

**FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA MEMBRANA CONDUCTORA DE
IONES SOPORTADA EN ÓXIDO DE ALUMINIO NANOPOROSO**

DANIEL EDUARDO CÁRDENAS PIÑEROS

JENNY PAOLA MOJICA VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA MEMBRANA CONDUCTORA DE
IONES SOPORTADA EN ÓXIDO DE ALUMINIO NANOPOROSO**

DANIEL EDUARDO CÁRDENAS PIÑEROS

JENNY PAOLA MOJICA VARGAS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico

Director:

Fabián Alirio Ríos Angarita

Ph.D. en Química

Codirector:

Viviana Sánchez Torres

Ph.D. en Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

*A mi **Mamá**, por ser un ejemplo de lucha y fortaleza*

*A mi **Papá**, por ser mi ángel de la guarda*

*A mis **Hermanos**, por ser mis mejores amigos*

*y a toda mi **Familia** por su apoyo*

Daniel Eduardo Cárdenas Piñeros

*A mi **Familia** por su apoyo incondicional y la gran oportunidad
que me ofrecieron para poder cumplir este sueño,
y así en un futuro ser un orgullo para ellos.*

*A mi hijo **Dylan** que al llegar a mi vida se ha convertido
en una motivación más para ser mejor persona y profesional.*

Jenny Paola Mojica Vargas

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darnos fortaleza ante las adversidades.

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) por permitirnos crecer como profesionales y como personas; y a todos los que hicieron ameno el desarrollo de este proyecto en el laboratorio: Marly, Diana, Nerly, Paola, Mabel, Estefany, Carolina, Duván, Yuna, Daniel y sobre todo a Kevin por su constante ayuda y colaboración.

A los profesores Fabián Alirio Ríos Angarita y Viviana Sánchez Torres por todas sus enseñanzas, dedicación, paciencia, oportunidades, confianza y ser nuestras guías.

Al Grupo de investigación de Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente (GIMBA), al Laboratorio de Microscopia, al Laboratorio de Electroquímica y al laboratorio de análisis químico instrumental que sin su ayuda no podría haberse llevado a cabo este proyecto.

A mis amigos Deisy, Camila, Erika y Nicolás por su amistad durante todo el desarrollo de mi carrera universitaria. [Daniel]

A don Eduardo, técnico del laboratorio de operaciones unitarias de la escuela de Ingeniería Química, por su cooperación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	17
1.1. OBJETIVO GENERAL	17
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. MARCO TEÓRICO	18
2.1. ANODIZACIÓN DE ALUMINIO	18
2.2. ANODIZACIÓN EN DOS ETAPAS	20
2.3. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE	21
2.4. ÁNGULO DE CONTACTO	22
2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	23
2.6. CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA	23
3. ESTADO DEL ARTE	25
4. METODOLOGÍA	27
4.1. DIAGRAMA DE BLOQUES	27
4.2. FABRICACIÓN DE MEMBRANAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA	28
4.3. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA MEMBRANA	29
4.4. CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA	29
4.4.1. Construcción de la celda microbiana de combustible	29
5. RESULTADOS	31
5.1. CURVA DE ANODIZACIÓN (CORRIENTE VS TIEMPO)	31
5.1.1. Curva primera etapa	31
5.1.2. Curva segunda etapa	32
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA	33
5.2.1. Microscopía electrónica de Barrido	33

5.2.2.	Espectro Infrarrojo	34
5.2.3.	Ángulo de contacto.....	35
5.2.4.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	36
5.3.	CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA	38
5.3.1.	Curva de Voltaje Vs Tiempo.....	39
5.3.2.	Demanda Química de Oxígeno.....	40
5.3.3.	Eficiencia Coulombimétrica.....	43
6.	CONCLUSIONES.....	44
7.	RECOMENDACIONES	45
	REFERENCIAS	46
	ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Estructura AAO	19
Figura 2. Curva de anodización potencioestática	20
Figura 3. Modificación superficial de las AAO con silanos.....	21
Figura 4. Modificación superficial de la AAO con moléculas fluoradas	22
Figura 5. Formación del ángulo de contacto sobre una superficie.....	22
Figura 6. Esquema de una MFC	24
Figura 7. Montaje de anodizado	29
Figura 8. Montaje celda combustible microbiana.	30
Figura 9. Membrana de alúmina	31
Figura 10. Curva de la primera etapa de anodizado.....	32
Figura 11. Curva de la segunda etapa de anodización.	32
Figura 12. Micrografía SEM. Diámetro de poro	33
Figura 13. Micrografía SEM. Espesor de la membrana	34
Figura 14. Espectro de infrarrojo para una membrana funcionalizada con grupos aminos.....	34
Figura 15. Medida del ángulo de contacto en la AAO	35
Figura 16. Resistencia de las membranas de alúmina modificada contra tiempo de animación	37
Figura 17. Espectros de impedancia electroquímica	38
Figura 18. Voltaje vs tiempo para la membrana de nafion.....	39
Figura 19. Voltaje vs tiempo membrana de alúmina.....	40
Figura 20. Muestras para la curva de calibración de DQO	41
Figura 21. Curva de Absorbancia vs DQO	41

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Resistencia nafion y membrana alúmina modificada	37
Tabla 2. Muestras para la curva de calibración de DQO	40
Tabla 3. Absorbancia de la MFC para la membrana de nafion y de alúmina	42
Tabla 4. Cuantificación de la DQO en la MFC para la membrana de alúmina y nafion.....	42
Tabla 5. Eficiencia cuolombimétrica en la MFC	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Montajes de anodización	54
Anexo B. Montaje remoción primer anodizado.....	55
Anexo C. Montaje para medir Impedancia	56
Anexo D. Prueba de transporte.....	56
Anexo E. Composición de las soluciones anódica y catódica en la MFC	57

RESUMEN

TÍTULO: FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA MEMBRANA CONDUCTORA DE IONES SOPORTADA EN ÓXIDO DE ALUMINIO NANOPOROSO*.

AUTORES: DANIEL EDUARDO CÁRDENAS PIÑEROS**, JENNY PAOLA MOJICA VARGAS**.

PALABRAS CLAVES: MEMBRANA DE ALUMINA, ANODIZADO, HIDROFOBICA, CONDUCTORA DE IONES, CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA.

DESCRIPCIÓN: Las membranas conductoras de protones son una parte fundamental en el funcionamiento de varios tipos de celdas combustibles. En la actualidad el nafion es el material más utilizado para cumplir dicha función, aunque adolece de varias desventajas siendo la más significativa su alto costo. En el presente trabajo se presenta una alternativa de membrana conductora de iones que utiliza alúmina como soporte y una modificación basada en silanos y moléculas hidrofóbicas. Las membranas de alúmina se obtuvieron mediante la anodización del aluminio en un medio ácido a condiciones de tiempo, voltaje, densidad de corriente, concentración del electrolito y temperatura establecidas, con un espesor estimado en 53 μm y un diámetro de poro promedio de 73 nm. La funcionalización fue llevada a cabo utilizando un silano aminado el cual permite movimiento iónico a través de la estructura de la membrana y a su vez sirve como precursor para la formación de un compuesto tipo amida, utilizando un ácido carboxílico fluorado, otorgándole carácter hidrofóbico. Se obtuvieron membranas de alúmina hidrofóbicas con un ángulo de contacto de 147,6° y una resistencia de 120,66 Ω , con estas características se evaluó como separador en una celda combustible microbiana, y se comparó con el nafion, debido a que es el material de referencia usado en este tipo de celdas y que se caracteriza por su alta estabilidad electroquímica, buena resistencia mecánica y alta conductividad iónica; al encontrarse similitud en las curvas de voltaje contra tiempo y disminución de la demanda química de oxígeno, se concluyó que la membrana de alúmina modificada puede ser una alternativa viable como separador en celdas combustible microbianas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, Ph. D en Química. Codirector: Viviana Sánchez Torres, Ph. D en Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: FABRICATION AND EVALUATION OF AN ION CONDUCTOR MEMBRANE SUPPORTED IN NANOPOROUS ALUMINIUM OXIDE*.

AUTHORS: DANIEL EDUARDO CÁRDENAS PIÑEROS**, JENNY PAOLA MOJICA VARGAS**.

KEYWORDS: ANODIZED, ALUMINUM OXIDE MEMBRANE, HYDROPHOBIC, ION CONDUCTOR, MICROBIAL FUEL CELL.

DESCRIPTION: Proton conductive membranes are a basic component of several types of fuel cells. Nafion is currently the material of choice to carry out this function despite its several disadvantages, being the most significant its high cost. In this work, an alternative for ion-conducting membrane using alumina as a support and a modification based on surface silanization coupled with hydrophobic molecules was developed. Alumina membranes were obtained by anodizing aluminum in an acid medium at established conditions of time, voltage, current density, electrolyte concentration and temperature. The thickness of alumina membrane was 53 μm and an average pore diameter of 73 nm. The functionalization was carried out using an aminated silane compound which allows ionic movement through its structure and also act as a precursor for the formation of an amide compound adding a fluorinated carboxylic acid and giving it a hydrophobic character to the surface. Hydrophobic alumina membranes were obtained with a contact angle of 147,6° and a resistance of 120,66 Ω . These membranes were evaluated as a separator in a microbial fuel cell and compared with Nafion as a reference material; since as there is similarity in voltage curves versus time and a decrease in chemical oxygen demand, modified alumina membranes could be a viable alternative as separators in microbial fuel cells.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, Ph. D in Chemist. Codirector: Viviana Sánchez Torres, Ph. D in Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

La fabricación de membranas conductoras de protones es un campo de gran interés para el desarrollo de las celdas combustibles ya que constituyen uno de los componentes de mayor costo junto con el de los catalizadores de los electrodos. Actualmente las membranas más utilizada en la fabricación de celdas combustibles tiene al nafion (Dupont Co., USA) como componente fundamental; la característica más relevante de esta membrana es que permite el transporte de protones con alta eficiencia [1], por lo cual se han convertido en un material de referencia; sin embargo, estas se ven afectadas por factores tales como: reducción en la conductividad iónica cuando se somete a temperaturas superiores a 120 °C [2] y su alto valor comercial [3]. Buscar alternativas al Nafion es, por lo tanto, un problema de central importancia para el desarrollo de las celdas combustibles hoy en día.

