jabbari A., (2014). Facile microwave-assisted synthesized reduced graphene oxide/tin oxide nanocomposite and using as anode material of microbial fuel cell to improve power generation. *Elsiever*: 1060-1080.

37 Mehdinia A., Ziaeib E. and Jabbari A., (2014). Multi-walled carbon nanotube / SnO₂ nanocomposite: a novel anode material for microbial fuel cells *Institut electrochimica Acta*. 130: 512–518.

38 Zhang Z., Mo G.Q., Lia X.W., Zhang W.D., Zhang J.Q., Ye J.S., Huang X.D. and Yu C.Z., (2011). *J. Power Sources*196:13 5402–5407.

39 Yousef A., Brooks R.M., M.M. El-Halwany, Nasser A.M. Barakat, Mohamed H. EL-Newehy and Hak Y.K., (2015). CuO-decorated, carbon-doped rutile TiO₂ nanofibers via one-step electrospinning: Effective photocatalyst for azo dyes degradation under solar light. *Chemical Engineering and Processing*. 95: 202–207.

40 Lia M., Liub L., Xiongb Y., Liub X., Nsabimanaa A., Boa X. and Guoa L., (2015). Bimetallic MCo (M = Cu, Fe, Ni, and Mn) nanoparticles doped-carbonnanofibers synthesized by electrospinning for nonenzymatic glucose detection. *Sensors and Actuators. B* 207: 614–622.

41 Wei W., Nan W., Jing X., Qinghua C., Qingrong Q., Yongjin L., Xinping L., Liren X. and Baoquan H., (2014). Preparation and characterization of PVC-based carbon nanofibers with barrel-like graphite granules by electrospinning. *Materials Letters*. 126: 48 – 51.

42 Bai Y., Huang Z., Yu X. and Kang F., (2014). Graphene oxide-embedded porous carbon nanofiber webs by electrospinning for capacitive deionization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 444: 153 – 158.

43 De-Qing C., Bao-Guang M. and Li-Min W., (2013). Microemulsion-based synthesis of hierarchical 3D flower like CuO nanostructures. *Materials Letters*. 105: 151 – 154.

44 Rashad M.M., Soltan S., Ramadan A.A., Bekheet M.F. and Rayan D.A., (2015). Investigation of the structural, optical and magnetic properties of CuO/CuFe₂O₄ nanocomposites synthesized via simple microemulsion method. *Ceramics International*. 41: 2237–2245.

45 Weixin Z., Hui W., Yingmeng Z., Zeheng Y., Qiang W., Jianfeng X. and Xiaoning Y., (2013). Facile microemulsion synthesis of porous CuO nanosphere film and its application in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 113: 63 – 68.

46 Gacia, P. D., Shrestha L. K., Bairy P., Sanchez-Ballester N. M., Hill J. P., Boczkowska A., Abe H. and Ariga K., (2015). Low-temperature synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures with temperature-controlled morphological variations. *Ceramics International*. 41: 9426–9432.

47 Tingting J., Yongqian W., Dawei M., Xiuling W., Junxia W. and Jieyu C., (2014). Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties. *Applied Surface Science*. 311: 602–608.

48 Sonia S., Poongodi S., SureshKumar P., Mangalaraj, Andian P. and Viswanathan C., (2015). Hydrothermal synthesis of highly stable CuO nanostructures for efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *Materials Science in Semiconductor Processing*: 30: 585–591.

49 Hui Z., Shengzhong L., Xiangyang M. and Dereng Y., (2008). Controllable growth of dendrite-like CuO nanostructures by ethylene glycol assisted hydrothermal process. *Material Research Bulletin*. 43: 1291 – 1296.

50 Dar M.A., Ahsanulhaq Q., Kim Y.S., Sohn J.M., Kim W.B. and Shin H.S., (2009). Versatile synthesis of rectangular shaped nanobelt-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism. *Applied Surface Science*. 255: 6279–6284.

