

Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Diseño, fabricación y prueba de células de combustible microbianas elaboradas mediante técnicas de Impresión 3D

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Carlos Vila Aparicio

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madriñán

Andrés Suárez García

CURSO ACADÉMICO: 2018-2019

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Diseño, fabricación y prueba de células de combustible microbianas elaboradas mediante técnicas de Impresión 3D

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval Cuerpo General / Infantería de Marina

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

Actualmente, la búsqueda de tecnologías limpias y sostenibles para el medio ambiente ocupa un lugar primordial en la industria energética. En concreto, las células de combustible microbianas han atraído la atención de las principales líneas de investigación en este sector, no sólo por la tendencia actual de generar energía de manera sostenible, sino también por la capacidad para degradar materia orgánica.

En el presente trabajo, se investiga acerca de la posibilidad de construir un prototipo de célula de combustible microbiana, utilizando técnicas de impresión aditivas en 3D. Para ello, primero se diseñarán y optimizarán diferentes modelos de célula utilizando software CAD y, a continuación, tras ser fabricadas mediante impresión en 3D, se someterán a pruebas de funcionamiento para comprobar la operatividad las mismas.

PALABRAS CLAVE

Combustible, electricidad, fabricación, Impresión 3D, optimización.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera, en primer lugar, tener unas palabras para mis compañeros de promoción, que son lo mejor que me llevo de esta escuela. En especial, agradecer a la C-5 por el apoyo brindado durante los dos últimos años.

Agradezco a los tutores del presente trabajo, D. Andrés Suarez García y D. Santiago Urréjola Madriñán por su incansable esfuerzo profesional, que tanto me ha hecho falta para realizar el trabajo. Su motivación y sabiduría han supuesto un estímulo continuo.

Por supuesto, agradecer a mi familia el apoyo prestado durante los cinco años que ha durado mi periodo de formación en esta escuela. Sin ellos, no habría sido posible.

Por último, agradecer a la Escuela Naval Militar y al Centro Universitario de la Defensa su inestimable ayuda a la hora de colaborar en nuestra formación para ser los oficiales de marina que España necesita.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas	7
Índice de ilustraciones	9
Índice de ecuaciones	11
Abreviaturas	13
1 Introducción y objetivos	15
1.1 Biomasa frente a combustibles fósiles. Revalorización energética	
1.2 Impresión 3D como tecnologías de uso industrial	
1.3 El sistema CAD como herramienta fundamental en procesos de diseño	18
1.4 Motivación y objetivos	19
2 Estado del arte	21
2.1 Células de combustible.	21
2.1.1 Origen. Experimento de Grove	21
2.1.2 Introducción a las células de combustible de hidrógeno.	22
2.1.3 Células de combustible microbianas	23
2.1.4 El metabolismo bacteriano. Usos para generar electricidad	29
2.2 Impresión 3D	30
2.2.1 Origen y evolución	30
2.2.2 Tecnologías de Impresión 3D	32
2.2.3 Funcionamiento de la impresión 3D	34
2.2.4 Aplicaciones de la impresión 3D en la industria	35
3 Metodología: Materiales y métodos	37
3.1 Introducción	37
3.2 Materiales empleados	38
3.2.1 Protoboard	38
3.2.2 Arduino	39
3.2.3 Electrodos	40
3.2.4 Material de impresión. PLA	41
3.2.5 Reactivos empleados	42
4 DESARROLLO	43
4.1 Diseño y fabricación	43

4.1.1 1° Iteración	43
4.1.2 2° Iteración	53
4.1.3 3° Iteración	68
4.1.4 3° Resumen de la optimización	74
4.2 Proceso electroquímico. Preparación de disoluciones.	75
4.2.1 Introducción	75
4.2.2 Metodología	77
4.2.3 Preparación de disoluciones. 1º Fase.	78
4.2.4 Preparación de disoluciones. 2º Fase.	79
4.2.5 Vertido en CCM. 3º fase.	81
4.3 Pruebas de funcionamiento	81
4.3.1 Montaje del circuito	82
4.3.2 Tratamiento de datos	83
5 Resultados	87
5.1 Introducción	87
5.2 Resultados eléctricos y energéticos Iteración nº2	88
5.3 Resultados eléctricos y energéticos Iteración nº3	91
5.4 Diagrama de Ragone	93
5.5 Desgaste ocasionado en CCM	94
6 Conclusiones y líneas futuras	97
6.1 Descripción del apartado	97
6.2 Líneas futuras	98
7 Bibliografía	99
Anexo I: Planos	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Evolución del número de instalaciones de biomasa en España. (Fuente AVEBIOM)	15
Figura 1-2 Uso de las tecnologías de impresión 3D dentro de las organizaciones. (<i>Consultora "I Garner"</i>)	
Figura 1-3 Interfaz de programa CAD "Siemens NX"	18
Figura 2-1 Experimento de William Grove [6].	22
Figura 2-2 Célula de combustible microbiana de cámara doble [8]	24
Figura 2-3 A) Células de 1° y 2° generación, B) Células de tercera generación	26
Figura 2-4 Célula de combustible microbiana de una sola cámara.	27
Figura 2-5 Célula de combustible microbiana de dos cámaras.	27
Figura 2-6 Célula galvánica. [11]	29
Figura 2-7 Impresora RepRap tipo pórtico/puente [12].	31
Figura 2-8 Equipo modelado por deposición fundida.	32
Figura 2-9 Tanque de líquido donde se forma la pieza utilizando técnicas de Estereolitografía [
Figura 2-10. Extracción del polvo que sobra tras impresión con técnica SSL [5]	34
Figura 2-11 Transformación de un modelo digital a un modelo STL [5].	35
Figura 2-12 Primer arma de fuego impresa en 3D [15]	
Figura 2-13 Prótesis Robohand (Makerbot) [12].	36
Figura 3-1. Protoboard.	39
Figura 3-2. Arduino 1.	39
Figura 3-3. Código utilizado en Arduino.	40
Figura 3-4. Placa de Grafito antes de realizar el experimento.	41
Figura 3-5 Rollos de PLA [12].	41
Figura 3-6 Reactivos necesarios para funcionamiento CCM.	42
Figura 4-1 Vista de alzado "cámara anódica" (1ºIteración).	44
Figura 4-2 Vista de perfil seccionada "Cámara anódica" (1ºIteración). A la izquierda, vista de deta de acanaladura	
Figura 4-3 Vista de planta seccionada "Cámara catódica" (1ºIteración)	46
Figura 4-4. Modelo 3D de la "cámara anódica" (1ºIteración).	46
Figura 4-5. Vista de alzado "cámara catódica" (1ºIteración).	47
Figura 4-6. Vista de perfil seccionada "cámara catódica" (1ºIteración)	47
Figura 4-7. Vista de planta seccionada. "cámara catódica" (1ºIteración)	48
Figura 4-8 A la izq. Alzado de la pieza, A la der. Vista seccionada.	49
Figura 4-9. Modelo 3D del pasador. (1ºIteración)	49
Figura 4-10 Diseño de perpo (1ºIteración)	50

Figura 4-11. Modelado 3D de perno. (Iteración).	50
Figura 4-12. Modelo 3D de la célula ensamblada. (1ºIteración).	51
Figura 4-13 CCM 1ºIteración ensamblada.	51
Figura 4-14 Filamento de plástico sobre acanaladura en "Cámara catódica".	52
Figura 4-15 Perno sobre pasador en CCM (1ºIteración).	53
Figura 4-16 Vista de alzado en parte exterior "Tapa" (2ºIteración).	54
Figura 4-17 Vista de alzado parte interior "Tapa" (2ºIteración).	55
Figura 4-18 Modelo 3D "Tapa" (2ºIteración)	55
Figura 4-19 Modelo 3D "Tapa" (2ºIteración)	56
Figura 4-20 Vista de alzado "Pieza interior hembra" (2ºIteración)	56
Figura 4-21 Vista seccional de planta "Pieza interior hembra" (2ºIteración)	57
Figura 4-22 Modelo 3D "Pieza interior hembra" interior (2ºIteración).	57
Figura 4-23 Vista de alzado "Pieza interior macho" (2º Iteración).	58
Figura 4-24. Vista seccional de planta "Pieza interior macho" (2ºIteración).	58
Figura 4-25 Modelo 3D de "Pieza interior macho" (2ºIteración)	59
Figura 4-26. Cámara catódica y anódica ensambladas.	59
Figura 4-27 Vista de alzado de "Sello" (2ºIteración).	60
Figura 4-28 Modelo 3D de "Sello" (2ºIteración)	60
Figura 4-29 "Sello" pegado sobre "Pieza interior hembra" (2ºIteración).	61
Figura 4-30. Modelo 3D de "Membrana catiónica"(2ºIteración).	61
Figura 4-31 Membrana catiónica de látex natural sobre "Pieza interior hembra" (2ºIteración)	62
Figura 4-32 Vista de alzado "Electrodo" (2º Iteración).	63
Figura 4-33 Modelo 3D de "Electrodo" (2ºIteración)	63
Figura 4-34. Tapas y piezas interiores pegadas con resina epoxi. (2ºIteración)	64
Figura 4-35. Montaje completo de la célula mediante tornillería. (2ºIteración).	64
Figura 4-36. Tornillo $M6 \times 1.5$ (2°Iteración).	65
Figura 4-37 Tuerca (2ºIteración).	65
Figura 4-38. Arandela. (2º Iteración).	65
Figura 4-39 Modelo 3D de "2ºIteración".	66
Figura 4-40. Montaje completo de la célula. (2ºIteración).	66
Figura 4-41. Diseño de la cámara catódica. Parte interior (3ºIteración).	69
Figura 4-42. Vista seccional en planta de la cámara catódica (3ºIteración)	69
Figura 4-43. Modelo en 3D. Cámara Catódica. (3ºIteración).	70
Figura 4-44. Diseño de la cámara anódica. Parte interior. (3ºIteración).	71
Figura 4-45. Seccionado cámara anódica. Planta. (3ºIteración)	71
Figura 4-46. Modelo en 3D. Cámara anódica. (3ºIteración).	72