En el presente trabajo se propone la fabricación de una membrana conductora de iones que en principio podría funcionar como un sustituyente al Nafión. El material desarrollado utiliza como soporte una membrana nanoporosas de alúmina (AAO Anodic Aluminium Oxide, por sus siglas en inglés) la cual se fabrica mediante oxidación anódica de aluminio en un electrolito ácido, lo que le confiere una estructura formada por celdas hexagonales conteniendo nanoporos cilíndricos en sus centros [4]; debido a la presencia de grupos hidroxilo en su superficie, estas membranas son susceptibles a ser modificadas químicamente de forma económica y eficiente a través del uso de silanos. La modificación química utilizada tiene como componente fundamental un silano aminado el cual actúa como conductor de iones y un ácido carboxílico fluorado el cual le otorga a la membrana propiedades hidrofóbicas [5]. Lo anterior permitió la fabricación de un material que presenta conductividades similares a membranas de Nafión comerciales y con componentes de bajo costo.

Para evaluar el desempeño de la nueva membrana conductora de protones se utilizó una celda de combustible microbiana (MFC Microbial Fuel Cell por sus siglas en inglés). Las MFC son una alternativa de energía limpia que transforma la energía química presente en un sustrato biodegradable en energía eléctrica a través del uso de microorganismos [6]. Los resultados mostraron que efectivamente el material elaborado durante el presente proyecto tiene un desempeño similar al Nafión en las condiciones de operación de una MFC.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Fabricar una membrana conductora de iones soportada en óxido de aluminio nanoporoso y evaluar su desempeño en una celda combustible microbiana.

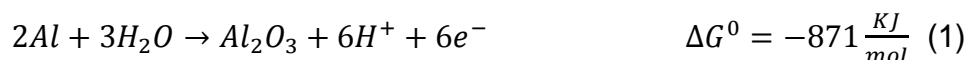
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las condiciones óptimas de operación (voltaje, corriente, tiempo) para la fabricación de membranas nanoporosas de alúmina.
- Modificar químicamente la membrana nanoporosa y evaluar sus parámetros de desempeño en la conducción iónica por medio de impedancia electroquímica.
- Construir una celda combustible microbiana y evaluar el comportamiento de la membrana modificada.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. ANODIZACIÓN DE ALUMINIO

La anodización es un proceso de oxidación electroquímica que se lleva a cabo aplicando un voltaje al aluminio en medio de un electrolito y da como resultado la formación y posterior engrosamiento de su óxido (alúmina); la formación de alúmina se enmarca en la ecuación (1) la cual es espontánea, denotada por el notable cambio en la energía libre de Gibbs [7]

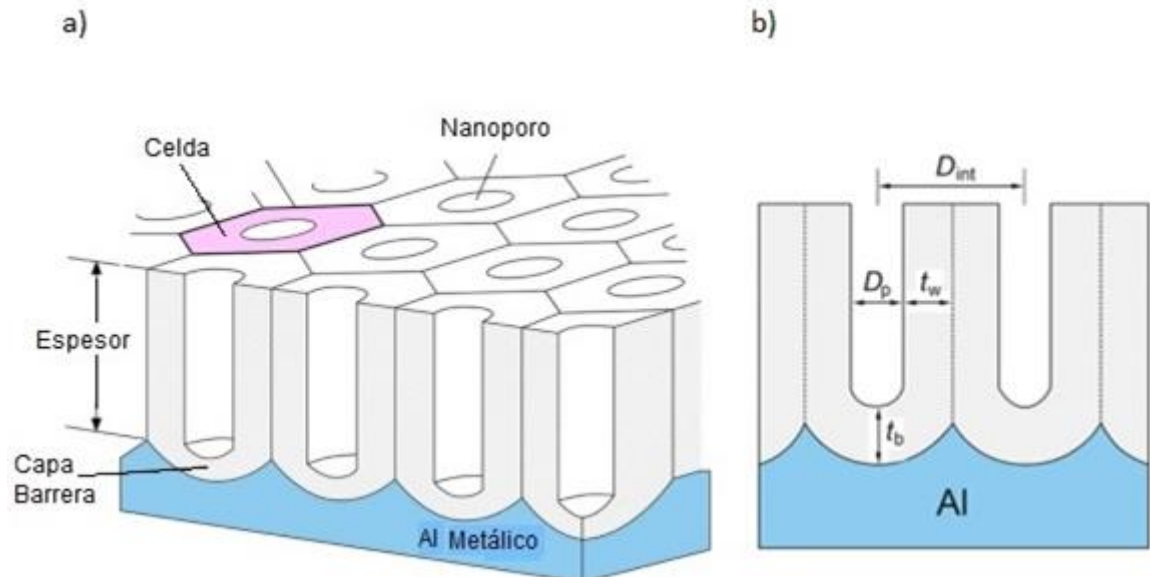


El proceso de anodización depende del pH, es decir, del tipo de electrolito y de su concentración ; en electrolitos de ácidos como sulfúrico, oxálico y fosfórico se da el proceso de formación de poros a través del control de la densidad de corriente en un modo potencioestático, es decir, a voltaje constante, ya que este muestra una relación lineal con el diámetro de poro; a estas condiciones la AAO presenta una estructura tipo panel, donde cada nanoporo con el óxido de aluminio circundante conforma una celda la cual tiene forma hexagonal y en la interfaz metal/óxido está cerrado por una capa de óxido barrera (Figura 1) [8].

Figura 1. Estructura AAO

a) Estructura esquemática b) Vista lateral

Dónde: D_{int} : distancia interpolar, D_p : Diámetro de poro, T_w : Espesor alúmina en cada celda, T_b : Espesor capa barrera

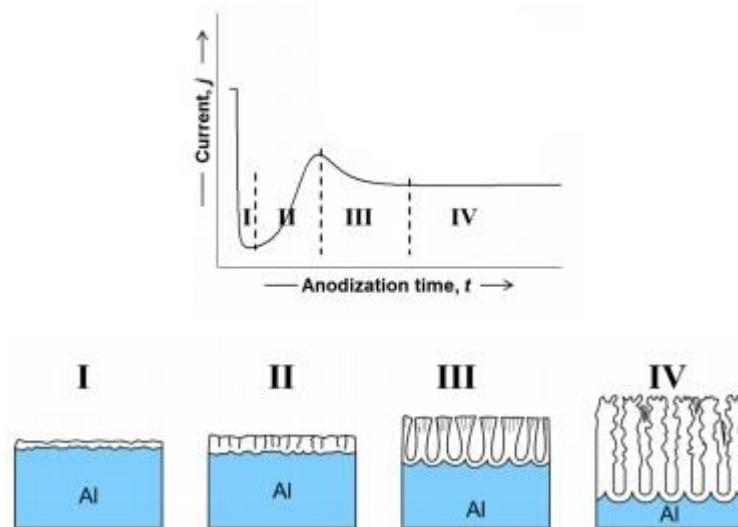


Fuente: LEE, Woo; PARK, Sang-Joon. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. Chemical reviews, 2014, vol. 114, no 15, p. 7487-7556.

La Figura 2 muestra una curva de densidad de corriente contra tiempo típica de anodización potenciostática, la parte inicial de la curva (Etapa I) muestra la formación de una capa homogénea y compacta de alúmina, debido al engrosamiento de esta capa aumenta la resistencia en el circuito de anodización y por consiguiente se presenta el descenso rápido de la corriente. Seguidamente la corriente alcanza el valor mínimo en el proceso (Etapa II), en donde se presenta disolución localizada de alúmina en la áreas más delgadas de la capa de barrera [8], debido a la interacción del electrolito en estas áreas se desarrollan trayectorias de penetración desde la superficie exterior de la película, dando como resultado los precursores de la formación de poros [9]. En este punto aumenta crecientemente la densidad de corriente, debido al aumento del número de poros en desarrollo, donde el crecimiento de estos supera el crecimiento de óxido de barrera, hasta llegar a un

máximo local en la densidad de corriente, debido a la saturación de la superficie en la formación de poros, limitada por la forma hexagonal de celdas que los contienen. Seguidamente se presenta un descenso en la curva de corriente (etapa III) hasta estabilizarse, lo que indica que el crecimiento de alúmina en estado estacionario continuará a partir de entonces (etapa IV), dando como resultado el crecimiento de las películas de óxido poroso [10]

Figura 2. Curva de anodización potenciostática



Fuente: LEE, Kah Peng. Fabrication and Applications of Nanoporous Alumina Membranes. 2013. Tesis Doctoral. University of Bath.

2.2. ANODIZACIÓN EN DOS ETAPAS

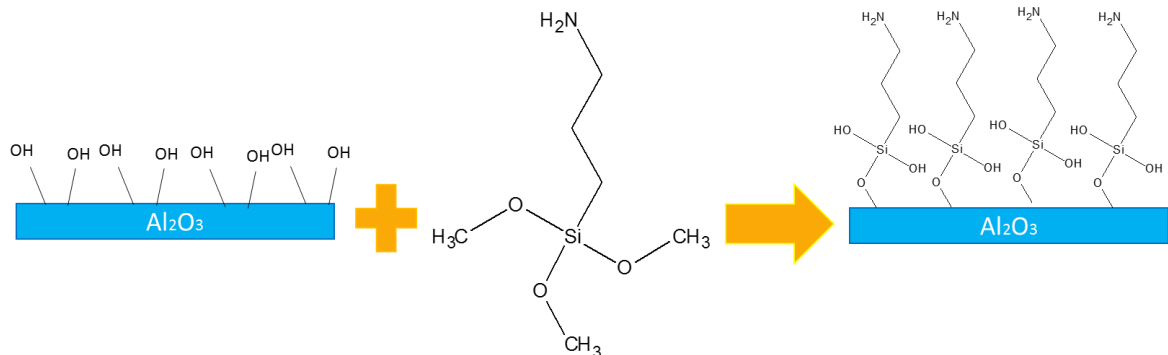
En la anodización de aluminio llevada a cabo en dos etapas, se obtienen AAO de alto grado de ordenamiento. La primera etapa de anodización es llevada a cabo a condiciones específicas dadas por electrolito, temperatura, voltaje, densidad de corriente; en esta lámina de alúmina crecen nanoporos desordenados, por ello, con el fin de tener un mejor ordenamiento se elimina esta capa desordenada, pero

dejando en el sustrato de aluminio las concavidades de los poros formados. El segundo anodizado se lleva a cabo a las mismas condiciones del primer anodizado y allí los poros se nuclean en el centro de cada concavidad y crecen de forma ordenada en el aluminio manteniendo su coherencia direccional [7].

2.3. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE

Algunas superficies de óxidos metálicos se caracterizan por estar hidroxiladas, en estos grupos hidroxilo se pueden anclar grupos aminos (aminación) por medio del uso de silanos. (Figura 3) [11] [12].

Figura 3. Modificación superficial de las AAO con silanos



A partir de la aminación de la superficie se crea el precursor para la formación de un compuesto tipo amida que ofrece estabilidad a la modificación química y la hace menos susceptible a cambios de pH; los grupos aminos de la superficie se unen a moléculas de ácidos carboxílicos fluorados usando EDC (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida) como agente acoplante, y esto permite obtener superficies hidrofóbicas y con conductividad iónica [13] [14].