51 Tugba İ., Figen K. and Cengiz K., (2014). Template-free hydrothermal method for the synthesis of multi-walled CuO nanotubes. *Materials Letters*. 130. 68 70.

52 Xuefang C., Ying H., Xiang Z., Chao L. and Ke W., (2015). Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium ion batteries. *Materials letters*. 152: 181–184.

53 Zhao J., Yin J. and Yang M., (2014). Hydrothermal synthesis and magnetic properties of CuO hollow microspheres. *Materials Research Bulletin*. 49: 83 – 87.

54 Ke Y., Shan L., Yan-Yan D., Bo W., Jing B. and Ming-Guo M., (2016). Comparative study of CuO crystals on the cellulose substrate by the microwave-assisted hydrothermal method and hydrothermal method. *Materials and Design*. 90: 129.

55 Rodríguez O.M.A. (2015) Evaluación anódica de NFC decoradas con nanoestructuras de CuO en una celda de combustible microbiana. Tesis, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

56 Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu Ch. and Shihe Y., (2014) CuO nanostructures: Synthesis, Characterization, growth mechanism, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*. 60: 208-337.

57 Yu X.Z., Fei L. and Ming H., (2013). One-step hydrothermal synthesis of hierarchical MnO₂-coated CuO flower-like nanostructures with enhanced electrochemical properties for supercapacitor. *Materials letters*. 112: 203–206.

58 Kyungil K., Biplab K. D., Jae W.S., Young B.P. and Hyung W.P., (2015). Effect of CuO nanostructure morphology on the chemical properties of CuO/woven carbon fiber/vinyl ester composites. *Composites: Part A*. 78: 48–59.

59 Karthikeyan K. y Sang-Jae Kim, (2013). Growth, characterization and electrochemical properties of hierarchical CuO nanostructures for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*. 48: 3136–3139.

60 B. Zun Y.Z., Long H.D., Zang M.M., Li, J.L., Duvail X.Y., Jiang H. and Yin L., (2014). Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Progress in Polymer Science*. 39, 862-890.

61 Calderón, A.J.M. y Martínez, R.H.A., (2012). Obtención de fibras poliméricas a partir de la técnica de “Electrospinning” para aplicaciones biomédicas. Tesis. Universidad Autónoma de Occidente. Santiago de Cali.

62 Duque S.L.M; Rodríguez L. y López M.; (2014). Electrospinning: La era de las nanofibras. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 14(1), 10-27.

63 Pérez, G.I.A. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Óxidos de Cu y Sn por el método de microemulsión de aceite en agua y su evaluación como electrodo en baterías de ion litio. U.A.N.L. Tesis.

64 Khalil, C.L.E. (2015). Síntesis de nanomateriales en microemulsión bicontinua, comparativa entre el uso de precursores hidro y liposolubles. INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY. Tesis.

65 Microemulsión, consulta el 7 de marzo de 2016. http://datateca.unad.edu.co/contenidos/201604/201604_Modulo_exe/exefiscoq28_enero/leccion_no_28_coloides_liofilicos_y_liofobicos.html.

66 Microemulsión. Consulta el 7 de marzo de 2016 http://datateca.unad.edu.co/contenidos/201604/201604_Modulo_exe/exefiscoq28_enero/leccion_no_28_coloides_liofilicos_y_liofobicos.html.

67 Calero N., Muñoz J. y Guerrero A., (2013). Efecto del pH en emulsiones O/W formuladas con proteína de patata y quitosano. Grasas y aceites. 64: 15-21.

68 Eastoe J., Hollamby M.J. and Hudson L., (2006) Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. Advances in Colloid and Interface Science. 128-130: 5-15.

69 Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Artículos mundo nano. Volumen 5, 1. 1 – 13.