Figura 4-47. Diseño del sello. (3ºIteración).	72
Figura 4-48. Modelado en 3D del sello (3ºIteración).	73
Figura 4-49 CCM ensamblada (3º Iteración).	74
Figura 4-50. A la izquierda, K ₂ HPO ₄ ; a la derecha, KH ₂ PO ₄ ; en el centro, Tampón fosfato	78
Figura 4-51. Solución de azul de metileno en agitador.	79
Figura 4-52. Levadura en fase de hidratación.	79
Figura 4-53. Disolución de hexacianoferrato de potasio en tampón fosfato.	80
Figura 4-54. 24,71g de glucosa en balanza.	80
Figura 4-55. De izquierda a derecha. Solución anódica y solución catódica	81
Figura 4-56 Pruebas de funcionamiento en CCM (1°y 2° Iteración)	81
Figura 4-57 Montaje del circuito físico (1º Iteración).	82
Figura 4-58 Código empleado en Matlab para la obtención de datos de energía	85
Figura 4-59 Diagrama de Ragone.	86
Figura 5-1 Gráfica "Voltaje-tiempo" de 2ºIteración.	88
Figura 5-2 Gráfica "Intensidad-tiempo" de 2ºIteración.	89
Figura 5-3 Gráfica "Densidad de potencia superficial - tiempo" de 2ºIteración	90
Figura 5-4 Gráfica "Densidad de potencia volumétrica - tiempo" de 3ºIteración	90
Figura 5-5 Gráfica "Voltaje-tiempo" (3º Iteración)	91
Figura 5-6 Gráfico "Intensidad - Tiempo" (3ºIteración).	92
Figura 5-7 Gráfica "Densidad de potencia superficial-Tiempo" (3º Iteración)	92
Figura 5-8 Gráfica "Densidad de potencia volumétrica -Tiempo" (3º Iteración)	93
Figura 5-9 Medición del densímetro en disolución anódica.	94
Figura 5-10 Diagrama de Ragone.	94
Figura 5-11 2ºIteración tras pruebas de funcionamiento.	95
Figura 5-12 3°Iteración tras pruebas de funcionamiento	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Orígenes de la biomasa [3].	16
Tabla 2-1 Comparación de las células de combustible con otros sistemas de generació [7]	
Tabla 3-1 Propiedades Mecánicas del PLA.	
Tabla 4-1 Volumen de material gastado - tiempo (1º Iteración)	52
Tabla 4-2 Volumen de material gastado- tiempo (2ºIteración)	67
Tabla 4-3 Volumen de material gastado – tiempo (3ºIteración)	74
Tabla 4-4 Optimización total en el prototipado de las tres iteraciones de CCM	75

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 2-1 Proceso del metabolismo bacteriano.	30
Ilustración 3-1 Metodología a seguir en el desarrollo del proyecto	37
Ilustración 4-1 Proceso electroquímico del experimento realizado	76
Ilustración 4-2 Proceso seguido para preparación de disoluciones. 1ºfase a la izquierda; centro y 3º fase a la derecha	
Ilustración 4-3 Diagrama de flujo para tratamiento de resultados	84
Ilustración 4-4 Interfaz de trabajo de "Simulink" con elementos de integración, co visualización de resultados.	•
Ilustración 5-1 Interfaz Simulink (2ºIteración).	91

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1 Reacciones en el interior de una célula de combustible de hidrógeno	23
Ecuación 2-2 Reacción oxidación-reducción de Cu y Sn.	29
Ecuación 4-1 Intensidad de corriente	84
Ecuación 4-2 Densidad de potencia superficial	84
Ecuación 4-3 Densidad de potencia volumétrica	84
Ecuación 4-4 Densidad de potencia específica	86
Ecuación 4-5 Densidad de energía específica	86

ABREVIATURAS

CCM Célula de combustible microbiana

3D Tres dimensiones

CAD Computer Aid Design (Diseño asistido por ordenador)

O Oxígeno Cu Cobre

CO₂ Dioxido de carbono

H Hidrógeno Zn Zinc Sn Estaño

CAM Computer Aid Manufactoring REPRAP Impresora "Rapid prototyping"

PLA Ácido poliláctico

ABS Acrilonitrilo butadieno estireno
SSL Sinterizado selectivo por laser
MDF Modelado por deposición fundida
STL Standard triangle Language

Izq Izquierda Der Derecha

GND Ground (Tierra)

H₂O Monóxido de dihidrógeno o agua

m³ Metros cúbicos m² Metros cuadrados

min minutos
h horas
ml mililitros
mm milímetros
mW milivatios

mWh milivatios por hora mA miliamperios USB Ultra Serial Bus

1 Introducción y objetivos

1.1 Biomasa frente a combustibles fósiles. Revalorización energética.

La creciente demanda de energía procedente de combustibles fósiles durante los últimos años y el inminente agotamiento de estos debido a su explotación durante los últimos años ha impulsado la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía. [1]

Actualmente, las fuentes de energía renovables constituyen el mejor camino hacia un desarrollo sostenible y es por esto, que las grandes potencias mundiales estén apostando por la generación de este tipo de energía. La biomasa y en particular la biomasa lignocelulósica, debido a su carácter renovable y su enorme potencial, se ha revelado como una de las mejores fuentes de energía en los últimos años y se prevé que asuma el protagonismo en los próximos años para llegar a ser la base de la nueva industria. Además del interés económico que supone el desarrollo de esta nueva energía, el uso de tecnologías limpias para la transformación de estos recursos naturales tiene también un interés orientado a la preservación del medio ambiente. [2]

En nuestro país, según reflejan los datos proporcionados por la Asociación española de valorización energética de la biomasa en España, la industria dedicada a la biomasa está cada vez más presente. Desde 2008, la tendencia es claramente positiva (ver Figura 1-1)



Figura 1-1. Evolución del número de instalaciones de biomasa en España. (Fuente AVEBIOM).

La tendencia actual busca transformar la biomasa en biocombustibles obtenidos a través de la transformación física, química o microbiológica de la misma. Además, debido a la rápida regeneración de la biomasa, podemos considerarla como una fuente de energía renovable. Por otro lado, la generación de biocombustibles se realiza mediante tecnologías limpias, las cuales presentan menores niveles de contaminación. [2]

Actualmente, existen una gran variedad de fuentes de energía procedentes de la biomasa (ver Tabla 1-1)

FUENTE		PROCEDENCIA
CULTIVOS ENERGÉTICOS	AGRÍCOLAS	Cardo, sorgo, miscanto, girasol, soja, maíz, trigo etc
	FORESTALES	Chops, sauces, eucaliptos, acacias etc
RESTOS DE CULTIVOS AGRÍCOLAS	HERBÁCEOS	Paja, restos de cereales, restos de cultivos agrícolas.
	LEÑOSOS	Poda de olivo, vid, cítricos etc
RESTOS DE OPERACIONES SELVÍCOLAS		Podas, clareos, apertura de vías y pistas forestales, limpieza de montes para prevención de incendios.
RESTOS DE INDUSTRIAS AGROALIMENTARIAS		Piel de frutos, cáscaras, huesos, pulpa en industrias de zumo.
RESTOS DE INDUSTRIA FORESTALES		Serrines y virutas, polvo de lijado, corteza, tacos y recortes.
RESTOS DE EXPLOTACIONES GANADERAS		Purines, animales fallecidos etc
PRODUCTOS O RESTOS MARINOS		Algas, conchas etc
ACTIVIDADES HUMANAS		Residuos alimenticios, papel, otros residuos industriales.

Tabla 1-1 Orígenes de la biomasa [3].

El incremento de residuos generados por el hombre ha supuesto y supone un grave problema para sociedad y su correcta gestión se ha convertido en un reto para la humanidad. Por lo general, estos residuos son depositados en grandes vertederos, lo que supone un daño medioambiental y humano evidente.

Existen diferentes alternativas para la gestión de los residuos como la revalorización energética o el reciclaje de estos. La revalorización energética es actualmente la alternativa en la que se centran las principales líneas de investigación de las grandes empresas. Para llevar a cabo esta nueva alternativa hay que tener en cuenta desde la minimización del producto a revalorizar, hasta el uso final del producto obtenido tras el proceso al que ha sido impuesto. Además, estos procesos deben garantizar un coste económico aceptable, así como un leve impacto medioambiental. [4]

La biomasa constituye una magnífica alternativa frente a los combustibles fósiles, los cuales, poco a poco están llegando a su fin. De entre todos los productos que se pueden obtener de la biomasa destacan biocombustibles, gases combustibles y, en menor medida, energía térmica y eléctrica. El uso de la biomasa para la obtención de energía eléctrica y térmica es un fenómeno menos estudiado y que requiere instalaciones mucho más complejas que para cualquier otra aplicación de la biomasa.

Debido al bajo poder calorífico de esta fuente energética, la aplicación de la biomasa para fines eléctricos no está tan extendida, siendo necesarias grandes calderas con volúmenes desproporcionados para un uso doméstico.

1.2 Impresión 3D como tecnologías de uso industrial

La técnica de impresión 3D está cambiando la manera en la que se fabrican los objetos. Esta tecnología emergente ya permite la fabricación de piezas industriales, prototipos, tejidos etc....

Actualmente, las ingenierías tienen altas expectativas acerca de las técnicas de impresión 3D, que se constituye como una de las tecnologías con más proyección en el ámbito de la fabricación. Este tipo de tecnología compite en el mercado con tecnologías tradicionales y por ahora, seguirán conviviendo juntas durante las próximas décadas.

Según el pronóstico que realiza la consultora Global "*Int. Garner*" (ver Figura 1-2), los motivos por los cuales las organizaciones utilizan este tipo de tecnologías son muy variados. La innovación, el desarrollo de productos y el prototipado, son el principal papel que esta tecnología tiene hoy en día en las empresas.

Motivos para el uso de las tecnologías de impresión en 3D dentro de las organizaciones.

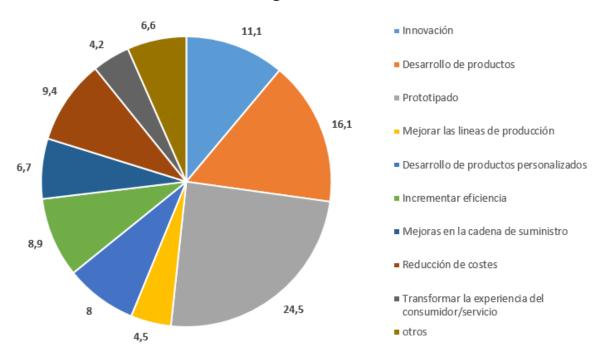


Figura 1-2 Uso de las tecnologías de impresión 3D dentro de las organizaciones. (Consultora "Int. Garner")

Esta tecnología permite crear y validar prototipos a un ritmo al que ninguna otra tecnología de la competencia puede asimilar. Permite además que el propio cliente pueda verificar el diseño gracias al bajo coste de los materiales utilizados en esta técnica. Por lo tanto, se considera esta técnica como una

tecnología innovadora capaz de ahorrar costes innecesarios en la fase de validación de prototipos iniciales. [5]

Trabajar con este tipo de prototipado, permite a las empresas de este sector ahorrar costes de producción a pesar de que aumente la complejidad del diseño. Además, permite que variaciones en el diseño de pequeños lotes, tales como tamaño o la ergonomía, no suponga una gran pérdida de dinero, como ha ocurrido en tecnologías tradicionales de construcción.

1.3 El sistema CAD como herramienta fundamental en procesos de diseño

Hasta mediados del siglo XX, los instrumentos tradicionales de dibujo tales como la regla o el compás han sido la principal herramienta de ingenieros y delineantes. Es a partir de los años 50 cuando comienzan a aparecer los primeros programas de diseño asistido por ordenador (CAD). A partir de entonces, los ordenadores pasan a ser parte fundamental en cualquier ámbito de diseño. De forma general, CAD se define como la "aplicación de la informática al diseño" y su éxito se debe a la flexibilidad que permite al usuario a la hora de diseñar, considerar diseños alternativos y realizar cálculos estructurales, brindando a los usuarios la capacidad de cumplir con unos requisitos dados. Esta herramienta abarca desde herramientas de modelado geométrico hasta aplicaciones de análisis estructurales, que permiten hacer un análisis económico de los diferentes diseños [5].