2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

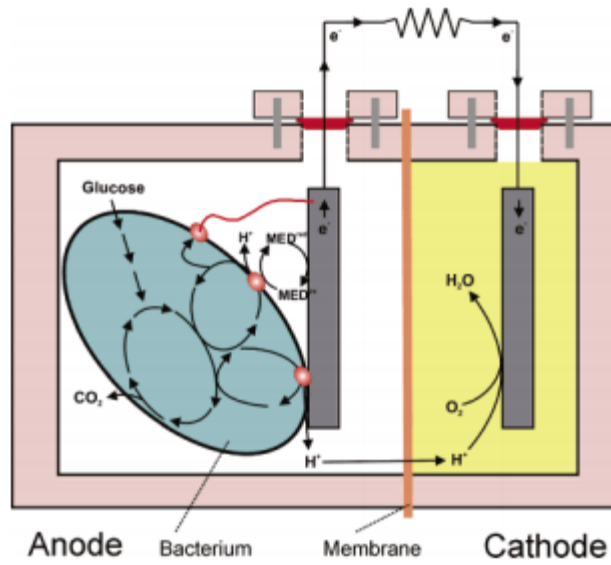
La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy) debido a que se caracteriza por su sensibilidad a los procesos sobre superficies, se ha utilizado en la determinación de mecanismo de corrosión, pilas de combustible, baterías y biosensores describiendo la resistencia eléctrica (compleja) de un sistema [15]. Últimamente la EIS se ha caracterizado por ser una técnica para el estudio de materiales que intervienen en procesos de absorción, transporte de masa, transporte de carga, entre otros [16].

La EIS consiste en la medición de la resistencia del material que se está investigando al paso de la corriente alterna aplicando un potencial sinusoidal en un determinado rango de frecuencias.

2.6. CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA

Una celda combustible microbiana consiste en dos cámaras, una anódica y otra catódica. La energía eléctrica se produce cuando las bacterias en el compartimiento anódico, oxidan el sustrato y transfieren los electrones generados al electrodo. La cámara catódica está conectada internamente a la cámara anódica por un material conductor de protones (membrana de intercambio iónico), y externamente por un circuito eléctrico o simplemente por un cable conductor. Los electrones fluyen desde el ánodo hasta el cátodo donde reaccionan con oxígeno y los protones transferidos para formar agua [17] [18].

Figura 6. Esquema de una MFC



Fuente: LOGAN, Bruce E., et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. Environmental science & technology, 2006, vol. 40, no 17, p. 5181-5192.

3. ESTADO DEL ARTE

El estudio e investigación de la anodización de aluminio empezó hace más de cien años con el objetivo de obtener recubrimientos de alúmina los cuales ofrecen alta resistencia a la corrosión además de un acabado atractivo [19]. A partir del proceso de anodizado se obtienen membranas nanoporosas como lo reporta Li y colaboradores donde se enfoca en la formación de poros y geometría de las membranas de alúmina [20] e igualmente Hebert enfatiza su investigación a la influencia y estabilidad de la formación de poros con respecto al voltaje aplicado [21].

La importancia de este tipo de estructuras nanoporosas radica en su posible uso para almacenar información [22], además de su potencial aplicación como moldes para obtener nanoestructuras [23] [24], así como lo enseña Masuda y colaboradores que mostraron un método novedoso para la fabricación de nanohilos a partir de alúmina nanoporosa como molde, donde se destaca la fabricación de alúmina en dos pasos de anodizado, obteniendo mejor ordenamiento final de la membrana y aumento de regiones libres de defectos en dominios grandes [25].

Sustratos como óxidos metálicos que llevan anclados hidroxilos a su superficie permiten su modificación química a través de la formación de monocapas por lo cual son usados como soporte para obtener superficies hidrofóbicas [26], el estudio de estas superficies está recibiendo gran interés debido a sus propiedades inherentes y se están haciendo grandes esfuerzos por fabricarlas, es así como lo demuestra Kang y colaboradores en donde obtuvieron superficies superhidrofóbicas en alúmina, al sumergir la muestra en una solución con dopamina, tratando de imitar circunstancias naturales como el mecanismo de adhesión de los mejillones [27], también se han obtenido estas superficies hidrofóbicas en modificaciones hechas con ácidos fluorados al anclarse a la superficie de la alúmina [28], es así como

Karaman y colaboradores modificaron membranas de alúmina y demostraron que la superficie funcionalizada era resistente a los cambios de pH, debido a la fuerte adhesión de los ácidos en los sustratos de alúmina [29]; y así mismo Ríos y colaboradores demostraron que membranas de alúmina nanoporosas cuyas superficies se habían modificado con monocapas hidrófobas, conducían la electricidad [5].

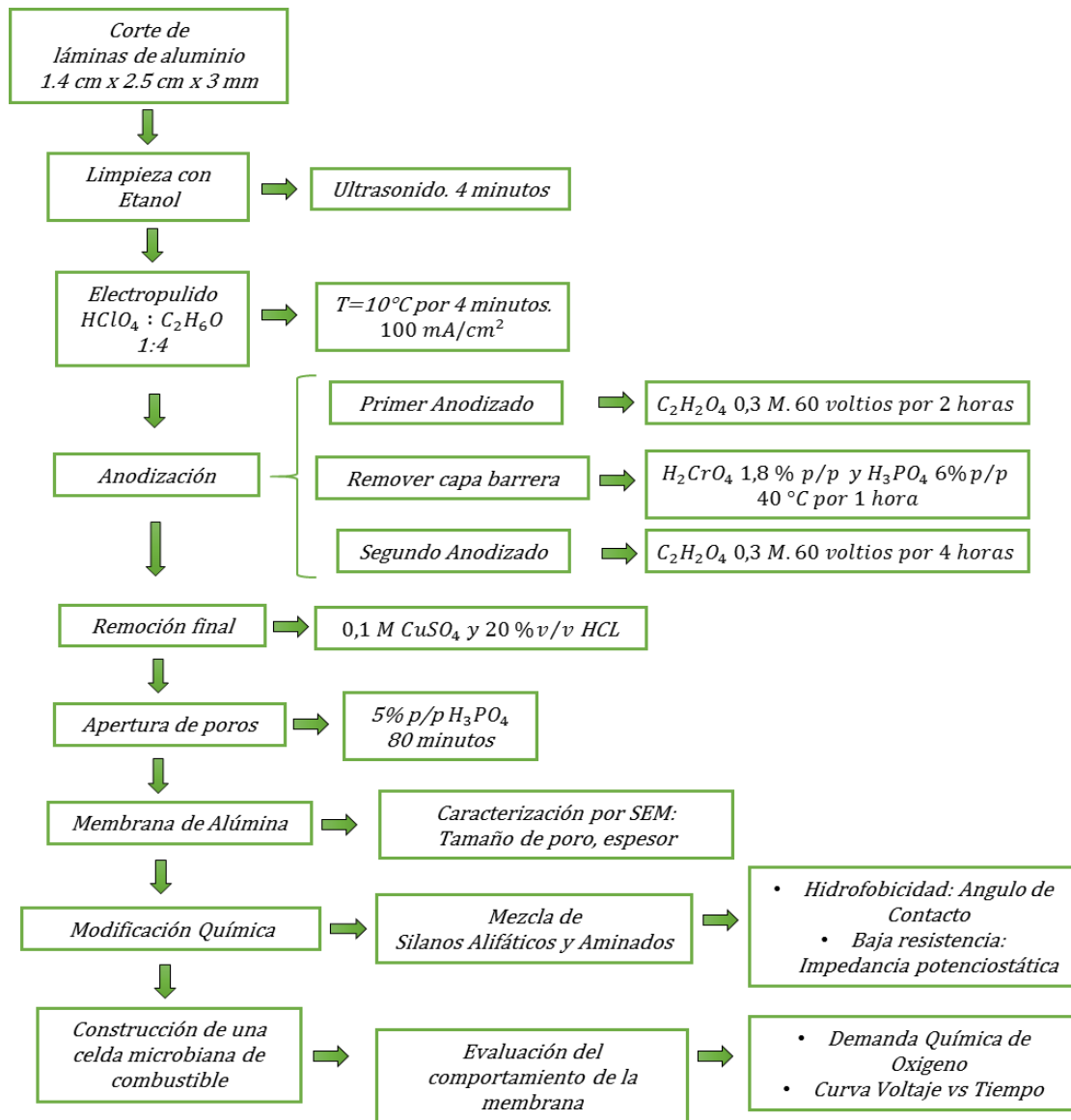
Por otro lado, Wen-Wei Li y colaboradores realizaron un estudio de los diferentes tipos de separadores en las MFC y aseguran que el separador juega un papel importante en las MFC, ya que mejora significativamente el rendimiento de las celdas y además abre alternativas a nuevos materiales [30]; e igualmente Zang corrobora que el separador (membrana) en una MFC es un componente crítico porque permiten la separación de la electrodos, que a su vez reduce la resistencia óhmica entre ellos, obteniendo así una mayor generación de energía [31]. Pero como lo afirma Logan y colaboradores una de las limitantes para llevar a gran escala de producción de las MFC es el alto costo de las membranas, y que la elaboración de membranas de bajo costo podría ayudar a desarrollar tanto esta tecnología como otras de energía renovable [32].

La importancia de las MFC radica en que la electricidad se genera a partir del metabolismo bacteriano [33], y como lo muestra Lui y colaboradores, se puede generar energía a partir de aguas residuales, obteniendo un doble beneficio, depuración de las aguas y obtención de energía verde [34]. Por lo que la utilización de aguas residuales para la producción de bioelectricidad se considera un proceso factible, económico, sostenible y un aporte muy significate en la era actual donde se buscan este tipo de energías renovables [35].

4. METODOLOGÍA

4.1. DIAGRAMA DE BLOQUES

Figura 7. Diagrama de bloques



4.2. FABRICACIÓN DE MEMBRANAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA

Los sustratos utilizados para la anodización fueron láminas de aluminio de 99.99% de pureza con dimensiones de 1.4 cm x 2.5 cm x 3 mm. Las láminas se limpiaron inicialmente en etanol durante cuatro minutos en un baño ultrasónico para remover impurezas superficiales. Posteriormente se procedió a retirar la capa nativa de óxido que presenta la lámina debido a procesos atmosféricos, por medio de un proceso denominado electropulido; el montaje consiste en un sistema de placas paralelas donde se utiliza cobre analítico como cátodo y una lámina de aluminio como ánodo, sumergidas en una solución HClO_4 y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Las placas se someten a una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 suministrada por una fuente TERMO EC 570-90 durante cuatro minutos a una temperatura de $12 \text{ }^\circ\text{C}$.