70 Baño sónico. Consulta el 18 de abril de 2017.
<https://es.scribd.com/doc/85282720/Bano-ultrasonico>.

71 Ubero, P.N., (2009). Técnicas de microscopías aplicadas a las ciencias forenses. Universidad de Murcia. 1 – 12.

72 Microscopía electrónica de barrido. Consulta el 7 de marzo de 2016.
Servicios técnicos de investigación. Universidad de Alicante
<https://sstti.ua.es/>.

73 Microscopio electrónico de barrido. Consulta el 7 de marzo de 2016.
<http://rosellminerals.blogspot.mx/2014/05/sem-edxs-el-microscopio-electronico-html>.

74 García G.N.A., (2013). Desarrollo de redes compuestas por nanofibras duales electrohiladas de TiO₂ y Carbón, con potencial aplicación en una celda de combustible microbiana. U.A.N.L., TESIS.

75 Microscopio electrónico de transmisión. Consulta el 9 de marzo de 2018. <http://www.pardell.es/microscopía-electronica-de-stem-.html>.

76 Barriga Castro E., (2014). Síntesis y caracterización de nanoalambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas diseñadas. UANL. Tesis.

77 Skoog, D., Holler, F. and Nieman, T. Principios de análisis instrumental. 5ª ed. McGraw-Hill, México, 2001.

78 Principios de rayos X. Consulta el 7 de marzo de 2016.
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Caracterizacion_de_materiales_23302.pdf.

79 Departamento de Química Física, Universidad de Granada OLM, Estructura de macromoléculas, 132–171.

80 Servicio de microscopía electrónica. SCAI. Universidad de Málaga. Consulta el 7 de marzo de 2016. <http://www.uma.es/sme/> <http://www.scai.uma.es/>
<http://www.uma.es>.

81 Consulta el 18 de abril de 2017
https://uam.es/personal_pas/txrf/TXRF2.html.

82 SCAI Servicio de microscopía electrónica de Transmisión .Consulta el 7 de marzo de 2016.
http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html

83 Técnica de ICP-AES. Consulta 04 de abril de 2018.
<http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/ensayos-mediante-tecnica-icp-aes>.

84 Medvedev N., Shaverina A.V., Tsygankova A.R. and Saprykin A. I., (2018). Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma massspectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide. Spectrochimica Acta Part B. 142: 23 – 28.

85 Baeza R.A., et al., (2011). Principios de electroquímica analítica. Documentos de apoyo UNAM. Pp. 1 -77.

86 Estrada A.E.B. y Salazar O.M.S. Generación de energía eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales por medio de Bioceldas. IMTA SEMARNAT. 1-75.

87 Consulta el 18 de abril de 2017 Read more:
<http://laquimicaylaciencia.blogspot.com/2011/03/1-celdas-electroquimicas.html#ixzz4tB1QsgNI>.

88 Fan Y., Hu H. and Liu H., (2007). Sustainable Powr Generation in Microbial Fuel Cell Using Bicarbonate Buffer and Proton Transfer Mechanisms. Environ Science Technology. 41: 8154 – 8158.

89 Deval A. and Dikshit A.K., (2013). Construction, working and standardization of Microbial Fuel Cell. APCBEE Procedia. 5: 59-63.

90 Paitier A., Godain A., Lyon D., Haddour N., Vogel T.M. and Monier J.M., (2017). Microbial fuel cell anodic microbial population dynamics during MFC start-up. Biosensors and Bioelectronics. 92: 357-363.

91 Zhao F., Slade R.C.T. and Varcoe J.R., (2008). Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. Chemical Society reviews: 38: 1926 – 1939.

92 Análisis del Carbono orgánico total, consulta el 27 de junio de 2018. repositorio.inecc.gob.mx/ae2/ae_553.7078_m495-8_vol_iii_0001.pdf.

93 COS 5 .1 Grasas y Aceites 579 5 .2 Carbono Orgánico Total (COT), consulta el 27 de junio de 2018.
<https://es.hach.com/asset-get.download.jsa?id=50613973176>

94 García, G.N.A. (2013). Desarrollo de redes compuestas por nanofibras duales electro hiladas de Ti O₂ y Carbón, con potencial aplicación en una celda de combustible microbiana. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis.