Actualmente, los sistemas CAD (ver Figura 1-3) son determinantes en la productividad o manufacturación de una empresa ya que han supuesto una verdadera revolución en la forma de trabajar y de diseñar de los profesionales, reduciendo en gran medida costes y tiempo de diseño empleado. Con el uso de este tipo de sistemas, las empresas han podido mejorar sus diseños, así como crear complejas bases de datos de los diseños planteados.

Mecánica, arquitectura e ingeniería civil, sistemas de información cartográficos y aplicaciones de ingeniera eléctrica son algunos de los campos de aplicación de los sistemas CAD.

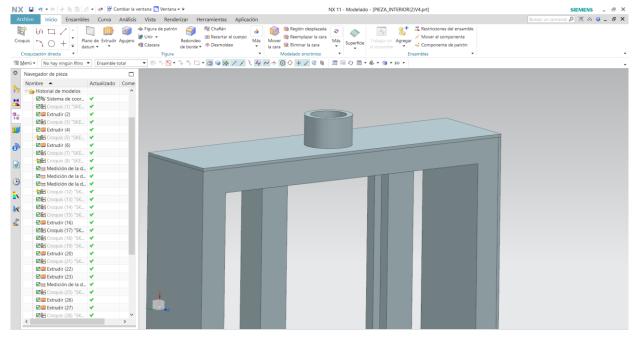


Figura 1-3 Interfaz de programa CAD "Siemens NX".

1.4 Motivación y objetivos

Se piensa firmemente que la valorización de residuos orgánicos mediante el uso de CCM es actualmente una de las mejores opciones de generación eléctrica mediante tecnologías limpias. Por este motivo, el objetivo del presente proyecto es el diseño, fabricación y prueba de una celula de combustible microbiana utilizando técnicas de fabricación 3D.

En cuanto al diseño, el objetivo propuesto es el desarrollo de una célula capaz de generar corriente eléctrica. Por lo tanto, no sólo basta con la propuesta de un diseño como tal, sino que además tiene que ser totalmente funcional. Para lograr este objetivo se buscará optimizar el diseño de la célula gracias a la flexibilidad de los programas CAD y la capacidad de prototipado rápido de una impresora 3D. Los materiales utilizados para la construcción de la célula deben de ser, en su mayor parte, biodegradables.

Posteriormente, los prototipos que hayan resultado funcionales tras la fase de fabricación serán sometidos a pruebas de funcionamiento, con el objetivo de poder así comprobar la operatividad de estos en cuanto a generación eléctrica. Para el proceso electroquímico que tiene lugar en el interior de la célula, se intentará utilizar un sustrato puro y una población de microorganismos eficiente.

Finalmente, tras haber calculado las especificaciones energéticas básicas que la célula puede ofrecer, el último objetivo será contrastar y comparar con otros dispositivos de almacenamiento de energía utilizando el diagrama de Ragone.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Células de combustible.

Generalmente, cuando se hace referencia a células de combustible, únicamente se hace referencia a las células de combustible tradicionales, que utilizan hidrógeno y oxígeno como reactivos para la generación de agua, calor y electricidad. Sin embargo, existen actualmente otros modelos de células de combustible que utilizan otro tipo de materia prima para la generación de electricidad, entre las que se encuentran la célula de combustible microbiana. Por lo anterior, para poder entender el funcionamiento de las CCM es necesario conocer el origen de estas, que son las células de combustible de hidrógeno tradicionales.

2.1.1 Origen. Experimento de Grove

Las células de combustible fueron descubiertas por el físico William Grove en 1839, el cual demostró la posibilidad de generar corriente eléctrica, calor y agua a partir de una reacción electroquímica entre el hidrógeno y oxígeno.

Para llevar a cabo el experimento, Grove utilizó cuatro grandes cubetas llenas de ácido sulfúrico en las cuales introdujo dos cavidades en cada una de las cubetas. Una cavidad tenía en su interior oxígeno mientras que la otra cavidad tenía hidrógeno. Ambas cavidades tenían en su interior un electrodo fabricado en platino. Grove comprobó que la reacción de oxidación-reducción que se producía en cada una de las cubetas generaba una corriente eléctrica que podía ser utilizada para generar hidrógeno y oxígeno (ver Figura 2-1). Del experimento, Grove llegó a la conclusión de que se necesitaban más reactivos para llevar a cabo las reacciones de los que finalmente obtenía tras la generación de la corriente eléctrica. Sin embargo, sin saberlo, Grove había abierto el campo de investigación de las células de combustible.

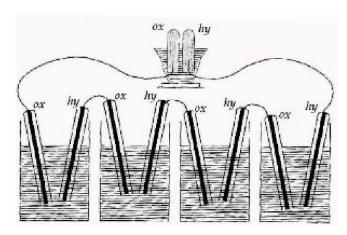


Figura 2-1 Experimento de William Grove [6].

El experimento de Grove cayó en el olvido hasta 1960, cuando los programas espaciales de la NASA decidieron aplicarlo para la generación de electricidad y agua en ausencia de energía procedente del sol.

2.1.2 Introducción a las células de combustible de hidrógeno.

Como se ha mencionado anteriormente, una célula de combustible de hidrógeno es un dispositivo electroquímico en el cual se produce una reacción continua entre un combustible (H₂) y una sustancia oxidante (O₂) suministrando directamente corriente eléctrica a un circuito externo. Al igual que las baterías, poseen electrodos positivos y negativos, además de un electrolito. Sin embargo, una célula de combustible tiene la capacidad de operar permanentemente, lo que la diferencia principalmente del funcionamiento de una batería convencional. [7]

El hidrógeno y los compuestos hidrocarburos en general contienen gran cantidad de energía, lo que ha potenciado el desarrollo energético de estos productos en las últimas décadas. Por lo tanto, esta tecnología supone una magnifica sustitución de las energías convencionales extraídas de combustibles fósiles. Si comparamos esta tecnología con otros sistemas de generación de electricidad se puede apreciar el alto rendimiento de esta (Ver Tabla 2-1).

	Motor alternativo: diésel	Generador de turbina	Fotovoltaica	Turbina de viento	Célula de combustible
Capacidad	500~kW-50MW	500kW - 5MW	1kW - 1MW	10kW -1kW	200KW – 2 MW
Eficiencia	35%	29 - 42%	6-19%	25%	40-85%
Costo de capital	200-350	450 - 870	6600	1000	1500 - 3000
Costo de operación y mantenimiento (\$/KW)	0,005-0,015	0.005-0.0065	0.001 - 0.004	0.01	0.0019 - 0.0153

Tabla 2-1 Comparación de las células de combustible con otros sistemas de generación eléctrica. [7]

La célula de combustible de hidrógeno está compuesta principalmente por cuatro partes: ánodo, cátodo, electrolito, y el circuito externo. [7]

- Electrodos: El ánodo suministra los electrones al circuito externo y el cátodo recibe los electrones procedentes del ánodo.
- Circuito externo: Utilizado para generar corriente eléctrica, que posteriormente puede ser transformada en otro tipo de energía.
- Electrolito: Sustancia que tiene en su composición iones libres que hacen que se comporte como un conductor eléctrico. En el caso de las células de combustible, va a determinar la clasificación de esta. Por lo tanto, en función del electrolito, existen diferentes células de combustible:
 - Célula de combustible alcalina (AFC)
 - Célula de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM)
 - o Célula de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
 - o Célula de combustible de carbonato fundido (MCFC)
 - Célula de combustible de óxido sólido (SOFC)

Como ya se ha comentado anteriormente, la electricidad se genera a través de una reacción electroquímica, que tiene como reactivos el oxígeno y el hidrógeno y como productos, el agua. El principio de funcionamiento es el mismo para todas las células de combustible independientemente del tipo de electrolito que tengan. Las reacciones que tienen lugar en el interior de la célula son las siguientes:

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^ \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H \to H_2O$$
 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O$

Ecuación 2-1 Reacciones en el interior de una célula de combustible de hidrógeno. [7]

El principio de funcionamiento de la célula de combustible microbiana, similar al que tiene lugar en una célula de combustible de hidrógeno, se explicará más adelante.

2.1.3 Células de combustible microbianas

En las últimas décadas, los esfuerzos de numerosos quipos de investigación a nivel mundial se han centrado en el desarrollo de nuevas tecnologías capaces aprovechar la energía acumulada en la biomasa de desechos. La actividad eléctrica de los microorganismos es un área de la ciencia fascinante, instructiva y que aún está por investigar. Aunque queda mucho trabajo por hacer a niveles de investigación para comprender los aspectos químicos y bioquímicos de este proceso, estudios recientes acerca de las MCC han mejorado mucho nuestra comprensión de la electricidad microbiana. Este proceso es, por supuesto, complejo, que involucra numerosas reacciones químicas.

Las CCM son dispositivos bio-electroquímicos capaces de efectuar la conversión de biomasa en electricidad utilizando la actividad metabólica de los microorganismos [8]. Al igual que una célula de combustible de hidrógeno, está formada principalmente por una cámara catódica, una anódica una membrana de intercambio de protones y un circuito externo.

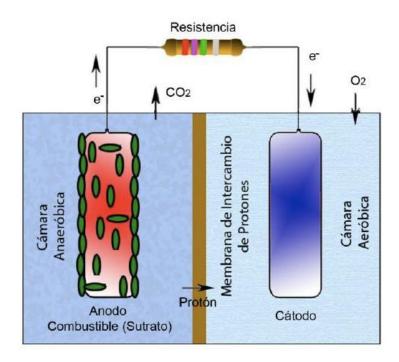


Figura 2-2 Célula de combustible microbiana de cámara doble [8]

La generación de corriente eléctrica en la célula tiene lugar tras la oxidación de la materia orgánica debido a la acción de los microorganismos que hayamos introducido. Una variante de las CCM contempla el uso de biohidrógeno generado en una cámara acoplada imitando el funcionamiento de una célula de combustible tradicional de hidrogeno [7].

Actualmente, esta tecnología tiene su ámbito de aplicación a escala de laboratorio ya que todavía se encuentra en fase experimental. Sin embargo, el futuro de las células de CCM es muy prometedor con relación a la generación de energía a través de tecnologías limpias.

2.1.3.1 Origen de las CCM

Las células de combustible microbiana tienen su origen en 1911 cuando el profesor M.C.Potter consiguió generar corriente eléctrica mediante una bacteria llamada "Escherichia Coli". Sin embargo, el experimento no fue a más debido a la mínima diferencia de potencial generada.

En 1931, el bacteriólogo estadounidense Barnet Cohen, siguiendo la línea de su predecesor Potter, desarrolló y conectó en serie un pequeño número de células de combustible microbiana, Tras realizar el experimento, las células de combustible generaron hasta 35 V, aunque solamente una corriente de 2 mA.

Posteriormente, al igual que la NASA utilizó células de combustible de hidrógeno, las CCM también fueron aprovechadas para obtener energía eléctrica de desechos orgánicos generados en viajes espaciales de larga duración.