El proceso de anodización de aluminio se realizó en dos etapas. En la primera etapa se usó un montaje con placas paralelas que utiliza cobre analítico como cátodo y la lámina electropulida como ánodo, se sumergió en una solución de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,3 M con agitación constante y se sometió a un potencial constante de 60 V durante dos horas (Figura 7). La primera capa de anodizado se removi6 en una solución de H_2CrO_4 1,8% p/p y H_3PO_4 6% p/p con agitación constante y temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. En la segunda etapa se aisl6 una cara de la lámina de aluminio y se llev6 a cabo el proceso de anodizado bajo las mismas condiciones de la etapa uno durante cuatro horas. El aluminio que no se oxid6 se removi6 en una solución de HCl 20% v/v y CuSO_4 0,1 M, obteniendo así la membrana de alúmina. La membrana nanoporosa se sometió a una apertura de poros en una solución de H_3PO_4 5 %p/p durante 80 minutos, y finalmente se lav6 y se sec6 en una estufa Memmert.

Figura 7. Montaje de anodizado



4.3. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA MEMBRANA

La modificación química de la membrana también se realizó en dos etapas. La primera etapa consiste en la aminación de la superficie en una solución de 5 ml de tolueno y 100 μ L de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS) durante 3, 6 y 12 horas con agitación constante. La membrana se lavó con etanol y se realizó un proceso de curado en una estufa Memmert a 115°C durante 1 hora. En la segunda etapa la membrana se sumergió en una solución de 2 ml de etanol, 100 μ L de ácido carboxílico 2H, 2H, 3H, 3H-perfluoroundecanoico 50 Mm y 30 mg de EDC como agente acoplante en agitación constante durante 6 horas. Finalmente fue lavada con etanol y secada utilizando flujo de nitrógeno.

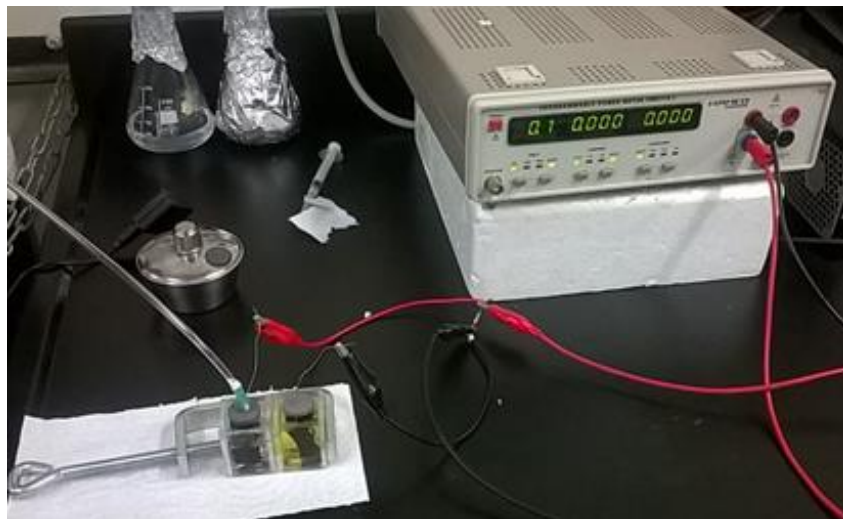
4.4. CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA

4.4.1. Construcción de la celda microbiana de combustible. La MFC fue construida uniendo dos cámaras de acrílico (15 mL de capacidad cada una), las cuales tienen un agujero de 1.05 cm² destinado a permitir el transporte iónico entre el ánodo y el cátodo.

El ánodo y el cátodo van conectados a una resistencia de carga de 1000 Ω . El voltaje producido por la celda es monitoreado utilizando un multímetro digital.

La solución de la cámara anódica está compuesta por 90% de solución de sales (18 mM de lactato de sodio (sustrato)) y 10 % de inóculo (*S. putrefaciens*) el cual consistió de 20 mL de un precultivo a partir de una colonia individual en medio Luria Bertani a 30°C, 18 h. La solución de la cámara catódica está compuesta por una solución tampón de fosfato 50 mM de pH 7, 40 mM de ferrocianuro de potasio [36]. A la MFC se le suministró nitrógeno durante 10 minutos para asegurar un ambiente anaerobio en la cámara anódica (Figura 8). Para evaluar la estabilidad de la celda se realizaron tres ciclos consecutivos cambiando la solución anódica.

Figura 8. Montaje celda combustible microbiana.



5. RESULTADOS

Luego del proceso de anodización, remoción y apertura de poros, se lograron obtener membranas de alúmina de un tamaño 2x1 cm tal como se muestra en la figura 9.

Figura 9. Membrana de alúmina

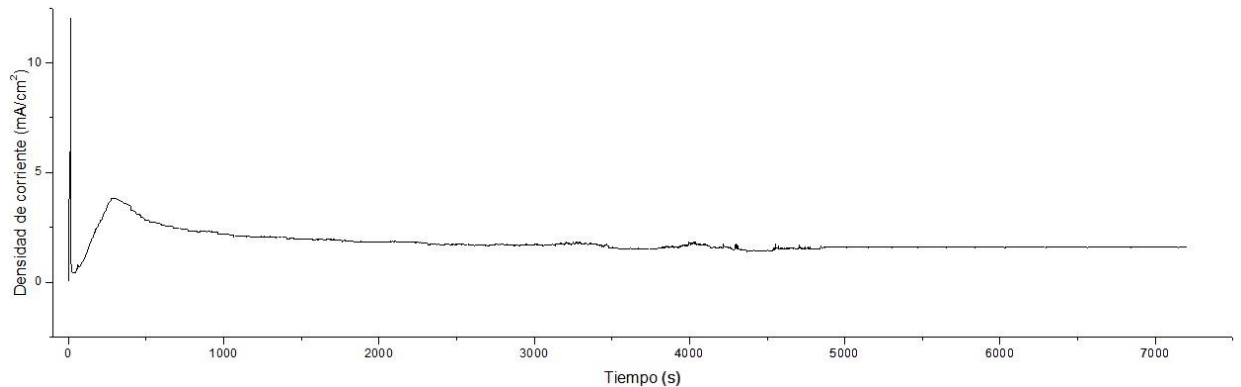


5.1. CURVA DE ANODIZACIÓN (CORRIENTE VS TIEMPO)

5.1.1. Curva primera etapa. En la Figura 10 se puede evidenciar un comportamiento típico de anodización de aluminio donde se ven enmarcadas las cuatro zonas características; la zona I corresponde al rango donde alcanza el máximo valor de densidad de corriente, el cual señala la formación de capa barrera; la zona II está acotada por el rango de aumento gradual de corriente, que señala el comienzo de la disolución localizada de alúmina, es decir, el inicio de la formación de los poros; en la zona III se ve nuevamente un máximo local, demostrando la completa formación de los poros y finalmente en la zona IV se ve una estabilización parcial de

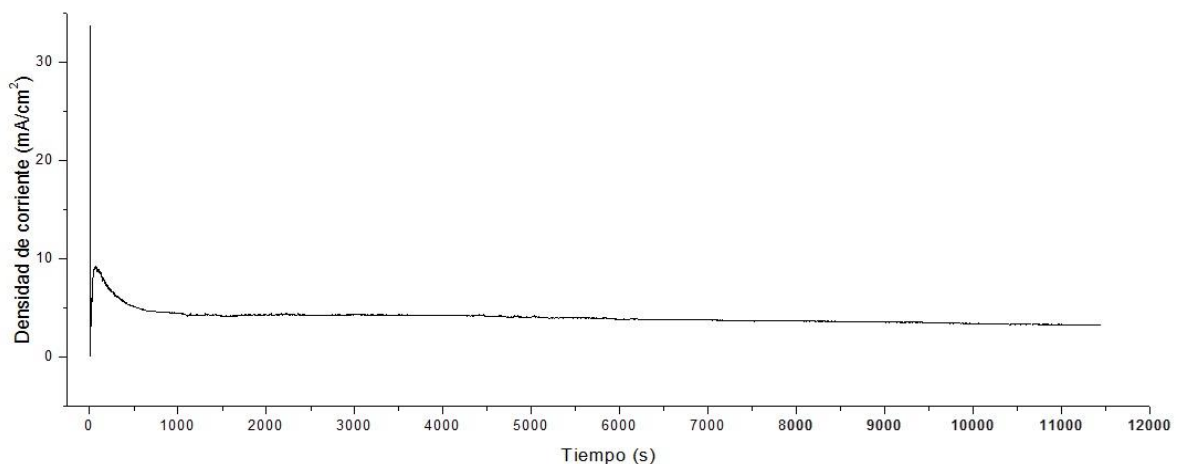
la corriente con una mínima pendiente descendente mostrando que la resistencia cambia al paso del tiempo debido al crecimiento de la película de alúmina.

Figura 10. Curva de la primera etapa de anodizado



5.1.2. Curva segunda etapa. La Figura 11 muestra la curva de anodización en la segunda etapa, al igual que la correspondiente a la primera muestra las cuatro zonas de anodización características, pero las dos primeras en menor tiempo debido a que el sustrato (aluminio) sometido al anodizado, ya tiene los puntos de nucleación formados y las zonas III y IV son similares ya que allí se presenta crecimiento de la alúmina.

Figura 11. Curva de la segunda etapa de anodización.



5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA

5.2.1. Microscopía electrónica de Barrido. A partir de lo reportado por Feiyue Liy y colaboradores donde obtuvieron membranas de alúmina con un diámetro de poro de 60 nm [37], y por Masuda y colaboradores que reportaron un diámetro de poro de 100 nm [25], es válido concluir que el rango de diámetro de poro para una membrana fabricada en ácido oxálico 0.3 M es de 60 a 100 nm; ante el reporte de estos datos se utilizó la técnica de caracterización de microscopia electrónica de barrido para corroborar el diámetro y espesor de la membrana. Las Figuras 12 y 13 muestran las micrografías obtenidas en SEM, y allí se refleja el resultado obtenido, evidenciando un diámetro de poro promedio de 73 nm y un espesor aproximado de 53 μm .