95 Newcomb B.A., (2016). Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites: Part A*. 91: 262 – 282.

96 He Y., Wang L. and Jiaal D., (2016). Coal/PAN interconnected carbon nanofibers with excellent energy storage performance and electric Conductivity. *Electrochimica Acta*.194: 239–245.

97 Zhao H., Min X., Wu X., Wang H., Liu J., Zhang Z., Huang Z., Liu Y. and Fang M., (2017). Microestructure and electrochemical properties of polyacrylonitrile-based carbón and nanofibers fabricated by centrifugal spinning. *Chemical Physics letters*. 684: 14–19.

98 Siddiqui H., Q. M.S. and Haque F.Z., (2016). Valuation of copper oxide (CuO) nanoflakes for its suitability as an absorbing material in solar cells fabrication. *Optik*. 127: 3713– 3717.

99 Wang Q., Zhao J., Shan W., Xia X., Xing L. and Xue X., (2014). CuO nanorods/graphene nanocomposites for High-performance lithium-ion battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 590: 424–427.

100 Ye D., Liang G., Li H., Lou J., Zhang S., Chen H. and Kong J., (2013). A novel nonenzymatic sensor base don CuO nanoneedle/graphene/carbón nanofiber modified electrode for probing glucose in saliva. *Talanta*. 116: 223–230.

101 Worsley M.A., Charnvanichborikarn S., Montalvo E., Shin S.J., Tylski E.D., Lewicki J.P., Nelson A.J., Satcher J.H., Biener J., Baumann T.F. and Kucheyeb Sergei O., (2014). Toward Macroscale, Isotropic Carbons with Graphene-Sheet-Like Electrical and Mechanical Properties. *Advances Function Materials*. 24: 4259–4264.

102 Kaur G., Saini K., Tripathi A.K., Jain V., Deva D. and Lahiri I., (2017). Room temperature growth and field emission characteristics of CuO nanostructures. *Vacuum*. 139: 136– 142.

103 Li X., Chen Y., Huang H., Mai Y.M. and Zhou L., (2016). Electrospun carbon-based nanostructured electrodes for advanced energy storage – A review. *Energy Storage Materials*. 5: 58–92.

104 Karra U.K., Manickm S.S., McCutcheon J.R., Patel Nirav and Li B.(2013)., Power generation and organics removal from wastewater using activated carbon nanofiber(ACNF) microbial fuel cells (MFCs). *International Journal of Hydrogen energy*: 38 1588 – 1597.

105 Tian X., Zhao N., Song Y., Wang K., Xu D., Li X., Guo Q. and Liu L., (2015). Synthesis of nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers with superior performance as efficient supercapacitor electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 185: 40–51.

106 Winfield J., Gajda I., Greenman J. and Ieropoulos I., (2016). A review into the use of ceramics in microbial cells. *Bioresource Technology*. 215: 296 303.

ANEXOS

Anexo A. Determinación del tamaño del cristalito del CuO

Para determinar el tamaño del cristalito de CuO se utiliza la ecuación de Sherrer.

$$t = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

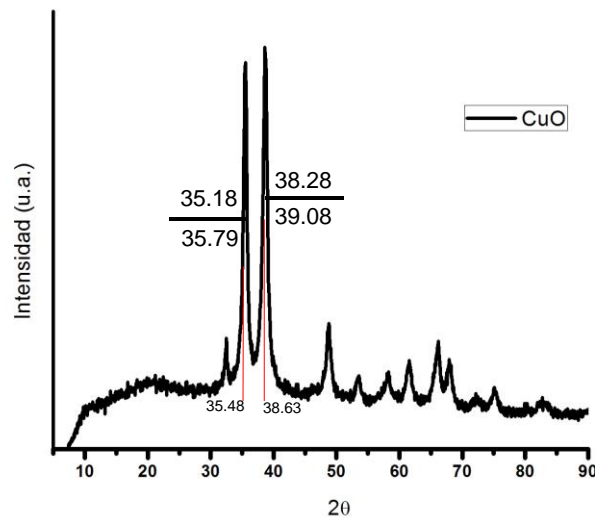
t= Tamaño de partícula.

k= Función de forma de pico (generalmente es 0.9).