En los años 60 se producen diversos avances en este campo. El avance más destacado fue la adición de azul de metileno al sistema, que, gracias a su capacidad de reducirse y oxidarse con facilidad, actúa de mediador, llevando a cabo de manera más eficiente la transferencia de electrones hacia el electrodo

Recientemente, en los años 80 se estudia el uso de los microorganismos como catalizadores en células de combustible. [9]

2.1.3.2 Tipos de células de combustible microbianas

Las CCM se pueden clasificar atendiendo principalmente a dos criterios:

- Mecanismo de transferencia de electrones. Recientemente, se tenía conocimiento de microorganismos que únicamente podían donar electrones al ánodo en presencia de mediadores REDOX, es decir, que no tenían la capacidad de poder donar electrones al ánodo directamente. Sin embargo, se han descubierto variantes de microorganismos que no necesitan de estos mediadores para hacer llegar electrones de su cadena de transporte hacia el electrodo.
- Configuración general de la célula. Existen variantes en función de la disposición de las cámaras en la célula.

2.1.3.2.1 En función del mecanismo de transferencia de electrones

Tras el proceso metabólico del microorganismo, se genera una cadena de transporte de electrones en el interior de las células que da lugar a una generación gradual de energía utilizada para la formación de ATP. Tras la formación de ATP, los electrones son liberados pudiendo ser reducidos por un receptor terminal de estos electrones. Atendiendo al mecanismo que tiene lugar en la célula para que los electrones liberados lleguen al ánodo, se clasifican tres grupos:

- ➤ Primera generación: Los microorganismos no tienen la capacidad para poder donar electrones al electrodo. Se utilizan sustancias mediadoras, que tienen la capacidad de oxidarse y reducirse con mucha facilidad, para poder llevar a cabo el transporte de electrones desde la bacteria hasta el electrodo. Un ejemplo de este tipo de sustancias puede ser el azul de metileno. (ver Figura 2-3)
- > Segunda generación: En este caso, los mediadores son sustancias naturales como sulfatos y sulfuros. (ver Figura 2-3)
- ➤ Tercera generación: Las bacterias que se emplean en este tipo de células tienen la capacidad de poder transferir electrones directamente en la superficie del ánodo sin usar sustancias mediadoras. Se conocen como microorganismos electrogénicos [8] (ver Figura 2-3).

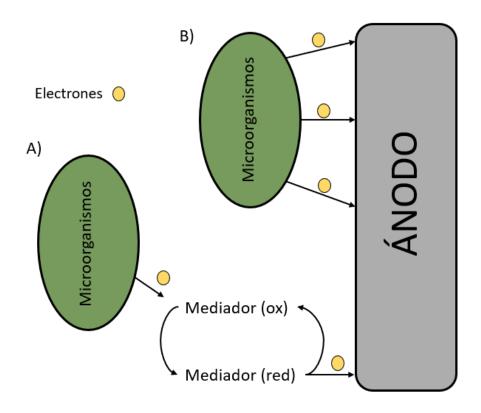


Figura 2-3 A) Células de 1º y 2º generación, B) Células de tercera generación.

2.1.3.2.2 En función de la configuración general de la célula

Como se ha comentado anteriormente, las CCM están formadas por una cámara catódica y una cámara catódica. Sin embargo, existen dos tipos de configuraciones.

> CCM de una sola cámara. Consiste en eliminar la cámara catódica exponiendo la membrana de intercambio de protones directamente al aire, para que el oxígeno presente en el aire sea el receptor final de electrones (ver Figura 2-4). En este proceso, los electrones que circulan a través del circuito externo y los protones de hidrógeno liberados durante el metabolismo reaccionan con el oxígeno presente en al aire dando lugar a moléculas de agua. Este tipo de células, suponen un ahorro económico, además de costos menores de construcción. [8]

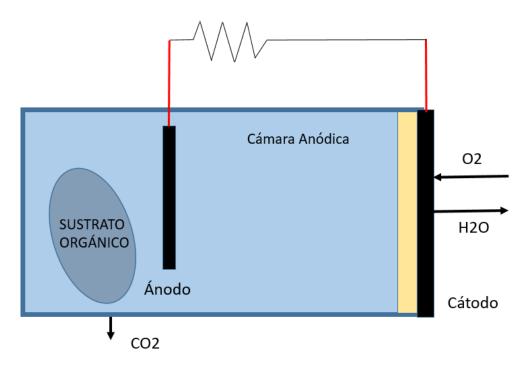


Figura 2-4 Célula de combustible microbiana de una sola cámara.

➤ CCM de doble cámara. Este tipo de célula es la más usual a escala de laboratorio. Con esta configuración se puede implantar cualquier medio químico para que la reacción tenga lugar. Al igual que la anterior célula, también dispone de una membrana de intercambio iónico para permitir el paso de protones de hidrógeno (ver Figura 2-5). Con esta configuración, también es posible generar una corriente de oxígeno en la cámara catódica para la producción de agua. En el presente proyecto, esta es la configuración que se ha planteado. [8]

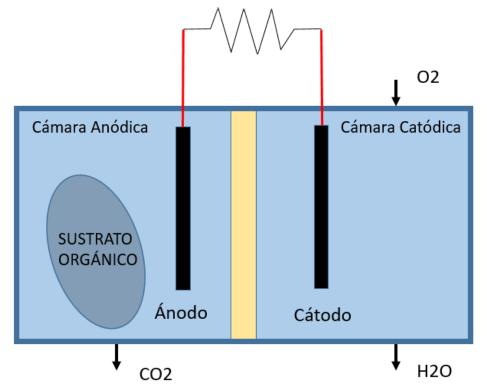


Figura 2-5 Célula de combustible microbiana de dos cámaras.

2.1.3.3 Funcionamiento de la célula de combustible microbiana

La célula de combustible que vamos a utilizar durante el trabajo será de tipo microbiano y está compuesta por dos cámaras.

El funcionamiento de esta célula está basado en el principio de oxidación-reducción, utilizando el metabolismo microbiano para llevar a cabo la oxidación del sustrato orgánico que se encuentra en el interior de la cámara. El cultivo de microorganismos puede ser muy variado, incluso, es posible mezclar diferentes poblaciones de microorganismos. Resulta evidente que las condiciones de la cámara anódica deberían de ser estrictamente anaeróbicas ya que, si no, se corre el riesgo de que el oxígeno, como aceptados natural de electrones, reduzca los electrones generados durante el metabolismo nutritivo de los microorganismos.

Una vez se han generado los electrones, estos han de llegar al ánodo para posteriormente llegar al cátodo a través del circuito externo. Para llevar a cabo lo anterior, el ánodo tiene que tener un nivel de potencial REDOX superior al de cualquier otro compuesto capaz de ser reducido por los electrones. Cuando las bacterias no son autosuficientes para transportar los electrones hacia el ánodo, se utilizan compuestos químicos capaces de llevar a cabo el transporte de electrones de una manera eficiente, que son denominados mediadores. Los mediadores, han de tener una serie de propiedades que los hagan idóneos para su función, como son la capacidad de reducirse y oxidarse con facilidad.

Una vez los electrones se encuentran adheridos a la superficie del ánodo, si se ha montado un circuito externo, comienza el transporte hacia el cátodo. De esta manera, podemos aprovechar esta energía para transformarla en cualquier otra. Una vez los aniones llegan al cátodo, pueden reducir a la sustancia que se encuentra ahí almacenada, o bien, puede reducir al oxígeno en el caso de que la célula fuese de una única cámara.

Por otro lado, los protones generados durante el metabolismo emigran también hacia el cátodo, pero lo hacen a través de la membrana de intercambio de protones. Una vez en el cátodo, en el caso de tratarse de una célula de cámara simple, se combinaría con el oxígeno y los electrones para generar agua. En el caso de que fuese una cámara doble, se combinaría con la sustancia que hayamos introducido. [10]

2.1.3.4 Reacciones Oxidación-Reducción

Para poder comprender el funcionamiento de la CCM, es necesario estudiar los principios fundamentales de la electroquímica, en concreto, el funcionamiento de una célula galvánica. [8]

Entre los principios teóricos de la electroquímica se encuentran las reacciones REDOX, que es una reacción en la que tiene lugar una transferencia de electrones. Por un lado, hay una especie que cede electrones llamado agente reductor y, por otro lado, hay una especie llamada agente oxidante que capta los electrones. La redacción de oxidación en la que interviene el agente reductor y la reacción de reducción en la que interviene el agente oxidante, siempre se dan juntas, es decir, cuando una sustancia se oxida, hay otra que se reduce (ver Figura 2-6).

El fenómeno que tiene lugar en la CCM es básicamente lo que ocurre en una célula tipo galvánica, que es una tecnología a partir de la cual se obtiene energía eléctrica a partir de reacciones REDOX.

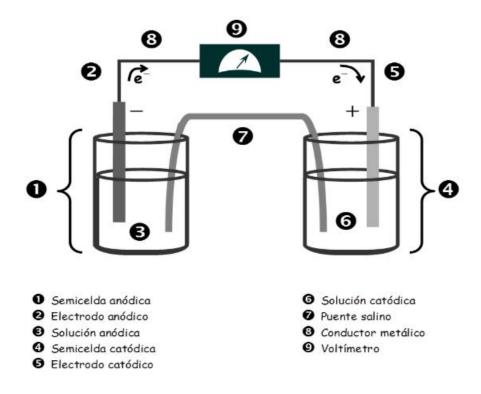


Figura 2-6 Célula galvánica. [11]

La célula galvánica consta de dos semihilos. Cada semipila consta de un electrodo, de un metal en concreto y de una solución salina de ese mismo metal. En cada una de las semipilas tiene un lugar una reacción REDOX (ver Ecuación 2-2).

Reducción:	Cu + 2	$e \rightarrow Cu$	E RED = 0.34V
Oxidación:	Zn	\rightarrow $Zn + 2e$	$E\ OX = -0.76V$
$Cu^{2+} + Zn$		$\rightarrow Zn^{2+} +$	$Cu E^0 = +1,1V$

Ecuación 2-2 Reacción oxidación-reducción de Cu y Sn.

Además de las reacciones que se llevan a cabo en cada una de las semipilas, un metal es capaz de reducir al otro, así como el otro metal es capaz de oxidar al otro. Es necesario además que ambas células se encuentren físicamente separadas para que las soluciones no se mezclen. Sin, embargo, debe haber un puente salino entre ambas células para garantizar la electroneutralidad de las soluciones salinas. [8]

2.1.4 El metabolismo bacteriano. Usos para generar electricidad

En función de los procesos seguidos por los microorganismos para la obtención de la energía, estos se pueden clasificar atendiendo a tres criterios diferentes. Los microorganismos que, por lo general, se introducen en CCM pertenecen a la familia de los quimiorganotrofos, que obtienen la energía y el carbono de compuestos orgánicos.

Como se ha mencionado en anteriores ocasiones, el proceso llevado a cabo por las bacterias para la obtención de nutrientes (vitales para su crecimiento y reproducción) es la base del funcionamiento de una CCM. Este proceso, que tiene fines energéticos y biosintéticos de denomina metabolismo y a su vez está compuesto por dos fases: catabolismo y anabolismo (ver Ilustración 2-1). El catabolismo tiene como finalidad obtener la energía química procedente de las reacciones oxidación-reducción y almacenarla para poder utilizarla posteriormente. Por otro lado, el anabolismo es el proceso mediante la cual la célula lleva a cabo la creación de la estructura celular. Básicamente, las reacciones anabólicas se aprovechan de la energía obtenida a través de las reacciones catabólicas [13].