Figura 12. Micrografía SEM. Diámetro de poro

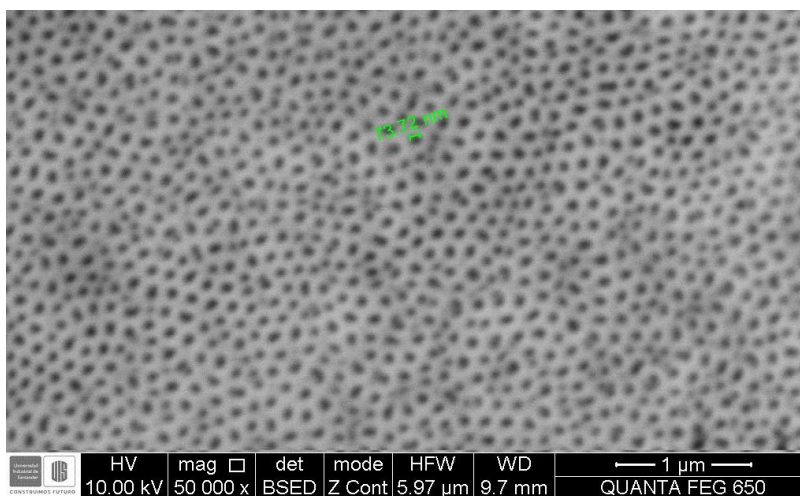
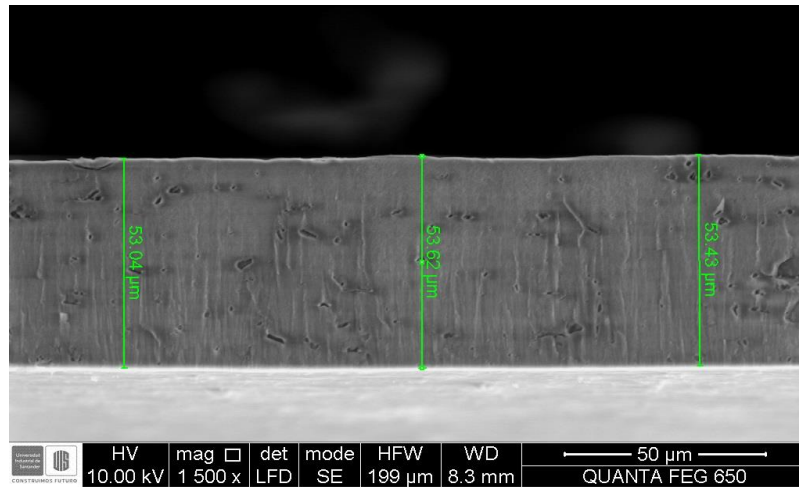
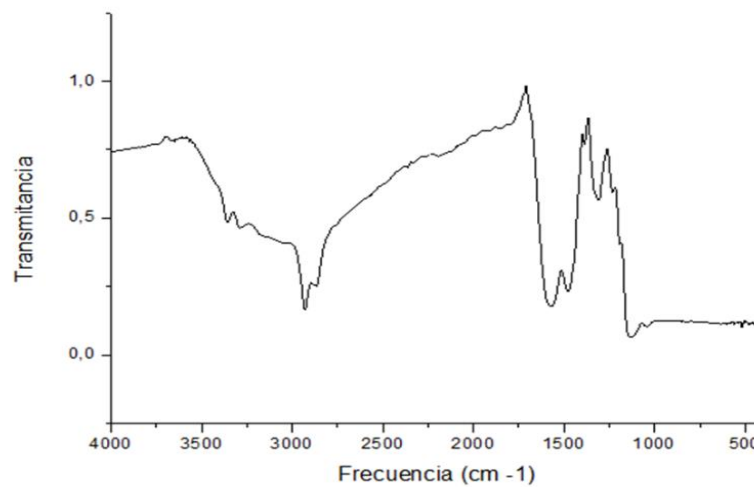


Figura 13. Micrografía SEM. Espesor de la membrana



5.2.2. Espectro Infrarrojo. En la Figura 14 se presenta un espectro infrarrojo obtenido para una membrana de alúmina con la primera modificación superficial, es decir, con su superficie aminada.

Figura 14. Espectro de infrarrojo para una membrana funcionalizada con grupos aminos.

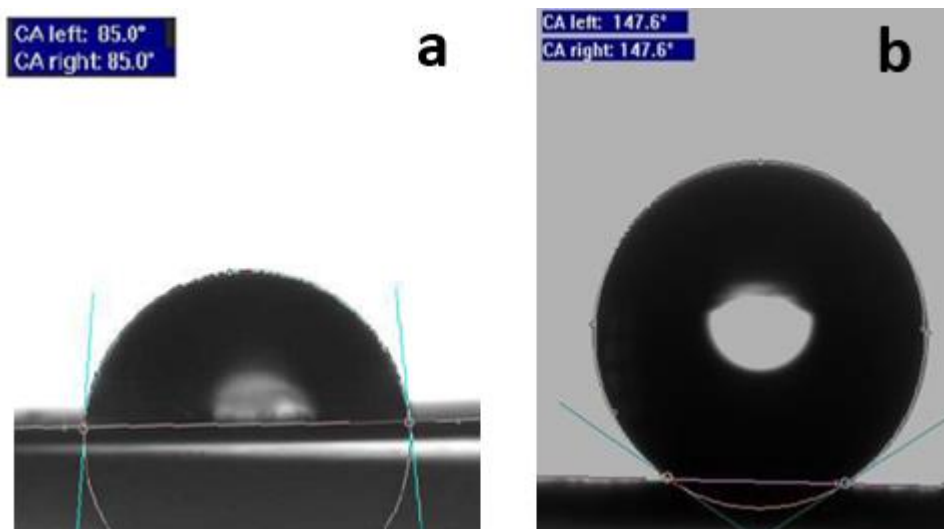


El espectro presentado en la figura 14 tiene características que se pueden asignar a grupos aminopropilo; a pesar de irregularidades tales como la falta de transmitancia por debajo de lo 1000 cm^{-1} , e interferencia por el grosor variable de la superficie que aparece como oscilaciones en la transmitancia, y a su vez en un amplio rango entre 2500 y 3500 se muestran el ensanchamiento del pico por la presencia de grupos hidroxilos en la superficie; se puede apreciar las vibraciones de tensión y flexión para los grupos amina, que aparecen en los rangos de $3389 - 3239$ y $1578 - 1474\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, y las vibraciones de tensión y flexión para los grupos metileno aparecen en los rangos de $1578 - 1474$ y $2981 - 2818\text{ cm}^{-1}$ respectivamente [5].

5.2.3. Ángulo de contacto. Para evaluar la hidrofobicidad de la membrana luego de la funcionalización de su superficie, se realizó el método de la gota en un instrumento Dataphysics SCA20 de ángulo de contacto, en la Figura 15 se muestran los ángulo de contacto obtenidos para una membrana con la primera y segunda modificación.

Figura 15. Medida del ángulo de contacto en la AAO

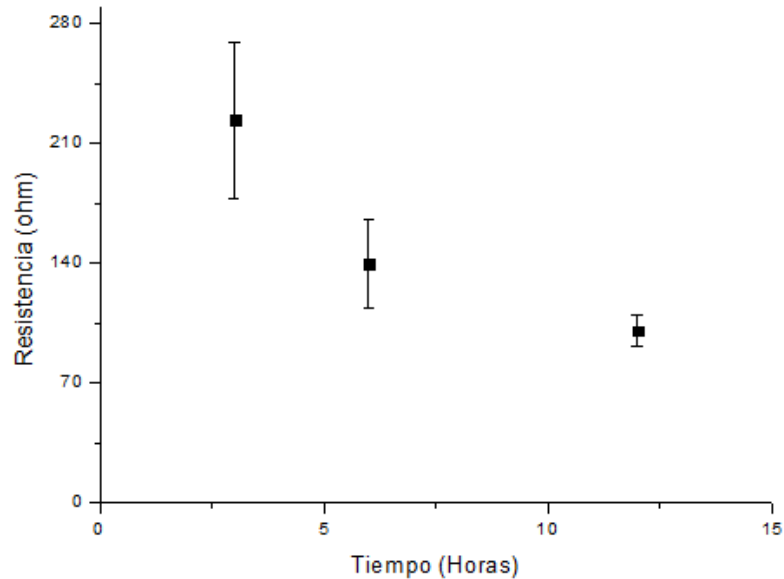
a) Membrana modificada con APTS **b)** Membrana con la modificación final



Como se observa en la Figura 15.a, en la membrana de alúmina modificada con APTS la gota se esparce sobre la superficie y presenta un ángulo de contacto hidrofílico de 85° . Para una superficie hidrofóbica se espera un ángulo de contacto mayor a 90° [12] y con un valor de ángulo de contacto de 147.6° en la membrana de alúmina después de la modificación superficial final (Figura 15.b), se afirma que esta presenta una superficie hidrofóbica mostrando así que la energía superficial de la membrana disminuyó [38], y esto se debe al efectivo anclaje de los modificadores fluorados en la superficie [39].

5.2.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. El valor de la resistencia que presentó la membrana fue medido con un potenciostato Autolab M101, en una celda en forma de U la cual consta de dos compartimientos iguales que posee un agujero de 0.5 cm de diámetro cada uno, separados por la membrana y sellado con una tapa de teflón que cuenta con dos electrodos de Ag y dos electrodos de Ag/AgCl sumergidos en una solución de KCl 1 M. Para obtener el espectro de impedancia se aplicó un potencial sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencias de 1×10^{-1} a 1×10^6 Hz. Se obtuvieron diferentes valores de resistencia al funcionalizar la superficie de las AAO con tiempos de aminación de 3, 6 y 12 horas. En la Figura 16 se observa la tendencia al descenso de la resistencia iónica de la membrana al aumento del tiempo de aminación de la superficie, este comportamiento se asocia a que el APTS permite el movimiento iónico a través de la estructura de la membrana y con el paso del tiempo es mayor la interacción de los grupos amino con los hidroxilos presentes en superficie de las AAO.

Figura 16. Resistencia de las membranas de alúmina modificada contra tiempo de animación



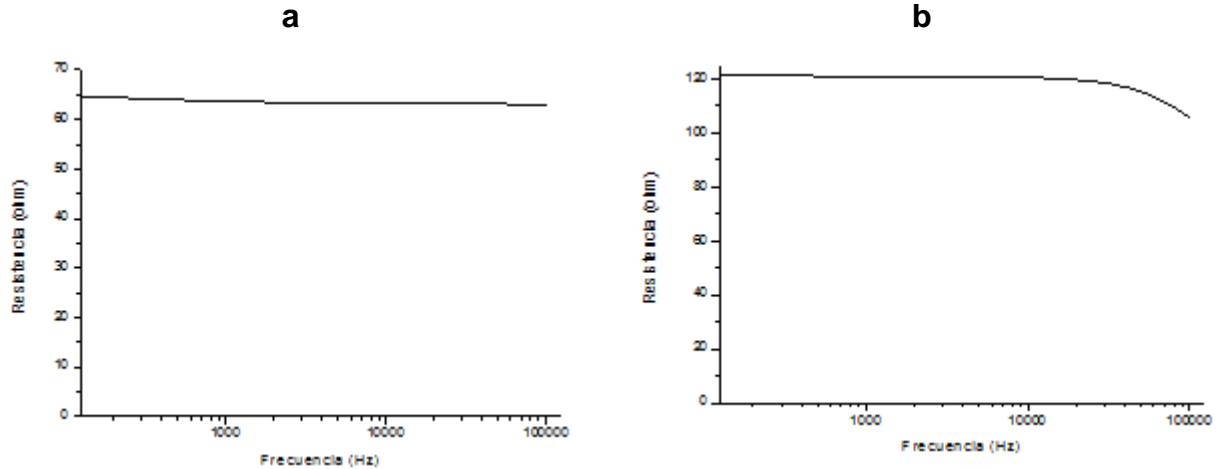
En la Figura 16 se encontró que a un tiempo de modificación de 12 horas se obtuvo el valor más bajo de resistencia y con este parámetro de aminación se modificó la AAO que se evaluó en la MFC; se comparó con el nafion ya que es el material referencia en este tipo de celda, se realizó la medida del espectro de impedancia de este y de la membrana de alúmina modificada químicamente (Figura 17a, 17b). (Tabla 1).