λ = Longitud de onda de los rayos X.

β = Ancho de señal a la mitad de la altura máxima.

θ = Es el ángulo de la incidencia.



$$\beta_1 = (35.79 - 35.18) = 0.616$$

$$\beta_2 = (39.03 - 38.24) = 0.796$$

$$\theta_1 = 35.48/2 = 17.74$$

$$\theta_2 = 38.63/2 = 19.31$$

$$\text{Rad } \beta_1 = 0.616/180 = 0.0107$$

$$\text{Rad } \beta_2 = 0.79/180 = 0.0138$$

$$t_1 = (0.9 \times 0.154 \text{ nm}) / 0.017 \times (\cos 17.74) \quad t_2 = (0.9 \times 0.154) / 0.138 \times \cos 17.74$$

nm

$$t_1 = 13.79 \text{ nm}$$

$$t_2 = 10.71 \text{ nm}$$

Fuente	Tamaño cristalito CuO en nm
Software Diffrac.EVA	15.52
Fórmula de Sherrer	13.79

Anexo B. Agua residual municipal o urbana.

Estas aguas se caracterizan por ser residuos líquidos en un conglomerado urbano, de lo cual tiene actividades domésticas e industriales, transportadas por una red de alcantarillado.

Características de aguas residuales municipales. (están varían conforme al sitio de muestreo).

Sólidos totales 987 mg/L

Sólidos fijos 769 mg/L

Sólidos volátiles 218 mg/L

Sólidos suspendidos 167 mg/L

Sólidos disueltos 820 mg/L

Sólidos sedimentable 3.0 mL

Fosfatos 29 mg/L Nitrógeno total 31 mg/L

Nitrógeno orgánico 9 mg/L

Nitrógeno amoniacal 12 mg/L

DBO₅ 301 mg/L

DQO 430 mg/L

Grasas y aceites 96 mg/L

Algunos géneros de bacterias que pueden estar en aguas residuales del tipo urbano son: *Zooglea*, *seudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Achromobacter*, *sp. Corynebacterium*, *Comamonas*, *Brevibacterium*, *Acinetobacter*. Organismos filamentosos como *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, bacterias autotróficas nitrificantes como *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*, bacterias sulfurosas fototróficas *Rhodospirillaceae*.

Anexo C. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

Mediante ICP-AES fue posible determinar que la concentración real de Cu para la muestra NFC/CuO es de aproximadamente 20,211.86 ppm.

Cálculo para determinar el porcentaje de decorado de las nanoagujas de CuO sobre la superficie de las NFC.

Como 1 ppm es igual a 1 mg/kg, entonces 20,211 ppm de Cu, es igual a 20,211 mg/kg.

Para determinar el porcentaje de CuO de nanoagujas de CuO sobre las NFC, se utiliza una operación aritmética de la regla de tres simple.

$$\frac{\text{mg Cu}}{\text{kg muestra}} 20,211 = 20.211 \text{ g} = \underline{2.0211 \%}$$
$$1 \text{ kg} = 1,000 \text{ g} = 100 \%$$

Para determinar el número de moles se debe utilizar la siguiente fórmula.

$$N = \frac{a}{MM}$$

Donde:

N = número de moles

a = gramos de sustancia

MM = masa molecular

Peso molecular del cobre (Cu): 63.55 uma

$$\# \text{ moles} = \frac{\text{masa}}{P.M. \text{ de Cu}} = \frac{20.211 \text{ g}}{63.55} = \underline{0.318 \text{ mol de Cu}}$$

$$\underline{0.318 \text{ mol de Cu} = 0.318 \text{ mol de CuO}}$$

Peso molecular del oxígeno (O): 16 uma

$$\# \text{ moles} = \frac{\text{masa}}{P.M. \text{ de CuO}}$$

Para determinar los gramos de CuO se suma el peso molecular del O con el de Cu, despejando queda así.