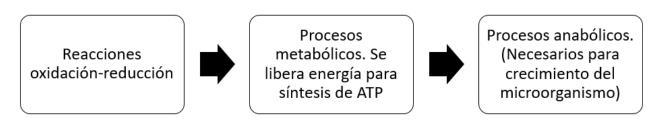


Ilustración 2-1 Proceso del metabolismo bacteriano.

Durante las reacciones de oxidación-reducción llevadas a cabo entre el sustrato "donador" y los microorganismos, la transferencia de electrones se efectúa a través de pelos o fimbrias superficiales de las bacterias. Recientes investigaciones, afirman la existencia de bacterias capaces de formar conexiones eléctricas con elementos donadores o aceptores de electrones. El uso de estas bacterias anteriormente mencionadas son el principal motivo de creación de la tercera generación de células de combustible microbianas. Es necesario destacar, que durante el metabolismo bacteriano no solo se transfieren electrones, sino que también se produce la deshidrogenación, un proceso que implica la liberación de protones de hidrógeno.

Una vez los electrones se encuentran en la cadena de transporte, diversos elementos celulares tratan de captar ATP del flujo de electrones, obteniendo la energía suficiente para llevar a cabo sus reacciones anabólicas. Finalmente, una vez aprovechada la energía de los electrones, la sustancia mediadora penetra en la célula oxidando los electrones, para posteriormente, ser reducido en el ánodo [13].

En las células de combustible microbianas, las bacterias serían utilizados como elemento catalizador, ya que actúan de intermediario para la generación de corriente eléctrica.

2.2 Impresión 3D

2.2.1 Origen y evolución

Como es obvio, las nuevas tecnologías de fabricación de productos han ido apareciendo al mismo tiempo que se han desarrollado nuevas técnicas de diseño y modelaje de productos. A pesar de los grandes avances de las técnicas CAD-CAM, estas necesitan un sistema de producción que sea capaz de fabricar las piezas de manera automática y flexible.

Los métodos tradicionales de fabricación se han basado en la eliminación de material. Sin embargo, en las últimas décadas se han desarrollado nuevas tecnologías denominadas de prototipado y fabricación rápidos que no utilizan la eliminación de material para la fabricación de piezas. Las tecnologías de prototipado rápida se centran en la fabricación del producto final mientras que las tecnologías de fabricación rápidas se centran en la fabricación de moldes que posteriormente, combinadas con técnicas de fabricación tradicionales dan lugar a las piezas finales. Para llevar a cabo estas nuevas tecnologías se desarrollan nuevas técnicas de adición de material, entre las que se encuentran las técnicas de impresión 3D [11].

El origen de este tipo de fabricación aditiva se remonta a 1984 cuando se crea la primera impresora 3D tras realizar cambios y avances en la impresora de tinta convencional, creada en 1976 [5]. Esta invención, viene de la mano del ingeniero físico estadunidense Chuck Hull cuando crea la denominada estereolitografía (SLA), un proceso para la fabricación de materiales mediante la impresión sucesiva de finas capas de material fundido que se endurece por polimerización mediante exposición a luz ultravioleta. Años más tarde, aparecen nuevas técnicas innovadoras como el sinterizado selectivo por láser (SLS) o el modelado por deposición fundida. En un primer momento, esta nueva tecnología no contentó a las ingenierías debido a su alto coste, dificultad y lentitud a la hora de impresión.

Ya en el año 2004 se produce el avance más significativo en la evolución de esta tecnología, cuando el ingeniero Adrian Bowyer inicia el proyecto REPRAP [5]. Esta nueva iniciativa crea una maquina autorreplicable (habilidad de construir los componentes necesarios para construir una nueva versión de sí mismo) que pueda ser utilizada para prototipado y fabricación rápido, capaz de fabricar objetos en tres dimensiones mediante un modelado hecho a través de programas CAD (ver Figura 2-7). El objetivo principal de esta nueva impresora es el desarrollo de un sistema de fabricación que esté al alcance de cualquier individuo para la fabricación de objetos para su vida cotidiana.

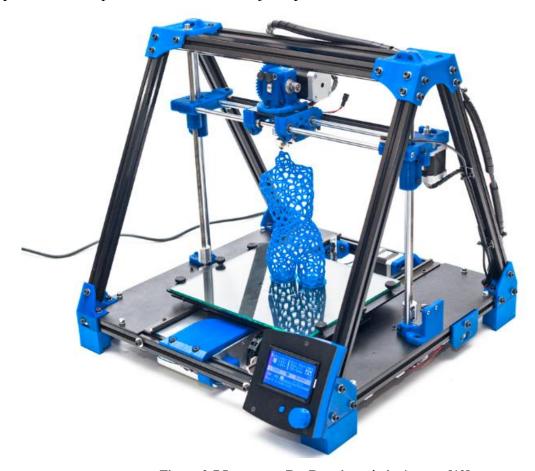


Figura 2-7 Impresora RepRap tipo pórtico/puente [12].

Aprovechando los avances de RERAP, surge en 2009 la compañía *Makerbot Industries* con la idea de poner en el mercado un kit de impresora 3D que pueda ser ensamblado por cualquier persona. Estas nuevas impresoras *Makerbot* fueron de código abierto hasta el año 2012. Tres años más tarde, esta nueva compañía abre su primera tienda de impresoras de fabricación aditiva.

Las técnicas de impresión en 3D ya están en boca de todos. Hoy en día, esta tecnología está llamada a revolucionar la industria en términos de fabricación rápida y automatizada.

2.2.2 Tecnologías de Impresión 3D

Existe una gran variedad de técnicas de impresión 3D, las cuales, a continuación, se explicarán las más utilizadas a nivel industrial.

2.2.2.1 Modelado por deposición fundida

Este modelo es el modelo más conocido a pequeño y gran nivel industrial. Funciona mediante la deposición continua, capa por capa, para poder generar así un modelo en tres dimensiones. Para poder transformar el diseño realizado a través de programas CAD en la propia pieza que queremos fabricar, es necesario realizar una transformación del diseño a código G, con el que se le indica a la impresora de qué manera tiene que desplazarse en los diferentes ejes cartesianos.

El mecanismo de impresión de la impresora comienza con la introducción del termoplástico en el extrusor, el cual calienta el plástico por encima de la temperatura de fusión de este. Posteriormente, el plástico fundido sale a través de la boquilla del extrusor, cuyos diámetros varían desde los 0.2 y 0.5 mm, y se va depositando desde la base hasta una capa final solidificándose poco a poco para poder obtener así la forma que se había generado en la fase de diseño y modelado. Físicamente la impresora consta de una mesa con movimiento vertical y un cabezal automatizado en dos movimientos ortogonales (Ver Figura 2-8).

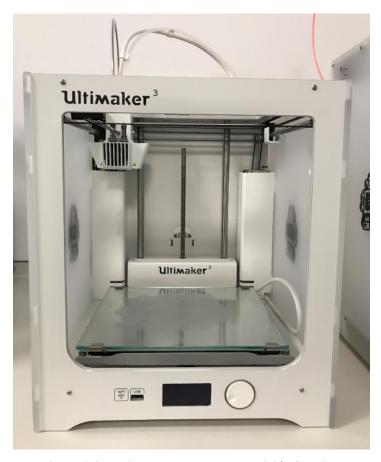


Figura 2-8 Equipo modelado por deposición fundida.

La precisión dimensional es muy aceptable y no necesita post-curado como otros procesos. Las desventajas de este modelado, sin embargo, incluyen una calidad de impresión reducida en comparación con otros procedimientos de impresión. Actualmente los materiales más utilizados son PLA y ABS [13].

2.2.2.2 Estereolitografía

Este modelo es el sistema de fabricación aditivo más antiguo de todos. Patentado como un método de equipo para imprimir objetos solidos mediante impresión sucesiva de finas capas que solidifica mediante luz ultravioleta.

Para generar la pieza, se parte del modelo CAD de la misma pieza que se desea imprimir. Posteriormente, un sobrerrevanado divide el modelo en finas capas donde reflejara el haz ultravioleta en las sucesivas pasadas. El sistema consta de una cubeta de líquido, un realimentador y un modelo de reflexión laser. En la cubeta, hay una resina fotopolimérica de baja viscosidad que solidifica cuando es expuesta a luz ultravioleta (ver Figura 2-9). Una vez finaliza la exposición de una capa al laser, la cubeta desciende en el eje vertical para que el realimentador introduzca una capa de líquido que formara la siguiente altura del producto. De este modo el material va solidificando en el interior de la cubeta sin generar residuos [5].

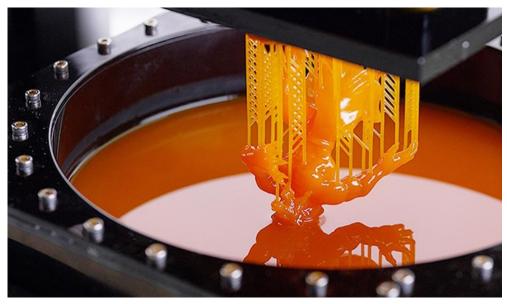


Figura 2-9 Tanque de líquido donde se forma la pieza utilizando técnicas de Estereolitografía [5].

Este modelado incluye un proceso de post-procesado que otras tecnologías de impresión aditiva no tienen. El fabricante debe retirar manualmente los restos de material que están adheridos a la pieza. Posteriormente es necesario introducir el modelo en una cabina ultravioleta para que la pieza adquiera las propiedades físicas óptimas.

Los costes de adquisición de maquinaria como de mantenimiento son muy elevados, solo al alcance de entidades especializadas y grandes corporaciones. Sin embargo, este modelado garantiza las ventajas de ser precisa detallada y con unas propiedades mecánicas excelentes.

2.2.2.3 Sinterización selectiva por laser

Este proceso es muy similar al modelado por Estereolitografía. Durante el proceso selectivo por láser, un láser de CO2 funde un polvo de plástico que previamente se ha precalentado. Al finalizar cada capa, la base de trabajo en la que se está construyendo el objeto desciende en el eje vertical y un rodillo aplica una nueva capa de polvo sobre él la capa anterior. Este proceso se va repitiendo capa por capa, desde la base hasta la última capa [12].

Habiéndose finalizado la fase anterior y tras una fase de enfriamiento, se puede retirar de la máquina todo el conjunto de las piezas realizadas. A continuación, se realiza un primer cepillado de las piezas

para eliminar la mayor parte de polvo suelto (ver Figura 2-10). Finalmente, el acabado estándar incluye un chorro de arena para eliminar todo el polvo, dejando una textura homogénea. Otras opciones de acabado son el revestimiento metálico y la pintura.



Figura 2-10. Extracción del polvo que sobra tras impresión con técnica SSL [5].

Este modelado se utiliza para hacer prototipos duraderos y piezas funcionales finales. La gama de aplicaciones incluye desde carcasas rígidas a piezas con cierres a presión. El material utilizado en este proceso son los polvos termoplásticos y los colores estándar son el blanco y el negro.

2.2.3 Funcionamiento de la impresión 3D

Desde el modelado de la pieza a través de programas de diseño (CAD) hasta la impresión de esta mediante técnicas de fabricación aditiva con técnicas de impresión 3D, tienen lugar una serie de procesos que a continuación se describen.