Tabla 1. Resistencia nafion y membrana alúmina modificada

	<i>Resistencia (Ω)</i>
<i>a) Nafion 117</i>	<i>65.3</i>
<i>b) Membrana de alúmina</i>	<i>120.68</i>

Figura 17. Espectros de impedancia electroquímica

a) Nafion b) Alúmina



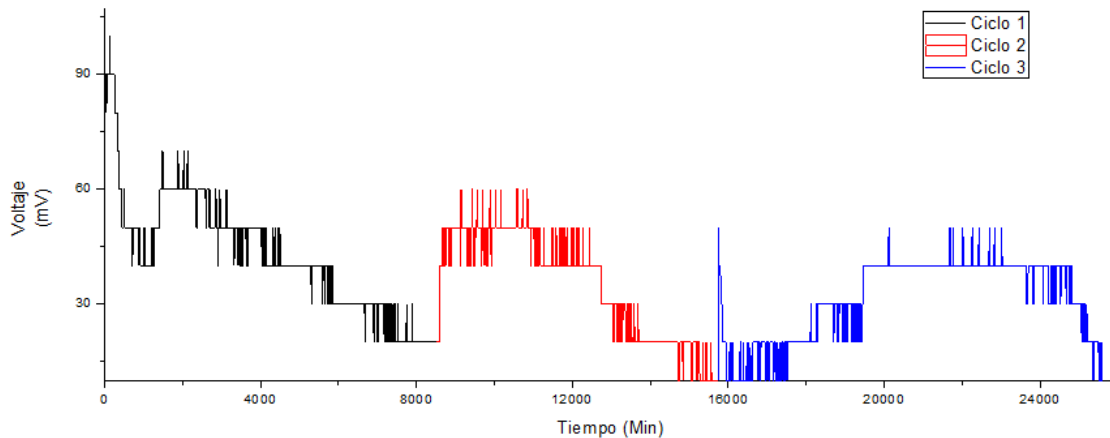
En el espectro de impedancia obtenido se observa un comportamiento casi lineal a frecuencias menores de 1×10^4 Hz, indicando que el valor de la resistencia no cambia notablemente con la frecuencia, es decir que se corrobora la no existencia de componentes capacitivas dentro del circuito.

5.3. CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA

Al verificar que la membrana de alúmina presentó un comportamiento hidrofóbico y una baja resistencia se procedió a realizar el montaje de la celda microbiana de combustible.

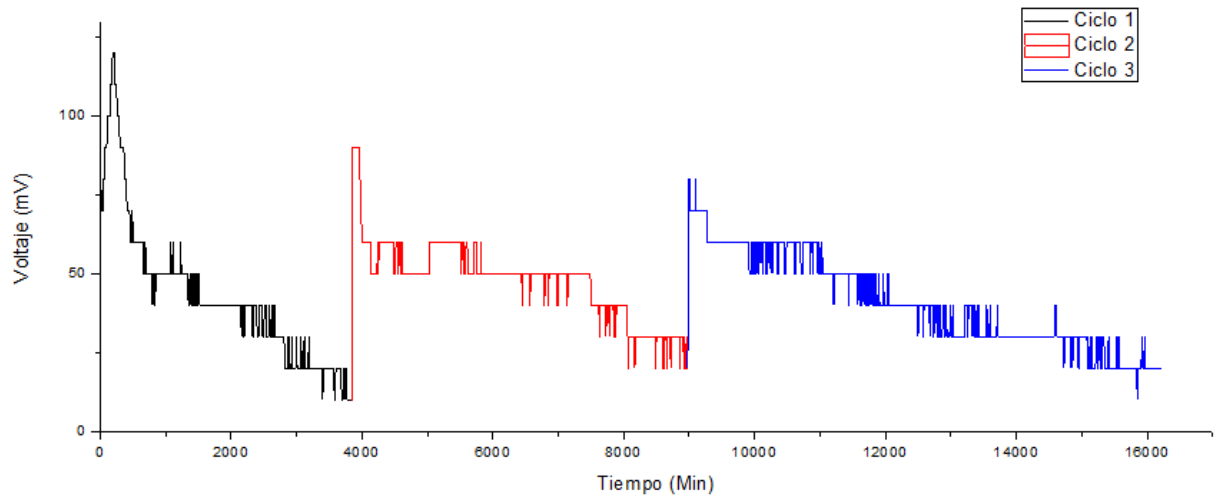
5.3.1. Curva de Voltaje Vs Tiempo. La Figura 18 corresponde a la MFC con nafion. Se observan tres zonas que corresponden a tres ciclos de funcionamiento de la MFC, inicialmente en el primer ciclo al inocular en la cámara anódica se presentó un voltaje 80 mV que corresponde a la diferencia de potencial de las dos cámaras debido a factores químicos y biológicos [18], a partir de allí el voltaje aumento rápidamente hasta 100 mV debido a la actividad biológica; y finalmente el ciclo terminó cuando el voltaje descendió hasta 20 mV. En el segundo y tercer ciclo, se reemplazó la solución del ánodo sin volver a inocular, y allí se evidencian tres fases, ascendente, estable y descendente, que al observarse una recuperación en la generación de voltaje después del reemplazo de la solución, demuestra que las bacterias adheridas al electrodo formaron una biopelícula en el ánodo y son las que generan electricidad; de lo contrario la salida del voltaje al reiniciar un ciclo habría disminuido debido a la eliminación de las bacterias suspendidas en la solución anódica [40].

Figura 18. Voltaje vs tiempo para la membrana de nafion



En la Figura 19 se evaluaron tres ciclos de funcionamiento de la MFC con la membrana de alúmina. Al presentarse máximos de 120, 90 y 80 mV, y tiempos de generación de corriente de 3, 4 y 11 días se evidencia que la aplicación de la membrana de alúmina modificada fue efectiva y con un desempeño similar al nafion.

Figura 19. Voltaje vs tiempo membrana de alúmina



5.3.2. Demanda Química de Oxígeno. Con el fin de corroborar y determinar la eficiencia de la producción de energía de la MFC, se determina la DQO mediante un método colorimétrico. La calibración se realizó utilizando una solución patrón de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$) el cual tiene una DQO de (1000 mg/L de O_2) / (850 mg/L de ftalato ácido de potasio) [41].

Las soluciones para la curva patrón (Figura 20) se prepararon en un vial de 5 mL de acuerdo con la Tabla 2:

Tabla 2. Muestras para la curva de calibración de DQO

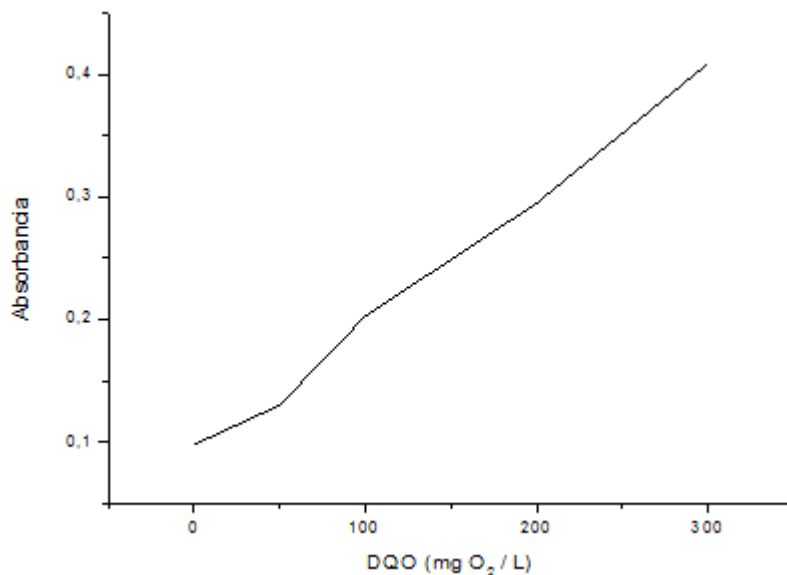
Vial	$C_8H_5KO_4$ [mL]	$K_2Cr_2O_7$ [mL]	Agua destilada [mL]	H_2SO_4 (concentrado) [mL]
1	0	0,8	1,7	2,5
2	0,25	0,8	1,45	2,5
3	0,5	0,8	1,2	2,5
4	1	0,8	0,7	2,5
5	1,5	0,8	0,2	2,5

Figura 20. Muestras para la curva de calibración de DQO



Los viales se cerraron, agitaron y limpiaron cuidadosamente para después llevarlos a una temperatura de 150°C durante 20 minutos. Posteriormente se enfriaron en un baño de agua hasta temperatura ambiente. Utilizando un espectrofotómetro uv-vis se realizó la respectiva medida de absorbancia a una longitud de onda de 600 nm correspondiente a la absorción del ion cromato. Luego de obtener estos datos se realizó una curva de absorbancia contra DQO (Figura 21).

Figura 21. Curva de Absorbancia vs DQO



Realizando el mejor ajuste a la gráfica y con un parámetro R^2 de 0.995 se obtiene la ecuación que relaciona directamente la absorbancia con la DQO (Ecuación 2)

$$DQO = (0.0011 * Absorbancia) + 0.904 \quad (2)$$

Se tomó una muestra en el tiempo cero y otra al final del ciclo, es decir, en el tiempo en que se observó una disminución del voltaje producido por la celda y a estas se les midió la absorbancia (Tabla 3). Como se completaron tres ciclos, se promedió el valor de absorbancia reportado al final de cada ciclo, tanto para el nafion como para la membrana de alumina.

Tabla 3. Absorbancia de la MFC para la membrana de nafion y de alúmina

Muestra	Absorbancia	
	Nafion	Alúmina
Inicial	0.357	0.357
Final	0.131 ± 0.003	0.121 ± 0.005

A partir de los valores de la Tabla 4 y de la curva patrón de ftalato ácido de potasio se cuantificó la DQO.