$$\text{masa} = (P.M. \text{ CuO})(\# \text{ moles}) = (63.35 + 16)(0.318) = \underline{25.299 \text{ CuO g}}$$

se utiliza una operación de la regla de tres simple para determinar el porcentaje del decorado.

$$25.29 \text{ g CuO} \text{ ---- } \%$$

$$1000 \text{ g CuO} \text{ ---- } 100 \%$$

$$\underline{\text{g de CuO} = 2.53 \%}$$

Anexo D. Cálculos para obtener la densidad de corriente y densidad de potencia de la celda de combustible microbiana.

Muestra selectiva de los datos obtenidos por LSV para la Celda # 4).

Potencial (V)	i /mA	Densidad de corriente(mAm ⁻²)	Densidad de potencia (mWm ⁻²)
0.619771	0	0	0
0.601761	0	0	0
0.361387	5.74E-05	143.377	51.8145839
0.359513	5.77E-05	144.21125	51.84581912
0.357468	5.80E-05	145.05175	51.85135897
0.355563	5.83E-05	145.87275	51.86695261
0.352882	5.87E-05	146.7165	51.77361195
0.350713	5.90E-05	147.583	51.75927668
4.53E-02	1.30E-04	325.0125	14.71416091
4.74E-02	1.30E-04	326.035	15.44874463
4.90E-02	1.31E-04	326.79	16.004769
4.92E-02	1.31E-04	327.825	16.14131622

Cálculo para determinar la densidad de corriente:

Densidad de corriente = (mAm⁻²).

$$\text{Densidad de corriente} = \frac{0.00013 \text{ mA}}{0.0004 \text{ m}^2} \times 1000.$$

$$\text{Densidad de corriente} = \underline{327.82 \text{ mAm}^{-2}}.$$

Densidad de potencia (mWm⁻²)

Donde: mW es miliwatts.

m² es metros cuadrados.

Densidad de potencia = Densidad de corriente X Potencial.

$$= 145.87 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2} \times 0.3555 \text{ V}$$

$$= \underline{51.86 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}}$$

Voltaje a la potencia máxima (V).

Voltaje a la potencia máxima = $\frac{\text{Densidad de potencia}}{\text{Densidad de corriente}}$

$$= \frac{51.86 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}}{327.82 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}}$$

$$= \underline{0.1582 \text{ V}}$$

Voltaje promedio (V)

Voltaje promedio = Voltaje total entre el número de lecturas.

$$= 10,969.2 \text{ V} / 30$$

$$= \underline{365.64 \text{ V}}$$

R interna (kΩ).

La resistencia interna para una CCM se calcula mediante la obtención de la pendiente de la curva de polarización lineal obtenida utilizando la ecuación

$$R_{\text{int}} = - \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

Donde R_{int} corresponde a la resistencia interna de la celda, ΔE corresponde a la diferencia de voltajes y ΔI corresponde a la diferencia de corriente en la recta obtenida.

$$R_{\text{intCCM}} = \frac{0.4995 - 0.025 \text{ V}}{89.98 - 316 \text{ A}} = \frac{0.4695 \text{ V}}{226.02 \text{ A}} = 0.0020 \text{ k}\Omega.$$

$$R_{\text{intCCM}} = \frac{0.4995 - 0.025 \text{ V}}{89.98 - 316 \text{ A}} = \frac{0.4695}{226.02} = 0.0020 \text{ k}\Omega.$$

R interna (k Ω) electrodo.

$$R_{\text{int}} = R_{\text{int cel}} / \text{m}^2 \text{ del electrodo}$$

$$R_{\text{int}} = \frac{0.002 \text{ k}\Omega}{0.0004 \text{ m}^2} = 5 \text{ k}\Omega\text{m}^{-2}$$

Anexo E. Determinación del Carbono orgánico total.