- 1. *Modelación digital*: Creación del modelo de la pieza a través de un programa de diseño asistido por ordenador (Siemens NX, AUTOCAD...)
- 2. *Exportación*: Se genera un archivo en un formato que la impresora sea capaz de interpretar. Por lo general se crean archivos "STL" (ver Figura 2-11), que es el formato estándar en tecnologías de fabricación aditiva. Utiliza una malla de triángulos para definir la forma geométrica del objeto. Este formato contiene toda la información necesaria para poder representar el modelo digital de la pieza.

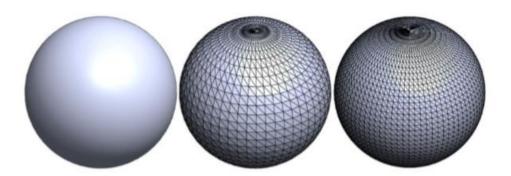


Figura 2-11 Transformación de un modelo digital a un modelo STL [5].

- 3. *Rebanado*: Durante esta fase se genera un código llamado "*g-code*", que incluye una lista de comandos que la máquina de impresión es capaz de entender. Esta lista de comandos incluye todos los movimientos que debe ejecutar la base y el cabezal de la impresora a la hora de realizar los movimientos en los diferentes ejes cartesianos.
- 4. *Conexión*: Implementar en la impresora el código creado en la fase interior. Se puede realizar mediante conexión USB o copiando un archivo en una tarjeta de memoria que pueda ser leído por la impresora.
- 5. *Impresión*: Se prepara la impresora, se introducen las materias primas necesarias y se comienza la ejecución.
- 6. *Acabado*: Se separa la pieza generado de la placa base (también denominada "cama") para posteriormente llevar a cabo todas las operaciones de acabado para eliminar material restante o para que el material adquiera las propiedades físicas requeridas [14].

2.2.4 Aplicaciones de la impresión 3D en la industria

Como ya se mencionado, las técnicas de impresión 3D están cada vez más presentes en todos los campos de la industria. Hoy en día, los materiales usados en la impresión 3D no se limitan únicamente a polímeros, sino que también se pueden desarrollar prototipos impresos con metales. Este avance además de la disponibilidad en la que hoy se encuentran las impresoras 3D ha posibilitado que muchas industrias inviertan en esta tecnología.

En la industria de la arquitectura, se usa esta tecnología para la creación de maquetas duraderas y con exactitud. Con esta misma idea, una empresa holandesa comenzó un proyecto en 2014 con el que pretende construir una vivienda en 3D utilizando una impresora de enormes dimensiones [14].

En la industria aeroespacial y de defensa también se han desarrollado grandes avances. Ambas industrias necesitan piezas que deben ser repuestas constantemente y gracias a esta tecnología se podrían generar estos recambios rápidamente. Multitud de entidades y grandes corporativas se han lanzado en una carrera en la fabricación de armamiento de fuego en 3D (ver Figura 2-12). "Defense Distributed" fue pionera en este ámbito, diseñando el primer arma de fuego impresa a través de fabricación aditiva [15].



Figura 2-12 Primer arma de fuego impresa en 3D [15].

Pero sin duda, uno de los campos que más ha avanzado en este campo ha sido el de la medicina. La gran ventaja se basa en la posibilidad de individualización de los tratamientos. Cada pieza física, se pueden adaptar y personalizar a las necesidades personales de cada paciente. Los grandes beneficiados de esta industria están siendo los pacientes con problemas auditivos ya que cada vez son más los audífonos que se fabrican con esta tecnología. La traumatología y ortopedia también se han beneficiado de estos avances mejorando la reproducción de huesos y la creación de prótesis personalizadas (ver Figura 2-13).

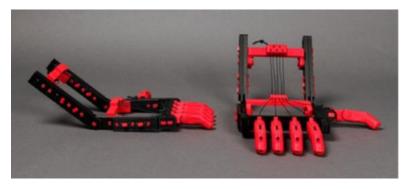


Figura 2-13 Prótesis Robohand (Makerbot) [12].

3 METODOLOGÍA: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Introducción

La metodología llevada a cabo para el cumplimiento de los objetivos de este proyecto se puede dividir en tres partes (ver Ilustración 3-1).

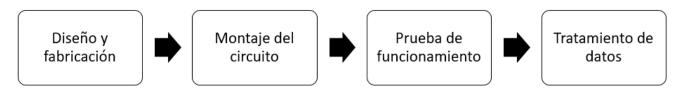


Ilustración 3-1 Metodología a seguir en el desarrollo del proyecto.

• Diseño y fabricación.

El primer paso ha sido el diseño de las células de combustible mediante técnicas CAD utilizando el software "Siemens NX" y a continuación, tras exportarlo a formato STL, se han fabricado utilizando una Impresora 3D "Ultimaker 3". El prototipado rápido mediante técnicas de fabricación aditivas permite la detección de errores, así como la rápida visualización de posibles mejoras, lo que ha permitido una notable evolución en la elaboración de los diseños, disminuyendo tiempos de impresión, costes y mejorando las características del diseño.

• Montaje del circuito

Una vez se han impreso todos los componentes de las células, comienza el trabajo de laboratorio con el objetivo de montar el circuito necesario y de cuantificar la diferencia de potencial generada en las CCM. Cabe destacar, que únicamente se realizara esta fase con aquellos prototipos que hayan resultado ser células estrictamente funcionales.

• Prueba de funcionamiento

Realizado el montaje, se procede a la monitorización de las células durante un periodo de 8 horas utilizando un Arduino.

• Tratamiento de datos

Tras obtener datos de voltaje con Arduino, se calculan las especificaciones energéticas de la célula.

3.2 Materiales empleados

Materiales y reactivos de laboratorio empleados:

- 1) Célula de combustible microbiana
 - 3 vasos de precipitado de 100ml.
 - 2 vasos de precipitado de 50 ml.
 - Glucosa 1M.
 - Hexacianoferrato de potasio (III) 1M.
 - Azul de metileno 10Mm
 - Fosfato dipotásico 1M.
 - Fosfato monopotásico 1M.
 - Extracto de Levadura.
 - Grafito.
 - Agitador/calentador "SH-2".
 - Protoboard.
 - Una resistencia de 100Ω (ohmios).
 - 6 cables macho-macho.
 - Material termoplástico PLA.
 - Impresora 3D "ULTIMAKER 3".
- 2) Elementos de medición y análisis de resultados
 - Báscula "BLAUSCAL".
 - Arduino.
 - Ordenador con programa software de Arduino IDE.
 - Polímetro.
 - Excell.
 - Matlab con aplicación "Simulink".
 - Densímetro.

A continuación, se van a describir los elementos que más se han utilizado en el laboratorio.

3.2.1 Protoboard

Una protoboard es una placa que posee orificios conectados eléctricamente entre sí siguiendo un patrón horizontal o vertical (ver Figura 3-1). Está formado por material aislante y material conductor. Existen muchas variedades de protoboards, pero generalmente, todas ellas están divididas en tres zonas:

- Zona de alimentación o buses: Esta compuesta por dos hileras horizontales que se extiende a lo largo de toda la placa y que no tienen ningún tipo de conexión entre ambas. Una de las líneas se utiliza para alimentación y la otra para masa. Existen dos zonas como esta, una en la parte superior y otra en la parte inferior de la protoboard.
- Zonas de conexiones inferior o superior: Estas zonas están compuestas por columnas de orificios conectados entre sí de manera vertical. Ambas zonas están separadas eléctricamente por la pista central. Algunos diseños de protoboard incluyen una numeración en esta zona para facilitar el manejo de estas.

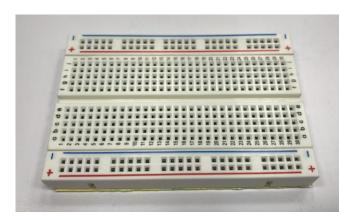


Figura 3-1. Protoboard.

3.2.2 Arduino

Para la realización de este proyecto se ha decidido contar con la ayuda de un Arduino con el objetivo de conseguir un sentimiento monitorizado de mediciones de voltaje de los diferentes prototipos de CCM que posteriormente se van a presentar.

Arduino es una plataforma de creación de electrónica de código abierto, basada en hardware y software libre que permite a los usuarios la posibilidad de diseñar dispositivos digitales e interactivos (ver Figura 3-2). Básicamente, se trata de una placa basada en un microcontrolador que cuenta con un circuito integrado con la capacidad de poder grabar cualquier tipo de instrucción mediante lenguaje de programación de alto nivel Processing.



Figura 3-2. Arduino 1.

Para el presente proyecto se ha optado por un Arduino "UNO Sainsmart" como base. Actualmente, es uno de los modelos más utilizados por la comunidad internacional para el diseño de aplicaciones. Este modelo cuenta con una interfaz de entrada que se encarga de recibir toda la información de los periféricos que hayamos conectado (en nuestro caso, los periféricos son cables conectados a una protoboard) para que posteriormente el microprocesador procese la información. Por otro lado, cuenta con una interfaz de salida que traslada la información procesada por el Arduino a un dispositivo autorizado y capaz de reproducir los datos. Tiene además un puerto USB que permite conectarlo a cualquier ordenador y programar el Arduino de manera fácil y cómoda.

Para este proyecto, se va a ejecutar el Arduino con el software "Arduino IDE" de instalación gratuito y manejo fácil.

Se hace uso del Arduino para monitorizar la diferencia de potencial generada por la CCM. Para ello, se escribe un código (ver Figura 3-3) en el que se ordena lectura de voltaje cada 30 segundos.

```
vila_tfg
#include <TimeLib.h>
                         // library Time
#include <PrintEx.h>
                         // library PrintEx
StreamEx mySerial = Serial;
const float Vref = 5;
const float referenceADC = Vref/1024;
void setup() {// put your setup code here, to run once:
setTime(17,15,0,25,2,2019);
                               // hour, min, sec, day, month, year
Serial.begin (9600);
Serial.println("Time, Voltage (mV)");
                                          // CSV head
void loop() {// put your main code here, to run repeatedly:
  // timestamp
time t t = now();
  // voltage read
float sensorValue = analogRead(A5);
float voltage = sensorValue*referenceADC*1000;
  //write line
mySerial.printf("%02d/%02d/%02d %02d:%02d:%02d, %04.0f\n",
  day(t), month(t), year(t), hour(t), minute(t), second(t), voltage);
  delay(1000);
```

Figura 3-3. Código utilizado en Arduino.

3.2.3 Electrodos

Conforme se han ido prototipando las sucesivas células, los diseños de los electrodos han ido cambiando, adaptándose a los nuevos soportes. En concreto, para realizar el montaje del circuito en los dos primeros prototipos, se han utilizado electrodos de grafito de dimensiones variadas en función del prototipo (ver Figura 3-4). Cabe destacar que el tamaño de los electrodos no condiciona la diferencia de potencial registrada en la célula, pero si condiciona el tiempo de vida útil de los electrodos.

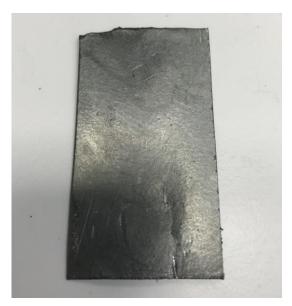


Figura 3-4. Placa de Grafito antes de realizar el experimento.