Tabla 4. Cuantificación de la DQO en la MFC para la membrana de alúmina y nafion

Muestra	DQO [$mg O_2/L$]	
	Nafion	Alúmina
Afluente	2670	2670
Efluente	410 ± 30	310 ± 50

Como se puede observar la DQO en la MFC con el nafion y con membrana de alúmina disminuyó, pasando de 2670 a 410 y 310 (mg de O_2 / L) respectivamente,

validando así que las membranas permiten un eficiente funcionamiento de una celda combustible microbiana y que la disminución de la DQO entre la solución anódica inicial y la solución anódica final mostró la cantidad de combustible (Lactato) disponible que se convirtió en biomasa y por consiguiente en corriente eléctrica [17].

5.3.3. Eficiencia Coulombimétrica. A partir de la ecuación (3) se calcula la eficiencia Coulombimétrica.

$$\epsilon_{cb} = \frac{M \int_0^{t_b} I dt}{fbv_{An}\Delta DQO} \quad (3)$$

Donde M es el peso molecular del oxígeno, f es la constante de Faraday, b es el número de electrones intercambiados por mol de oxígeno, v_{An} es el volumen de la cámara anódica y ΔDQO es el cambio en DQO al paso del tiempo t_b [17].

En la Tabla 5 se presentan los calculados de eficiencia coulombimétrica promedio hallados para los tres ciclos que produjo energía la MFC con la membrana de alúmina y con el nafion.

Tabla 5. Eficiencia coulombimétrica en la MFC

Constantes	Valor	
M	32 [g/mol]	
f	96845 [C/mol]	
b	4	
v_{An}	0.015 [L]	
Eficiencia Coulombimétrica	Nafion	Alúmina
	24.9%	17.51%

6. CONCLUSIONES

Durante el presente trabajo se logró la fabricación de una membrana conductora de iones utilizando alúmina nanoporosa como soporte y una modificación basada en silanos aminados y ácidos carboxílicos fluorados. Los valores de resistencia para estas membranas fueron de 120.68Ω mientras que el nafion presentó una resistencia de 65.30Ω . Aunque se observa una diferencia de 55.38Ω se puede concluir que la membrana de alúmina permite el transporte iónico, por lo cual la modificación propuesta lleva a obtener membranas hidrofóbicas y con baja resistencia, es decir, alta conductividad iónica. Adicionalmente las membranas mostraron una alta hidrofobicidad con valores de ángulo de contacto de aproximadamente 140° .

Se encontró que las mejores condiciones de síntesis de las AAO se enmarcan en un proceso de anodización de dos etapas, donde el primer anodizado se llevó a cabo durante dos horas, temperatura de trabajo de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ y voltaje de 60 voltios; el segundo anodizado se realizó con las mismas condiciones y un tiempo de cuatro horas. Lo cual permitió obtener membranas de $53 \mu\text{m}$ de espesor aproximadamente y diámetro de poro promedio de 73 nm , con suficiente resistencia y facilidad de manejo.

La MFC con la membrana de nafion produjo energía durante un total de 18 días mientras que con la membrana de alúmina produjo durante 11 días, a pesar de ello al inicio de cada ciclo la membrana de alúmina presentó un pico mayor de voltaje en comparación con el nafion; la DQO para las dos membranas disminuyó y la eficiencia coulombimétrica estuvo bastante cercana, por lo tanto al hacer la comparación de la membrana de alúmina modificada con el nafion, que es el material referencia en la MFC, es válido afirmar que la membrana de alúmina con la modificación propuesta puede ser una alternativa viable para las MFC.

7. RECOMENDACIONES

Como complemento a este trabajo se recomienda:

- Aumentar el tiempo de anodizado en la segunda etapa con el fin de obtener membranas de mayor espesor
- Estudiar el transporte iónico a través de la membrana de alúmina modificada
- Llevar a cabo más pruebas de MFC con diferentes geometrías.

REFERENCIAS

- [1] CHAE, Kyu Jung, et al. Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 22, no 1, p. 169-176.
- [2] BAUER, F.; DENNELER, S.; WILLERT-PORADA, M. Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, vol. 43, no 7, p. 786-795.
- [3] GARCÍA BERNAL, Elena, et al. Tecnología de membranas en Pilas de combustible microbianas. 2012.
- [4] MASUDA, Hideki; YADA, Kouichi; OSAKA, Atsushi. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 37, no 11A, p. L1340.
- [5] VLASSIOUK, Ivan, et al. Electrical conductance of hydrophobic membranes or what happens below the surface. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no 14, p. 7784-7792.
- [6] HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, Francisco José, et al. Montaje y estudio de una pila de combustible microbiana para la producción de electricidad con depuración simultánea de aguas residuales. 2010.
- [7] LEE, Kah Peng. Fabrication and Applications of Nanoporous Alumina Membranes. 2013. Tesis Doctoral. University of Bath.

- [8] LEE, Woo; PARK, Sang-Joon. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no 15, p. 7487-7556.
- [9] THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, 1997, vol. 297, no 1, p. 192-201.
- [10] SHIMIZU, K., et al. Development of porous anodic films on aluminium. *Philosophical Magazine A*, 1992, vol. 66, no 4, p. 643-652.
- [11] BROWN, Gordon E., et al. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chemical Reviews*, 1999, vol. 99, no 1, p. 77-174.
- [12] RIOS, Fabian. *Hydrophobicity and its applications*. New Mexico State University, 2011.
- [13] SZCZEPANSKI, Victor; VLASSIOUK, Ivan; SMIRNOV, Sergei. Stability of silane modifiers on alumina nanoporous membranes. *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 281, no 1, p. 587-591.
- [14] RIOS, Fabian; SMIRNOV, Sergei. Biochemically Responsive Smart Surface. *ACS applied materials & interfaces*, 2009, vol. 1, no 4, p. 768-774.
- [15] FENG, Jingyu, et al. Impedance characteristics of amine modified single glass nanopores. *Analytical chemistry*, 2010, vol. 82, no 11, p. 4520-4528.
- [16] LVOVICH, Vadim F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.

- [17] LOGAN, Bruce E., et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental science & technology*, 2006, vol. 40, no 17, p. 5181-5192.
- [18] MIN, Booki, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water research*, 2005, vol. 39, no 20, p. 4961-4968.
- [19] DIGGLE, J. Wn; DOWNIE, Thomas C.; GOULDING, C. W. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 1969, vol. 69, no 3, p. 365-405.
- [20] LI, Feiyue; ZHANG, Lan; METZGER, Robert M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chemistry of materials*, 1998, vol. 10, no 9, p. 2470-2480.
- [21] HEBERT, Kurt R., et al. Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films. *Nature materials*, 2012, vol. 11, no 2, p. 162-166.
- [22] ALMAWLAWI, D.; COOMBS, N.; MOSKOVITS, Martin. Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size. *Journal of applied physics*, 1991, vol. 70, no 8, p. 4421-4425.
- [23] IMAI, Hiroaki, et al. Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes in porous alumina membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, vol. 9, no 12, p. 2971-2972.
- [24] GRIMM, Silko, et al. Nondestructive replication of self-ordered nanoporous alumina membranes via cross-linked polyacrylate nanofiber arrays. *Nano letters*, 2008, vol. 8, no 7, p. 1954-1959.
- [25] MASUDA, Hideki; FUKUDA, Kenji. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb. *Science*, 1995, vol. 268, p. 9.

[26] SONG, Xiaoyan, et al. Self-assembly of amino-functionalized monolayers on silicon surfaces and preparation of superhydrophobic surfaces based on alkanolic acid dual layers and surface roughening. *Journal of colloid and interface science*, 2006, vol. 298, no 1, p. 267-273.

[27] KANG, Sung Min, et al. One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, no 49, p. 9401-9404.

[28] HARE, E. F.; SHAFRIN, E. G.; ZISMAN, W. A. Properties of films of adsorbed fluorinated acids. *The Journal of physical chemistry*, 1954, vol. 58, no 3, p. 236-239.

[29] KARAMAN, M. E.; ANTELM, D. A.; PASHLEY, R. M. The production of stable hydrophobic surfaces by the adsorption of hydrocarbon and fluorocarbon carboxylic acids onto alumina substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, vol. 182, no 1, p. 285-298.

[30] LI, Wen-Wei, et al. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 2011, vol. 102, no 1, p. 244-252.

[31] ZHANG, Xiaoyuan, et al. Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. *Environmental science & technology*, 2009, vol. 43, no 21, p. 8456-8461.

[32] LOGAN, Bruce E., et al. Assessment of microbial fuel cell configurations and power densities. *Environmental Science & Technology Letters*, 2015, vol. 2, no 8, p. 206-214.

- [33] RABAEY, Korneel; VERSTRAETE, Willy. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in Biotechnology*, 2005, vol. 23, no 6, p. 291-298.
- [34] LIU, Hong; RAMNARAYANAN, Ramanathan; LOGAN, Bruce E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental science & technology*, 2004, vol. 38, no 7, p. 2281-2285.
- [35] MOHAN, S. Venkata, et al. Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, vol. 39, no 1, p. 121-130.
- [36] YU, Yang-Yang, et al. Nitrogen doped carbon nanoparticles enhanced extracellular electron transfer for high-performance microbial fuel cells anode. *Chemosphere*, 2015, vol. 140, p. 26-33.
- [37] LI, Feiyue; ZHANG, Lan; METZGER, Robert M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chemistry of materials*, 1998, vol. 10, no 9, p. 2470-2480.
- [38] MA, Minglin; HILL, Randal M. Superhydrophobic surfaces. *Current opinion in colloid & interface science*, 2006, vol. 11, no 4, p. 193-202
- [39] GAO, Lichao; MCCARTHY, Thomas J. A perfectly hydrophobic surface ($\theta_A/\theta_R=180/180$). *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, no 28, p. 9052-9053.

[40] LU, Na, et al. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, vol. 43, no 3, p. 246-251

[41] HARRIS, Daniel C. *Análisis Químico Cuantitativo 2ª edición*, Ed. Reverte. Capítulo 16. ISBN-13: 978-8429172249

BIBLIOGRAFÍA

DAVIS, John B.; YARBROUGH, Harold F. Preliminary experiments on a microbial fuel cell. *Science*, 1962, vol. 137, no 3530, p. 615-616

KELLER, F.; HUNTER, M. S.; ROBINSON, D. L. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, vol. 100, no 9, p. 411-419.

LI, A. P., et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of applied physics*, 1998, vol. 84, no 11, p. 6023-6026.

MACDONALD, J. Ross; BARSOUKOV, E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History*, 2005, vol. 1, no 8.

MARTINES, Elena, et al. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano letters*, 2005, vol. 5, no 10, p. 2097-2103.