Para realizar el análisis de COT, se preparó una dilución al 20 % (2 mL de muestra de agua residual y 8 mL de agua destilada), posteriormente se analizan las muestras diluídas de agua residual urbana y la utilizada como sustrato en la cámara anódica de la celdas de combustible microbianas, en el equipo de análisis de COT marca TOC – L Shimadzu, los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Muestra	Resultados del Carbono		
	total en mg/L	inorgánico en mg/L	orgánico total en mg/L
Agua residual urbana	72.58	1.196	72.38
Agua residual utilizada en CCM's	1639	0.2775	1638.72

Para determinar el carbono orgánico total se multiplica el resultado obtenido por 0.2.

Agua residual urbana: $72.38 \text{ mg/L} \times 0.20 = 14.47 \text{ mg/L}$

Agua residual utilizada en las CCM's: $1638.72 \text{ mg/L} = 327.74 \text{ mg/L}$

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Jorge Flores Sifuentes

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias con especialidad en Química de los Materiales

Tesis: Síntesis de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de CuO aplicadas como material anódico en una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico

Jorge Flores Sifuentes nació en Monterrey, Nuevo León el 29 de mayo de 1965 en el estado de Nuevo León. Hijo de Felipe Flores Carranza e Isaura Sifuentes González. Casado en 1992 con C.P. Araceli Zamora Reza, procreando como hijo único a Jorge Kin Flores Zamora.

Es Biólogo por la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (1989). Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental (2002) por la Facultad de Ingeniería Civil de la U.A.N.L., becado por CONACYT. A lo largo de su carrera profesional fungió de 1992 a 1997 como Jefe del Departamento de investigación de la Dirección de Ecología del Municipio de Monterrey, N.L., Coordinador de Control ambiental y forestal de 1998 a 2009 en el Municipio de San Pedro Garza García, N.L., reconocido con el premio de Mejor Servidor Público en la Administración 2003 – 2006 y Co Autor del Reglamento para la Protección ambiental y desarrollo sustentable para el Municipio de San Pedro Garza García, N.L. Maestro de Asignatura en la Facultad de Ingeniería Civil U.A.N.L. 2013 – 2017. Participó en el IV Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde como expositor oral en el año 2017.

Síntesis de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de CuO aplicadas como material anódico en una celda de combustible microbiana con membrana de intercambio protónico

Publicación científica

Jorge Flores-Sifuentes, Karen V. Sánchez-Cardona, Francisco J. Acosta-Arreozola, Margarita Sánchez-Domínguez, Lorena L. Garza-Tovar, Selene Sepúlveda-Guzmán, Nelson F. Garza-Montes-de-Oca, Nora A. García-Gómez, Eduardo M. Sánchez-Cervantes. "Preparation of CuO/CNF composite and its performance as anode in a microbial fuel cell with *Shewanella oneidensis* in a half cell configuration". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (submitted 2018).

Participación en Congresos. Modalidad Oral

Jorge Flores-Sifuentes, LC Torres-González, SM de-la-Parra-Arciniega, EM Sánchez-Cervantes, NA García-Gómez, "Síntesis de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de CuO." IV Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, Monterrey, Nuevo León, México, septiembre 6-8 (2017).

Modalidad poster

KV Sánchez-Cardona, **J Flores-Sifuentes**, M Sánchez-Domínguez, LL Garza-Tovar, A Martínez-de-la-Cruz, NF Garza-Montes-de-Oca, EM Sánchez-Cervantes, NA García-Gómez. "Synthesis, characterization and electrical properties of carbon nanofibers decorated with CuO nanoleaves, as possible anode for Microbial Fuel Cells." XXVI International Materials Research Congress, MRS. Cancún Quintana Roo, México, agosto 20-25 (2017).