Para el último prototipo, con la intención de evitar el uso de componentes que no hayan sido fabricados mediante técnicas de impresión 3D, se han diseñado dos electrodos de partículas para evitar el uso de electrodos de grafito.

3.2.4 Material de impresión. PLA

A la hora de fabricar piezas mediante técnicas de impresión aditivas es importante escoger correctamente el material de impresión, ya que esto supondrá que nuestra pieza tenga unas propiedades u otras. Para este proyecto, el material utilizado ha sido PLA o ácido poliláctico (ver Figura 3-5), que es un polímero biodegradable y fabricado con materiales orgánicos y renovables.



Figura 3-5 Rollos de PLA [12].

En este caso, la CCM no se va a ver sometida a grandes esfuerzos, más que la propia presión de las disoluciones sobre las paredes de la célula. Por lo anterior, no existen realmente restricciones mecánicas a la hora de usar un platico u otro (ver Figura 3-5). Por otro lado, el material PLA tiene buena resistencia mecánica y es muy resistente a agentes químicos.

Propiedades Mecánicas PLA		
Alargamiento en la rotura (%)	45	
Límite elástico (Mpa)	60	
Módulo de tracción (GPa)	2,1-2,4	
Resistencia a la tracción (Mpa)	53	
Módulo de Young (GPa)	3,5	
Porcentaje de elongación (%)	6	

Tabla 3-1 Propiedades Mecánicas del PLA.

Unas de las características más llamativas de este material es su capacidad para biodegradarse bajo condiciones naturales, a diferencia del resto de polímeros. Por lo tanto, desde el punto de vista ecológico, usar este plástico supone una gran ventaja.

Gastar el menos material posible se constituye como una de las principales premisas de este proyecto. Es por ello, que al finalizar cada prototipo se hace un estudio de material y volumen empleado. Actualmente, una bobina de PLA tiene un coste de entre 15 y 20 euros.

3.2.5 Reactivos empleados

Para efectuar la prueba de funcionamiento de las CCM, se va a utilizar como base la experiencia planteada en el "National Centre for Biotechnology Education, University of Reading" que utiliza glucosa como sustrato orgánico y levadura como fuente de microorganismos [16].

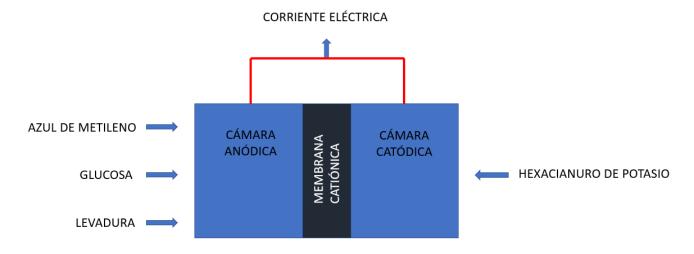


Figura 3-6 Reactivos necesarios para funcionamiento CCM.

Los reactivos para llevar a cabo el experimento (ver Figura 3-6) son fáciles de encontrar y se enumeran a continuación:

- Glucosa.
- Azul de Metileno.
- Levadura.
- Hexacianuro de Potasio.
- Disolución Tampón fosfato.

4 DESARROLLO

4.1 Diseño y fabricación

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos de este proyecto es la verificación y el testeo de una CCM. Cabe destacar que no ha sido un objetivo alcanzar unos valores concretos en especificaciones tales como la potencia nominal, la tensión a circuito abierto o la intensidad máxima. Por lo tanto, no hay una justificación del dimensionado en base a especificaciones básicas.

La fabricación mediante técnicas de impresión 3D ha constituido, en muchos casos, una dificultad añadida debido a la falta de precisión de la impresora. Sin embargo, la fabricación de los sucesivos prototipos ha permitido detectar fallos de diseño e imperfecciones físicas, pudiendo así corregir y mejorar los diseños.

Otro de los objetivos durante esta fase, ha sido evitar el uso de piezas y elementos que no hayan sido impresos mediante esta nueva tecnología. Solo van a pasar a la fase de prueba aquellas piezas que, tras esta fase, sean estrictamente funcionales.

Para poder comparar material gastado y tiempo empleado en cada una de las células, se incluye una tabla de tiempos y volumen de cada pieza.

4.1.1 1º Iteración

4.1.1.1 Objetivos

Con los conocimientos previos acerca del funcionamiento de una CCM y una idea general de los componentes por los cuales de be estar formada, el objetivo con esta primera iteración ha sido diseñar un prototipo funcional en el que todas sus partes estén perfectamente definidas. Es decir, una célula con dos cámaras perfectamente diferenciadas y un sistema de fijación que este compuesto también mediante técnicas de impresión 3D. Las ideas de este primer prototipo se pueden resumir en tres puntos:

- *Célula funcional.* El objetivo es diseñar un prototipo en 3D que simplemente funcione, sin escatimar ni en costes de materia prima ni en tiempo de impresión.
- Sistema de fijación con piezas impresas en 3D. Siguiendo el objetivo inicial de este proyecto de utilizar materia prima biodegradable para fabricar todos los componentes de la célula, se pone el foco de trabajo en el diseño de sistemas de fijación mecánicos con las restricciones y limitaciones de una impresora 3D.

• Uso de diferentes tipos de membranas catiónicas. La idea inicial es plantear una célula que sea capaz de albergar cualquier tipo de membrana catiónica entre las dos cámaras. Para ello, es necesario plantear un sistema de sellado entre ambas cámaras que permite variedad de ajuste en función del tipo de membrana utilizada para evitar fugas de líquido.

4.1.1.2 Dimensionado de las cámaras.

Como se ha mencionado anteriormente, una célula de CCM está formada por dos cámaras separadas por una membrana catiónica. Se llama cámara anódica a la cámara en la que está situado el ánodo, que es la que contiene el sustrato orgánico y los microorganismos que se van a alimentar de ella. La cámara catódica es la que contiene el cátodo.

4.1.1.2.1 Cámara anódica. "Pieza macho"

El primer paso ha sido el diseño de la cámara anódica, que presenta un diseño de consideradas proporciones, dándole cierta profundidad a la cámara. Al no saber de qué manera, el plástico va a reaccionar ante le presencia de compuestos químicos, el grosor mínimo de la célula es de 5 mm.

A continuación, se observa el diseño de la cámara visto desde frente en su parte interior.

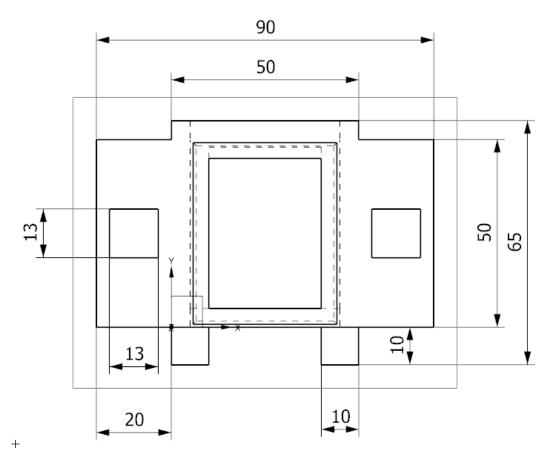


Figura 4-1 Vista de alzado "cámara anódica" (1ºIteración).

En la figura anterior, los orificios con forma cuadrangular de 13 mm de lado se corresponden con el grueso del pasador que posteriormente unirá las dos células. Por otro lado, los dos salientes de la parte inferior del plano se corresponden con el soporte de la pieza. Se observa que la cámara tiene unas dimensiones de 65×90 mm.

Siguiendo con una vista de perfil seccionada (ver Figura 4-2), se puede ver que la profundidad de la cámara es de 62 mm. Como se dijo anteriormente, el sellado entre ambas cámaras se va a efectuar mediante un filamento plástico de 1.7 mm de diámetro, que se introduce en la acanaladura efectuada en el saliente de la pieza. En relación con la acanaladura, esta se ha dispuesto a 3.2 mm de la pieza principal, con la intención de que, al juntarse las dos cámaras, nunca se sobrepase ese punto de unión. En esta imagen, también se identifican los soportes de los electrodos en la parte superior de la cámara, los cuales, evitan que los electrodos puedan tocar la membrana catiónica.

Con ayuda de la vista de planta seccionada, se puede apreciar la apertura existente en el extremo izquierdo de la cámara, que teniendo unas dimensiones de 40×38 mm se corresponde con el área destinada al alojamiento de la membrana catiónica. En relación con el ancho de las paredes de la célula, estas se diseñan con un grosor de 4 mm (Figura 4-3).

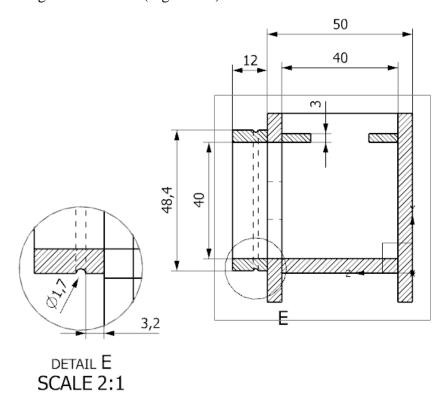


Figura 4-2 Vista de perfil seccionada "Cámara anódica" (1ºIteración). A la izquierda, vista de detalle de acanaladura.

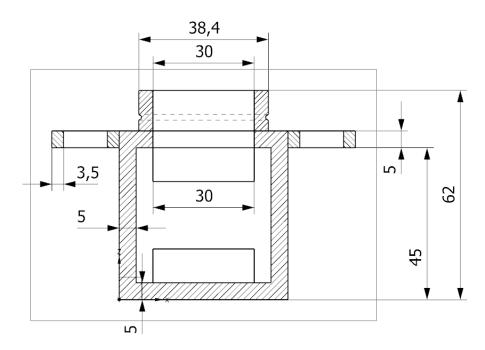


Figura 4-3 Vista de planta seccionada "Cámara catódica" (1ºIteración)

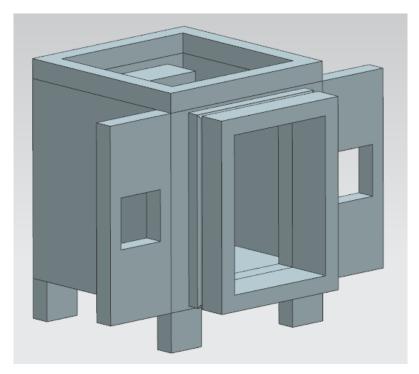


Figura 4-4. Modelo 3D de la "cámara anódica" (1ºIteración).

4.1.1.2.2 Cámara catódica. "Pieza hembra"

El siguiente paso ha sido diseñar la cámara catódica, la cual tiene un diseño muy similar a la cámara anódica. El cambio más representativo de diseño se produce en el sistema de cierre.

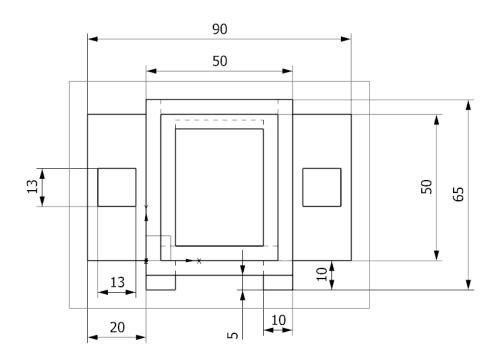


Figura 4-5. Vista de alzado "cámara catódica" (1ºIteración).