POINERN, Gerrard Eddy Jai; ALI, Nurshahidah; FAWCETT, Derek. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials*, 2011, vol. 4, no 3, p. 487-526.

REVELO, Dolly M.; HURTADO, Nelson H.; RUIZ, Jaime O. Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información tecnológica*, 2013, vol. 24, no 6, p. 17-28.

RÖMER, Winfried; STEINEM, Claudia. Impedance analysis and single-channel recordings on nano-black lipid membranes based on porous alumina. *Biophysical journal*, 2004, vol. 86, no 2, p. 955-965. 48

ROMERO, V., Vega, V., García, J., Prida, V. M., Hernando, B., & Benavente, J. (2012). Ionic transport across tailored nanoporous anodic alumina membranes. *Journal of colloid and interface science*, 376(1), 40-46.

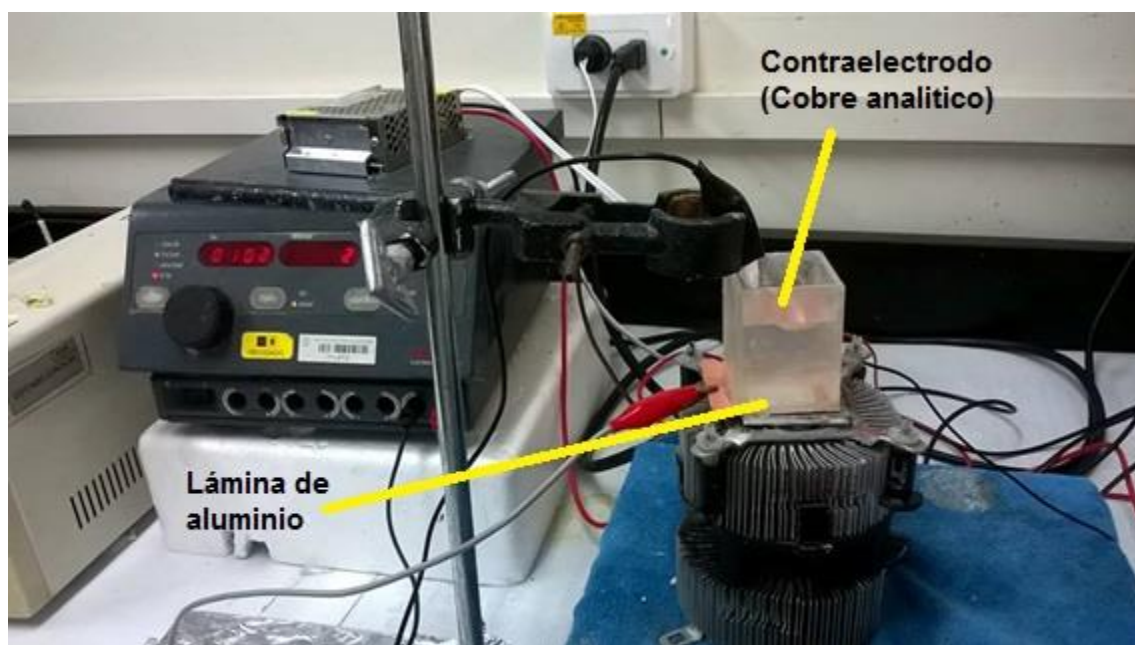
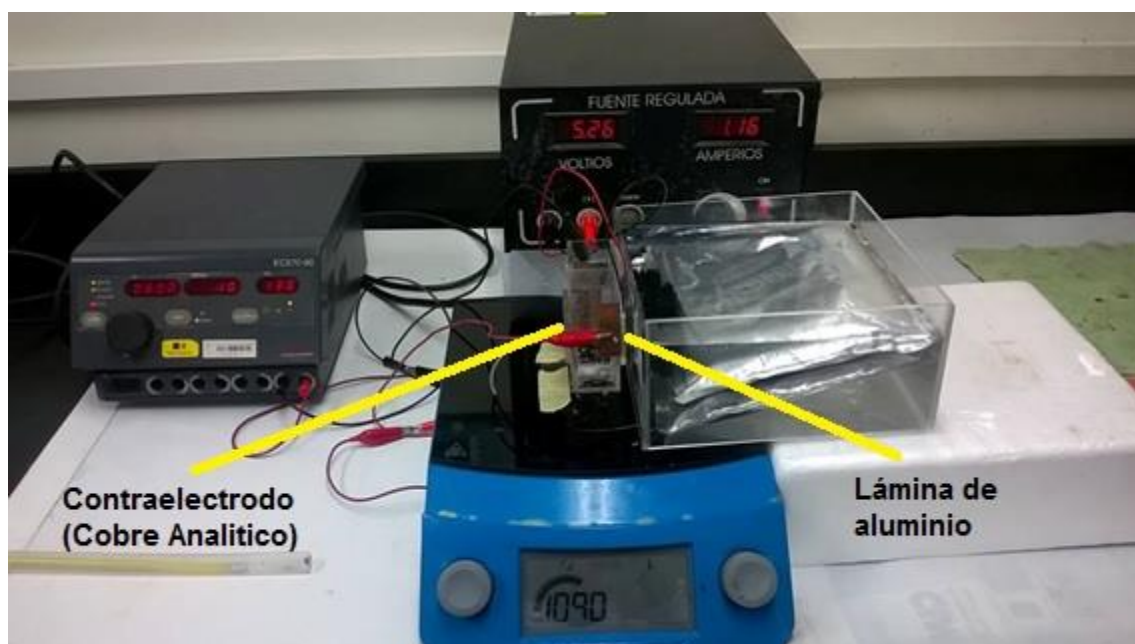
TUTEJA, Anish, et al. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 2007, vol. 318, no 5856, p. 1618-1622.

VEGA MARTÍNEZ, Víctor, et al. Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas electroquímicas. 2012

ANEXOS

Anexo A. Montajes de anodización

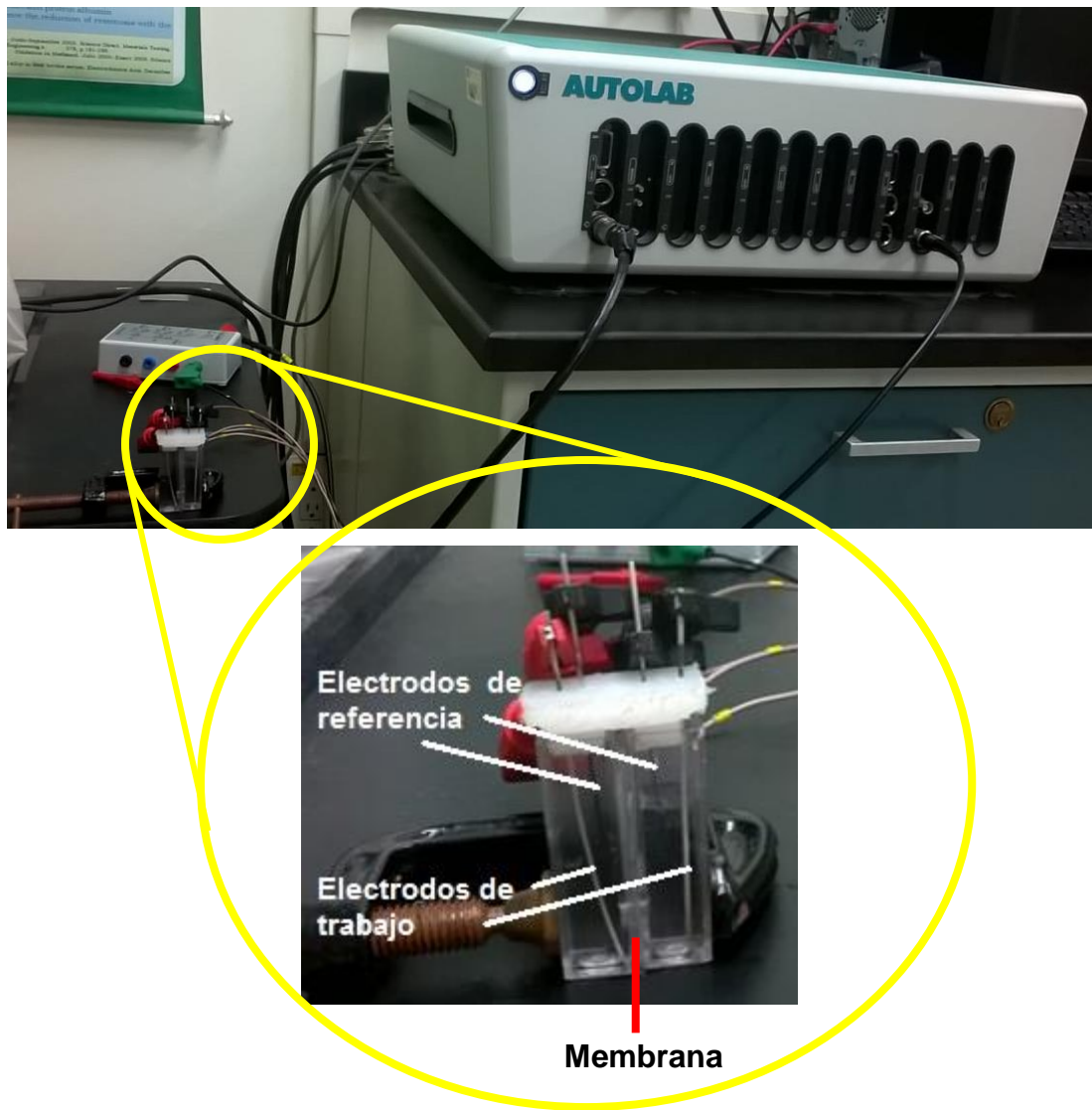
Durante el proceso de duración del trabajo de grado se plantearon y utilizaron diferentes montajes para llevar a cabo la anodización del aluminio.



Anexo B. Montaje remoción primer anodizado



Anexo C. Montaje para medir Impedancia



Anexo D. Prueba de transporte

Para comprobar la hidrofobicidad de la membrana de alúmina, se hizo una prueba de transporte con safranina (colorante), en un montaje que consistió en dos cámaras con la membrana de alúmina modificada en medio de ellas, una de las cámaras contenía safranina y se comprobó visualmente que después de 24 horas no había paso del colorante.



Anexo E. Composición de las soluciones anódica y catódica en la MFC

Solución anódica:

- 0.83 g/L KH_2PO_4
- 0.731 g/L K_2HPO_4
- 0.475 g/L $(NH_3)SO_4$
- 0.058 g/L $NaCl$
- 0.079 g/L $CaCl_2$
- 0.147 g/L $MgSO_4$
- 0.0086 g/L $(NH_4)_2(SO_4)_2$

Solución Buffer (cámara catódica):

- 2.452 g/L $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$
- 4.576 g/L Na_2HPO_4
- 0.13 g/L KCl