Viendo la vistas de seccionado de perfil de la pieza (ver Figura 4-6 y Figura 4-7), se puede apreciar la principal diferencia de esta pieza con la anteriormente descrita. El sistema de cierre para esta célula está basado en un sistema "hembra-macho", lo que implica un dimensionado diferentes en la parte del cierre de ambas piezas. En esta pieza, la cavidad en la cual se va a introducir la pieza macho, que tiene unas dimensiones de 50×48 mm, tiene 2 mm de margen con respecto a la pieza macho (este margen se debe al ancho del filamento de plástico que se va a utilizar para efectuar estanqueidad entre ambas piezas.)

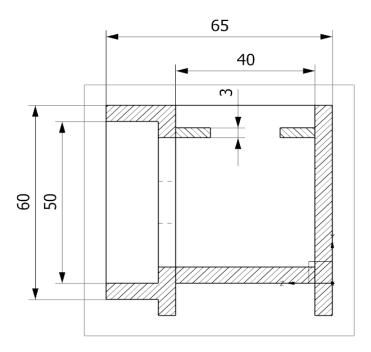


Figura 4-6. Vista de perfil seccionada "cámara catódica" (1ºIteración).

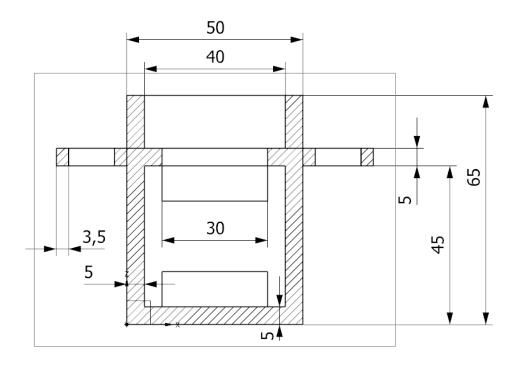


Figura 4-7. Vista de planta seccionada. "cámara catódica" (1ºIteración)

4.1.1.3 Dimensionado del sistema de fijación

Para fijar ambas piezas y cumplir con los objetivos de prototipado, una vez la "pieza macho" penetra en la "pieza hembra" se diseña un sistema basado en pasadores y pernos con posibilidad de impresión en 3D.

4.1.1.3.1 Dimensionado del pasador.

El pasador que se ha diseñado tiene sección cuadrada de 16×16 mm (1mm menor que la sección de ambas cámaras). Por otro lado, para evitar problemas de tolerancia con los pernos, los huecos para estos se han mecanizado con una pendiente de 8° . Con esta pequeña pendiente, los pernos pueden ajustarse por presión sin salir despedidos hacia fuera (ver Figura 4-9).

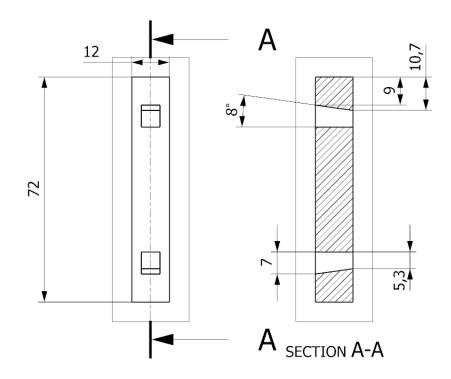


Figura 4-8 A la izq. Alzado de la pieza, A la der. Vista seccionada.

A continuación, se muestra una imagen del modelado del pasador. (ver Figura 4-9Figura 4-9)

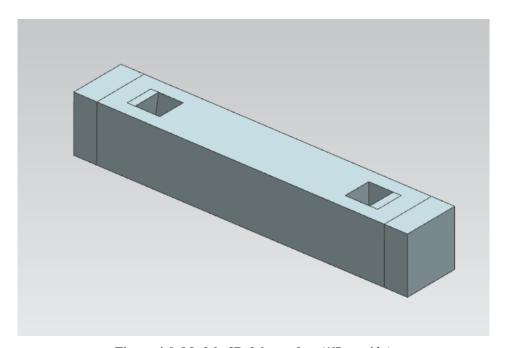


Figura 4-9. Modelo 3D del pasador. (1ºIteración)

4.1.1.3.2 Dimensionado del perno.

El siguiente paso ha sido diseñar los pernos que han de introducirse en el pasador. Se ha diseñado acorde con los pasadores, dejando 1 mm de juego para evitar problemas de ajuste a la hora de introducirlo en el pasador (ver Figura 4-10 y Figura 4-11).

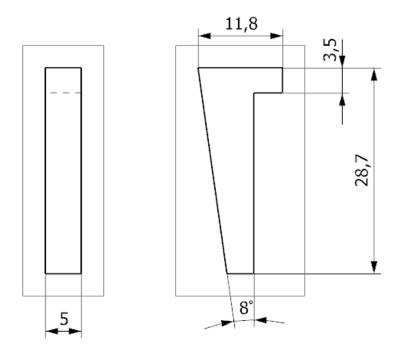


Figura 4-10. Diseño de perno. (1ºIteración).

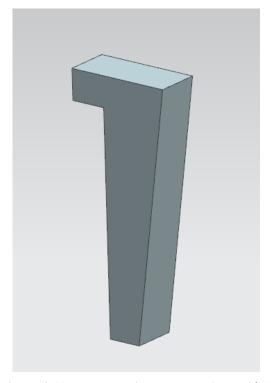


Figura 4-11. Modelado 3D de perno. (Iteración).

4.1.1.4 Dimensionado general.

Ya están definidos todos los elementos de la célula, a continuación, se muestra la CCM ensamblada (ver Figura 4-12 y Figura 4-13).

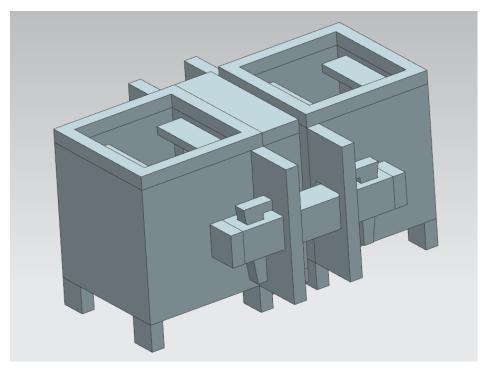


Figura 4-12. Modelo 3D de la célula ensamblada. (1ºIteración).

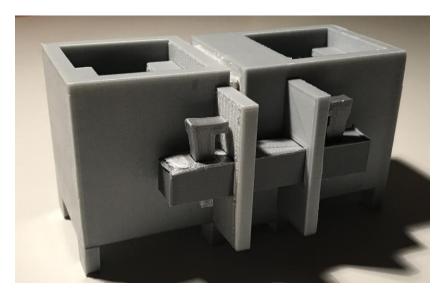


Figura 4-13 CCM 1ºIteración ensamblada.

4.1.1.5 Tabla Volumen de material gastado - tiempo

COMPONENTE	VOLUMEN (cm ³)	TIEMPO (h)
CÁMARA ANÓDICA	78,610	07h 59 min
CÁMARA CATÓDICA	71,318	07h 08 min
1º PASADOR	9,841	00 h 43 min
2º PASADOR	9,841	00 h 43 min
1º PERNO	0,897	00 h 06 min
2º PERNO	0,897	00 h 06 min
3º PERNO	0,897	00 h 06 min
4º PERNO	0,897	00 h 06 min
TOTAL	173,198	16h 57 min

Tabla 4-1 Volumen de material gastado - tiempo (1º Iteración).

El volumen de material empleado es de 173,198 cm³ y el tiempo empleado de fabricación es de 16h y 57 min (ver Tabla 4-1).

4.1.1.6 Problemática

Tras imprimir y hacer un estudio visual de la pieza se aprecian diversos errores.

• *Sello no valido*. El filamento de plástico que se había pensado para llevar a cabo el sellado entre ambas células no se ajusta debidamente a la acanaladura diseñada sobre la pieza macho. Se puede apreciar como el filamento no penetra bien en la parte curva (ver Figura 4-14)

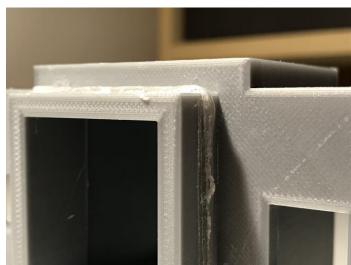


Figura 4-14 Filamento de plástico sobre acanaladura en "Cámara catódica".

• *Poca precisión en pasadores*. Al no haber un correcto contacto entre ambas células, los pernos no ejercen correctamente la presión estudiada sobre los salientes de las cámaras. Además, las imperfecciones de la impresión 3D son muy apreciables en el perno. Es necesario estudiar otro sistema de fijación (ver Figura 4-15).

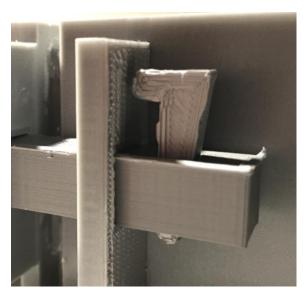


Figura 4-15 Perno sobre pasador en CCM (1ºIteración).

4.1.2 2º Iteración

4.1.2.1 Objetivos

Habiéndose impreso la primera célula y visto los errores cometidos, se estudian posibles alternativas y mejoras para realizar un segundo prototipo que sea funcional. Para este prototipo, se elimina la idea de utilizar exclusivamente material impreso en 3D. Estas mejoras se pueden resumir en diversos puntos:

- Ahorro de material. Reducir la materia prima empleada es uno de los objetivos de este segundo prototipo. El rendimiento de la célula se mide en función del flujo de cationes que pueden atravesar la membrana de intercambio de protones, así como el tamaño de los electrodos, por lo tanto, se decide dimensionar la pieza con menos profundidad.
- Solucionar problemas de estanqueidad. Es necesario utilizar sello para evitar fugas de líquido.
- *Implementar un nuevo sistema de fijación mediante tornillería*. Durante este prototipo, se abandona la idea de utilizar únicamente material impreso en 3D, siendo el objetivo principal la funcionalidad de la pieza

4.1.2.2 Dimensionado de las cámaras.

Para el diseño de las cámaras en esta segunda iteración, se ha optado por hacerla en dos partes; una tapadera y una pieza interior. El objetivo de las tapaderas es poder aplicar la presión de la tornillería sobre las piezas interiores, logrando así la estanqueidad. La unión de cada tapadera con su respectiva pieza interior se consigue utilizando resina epoxi.

4.1.2.2.1 Dimensionado de las tapaderas.

El primer paso ha sido diseñar las tapaderas de la célula, una en cada extremo del apilamiento. Estas tapas servirán para unir todos los elementos de la pila mediante tornillos que irán alojados en ellas. Por lo tanto, la tapa y los tornillos soportan los esfuerzos generados y mantienen unida la estructura. Para ello, se han mecanizado unos agujeros en los extremos de la célula.

Las tapas también van a ejercer de entrada y salida de los reactivos por lo que se han generado unos agujeros con el tamaño adecuado para introducir una jeringuilla que contenga los reactivos.

En la siguiente figura se observan las medidas principales medidas de la tapa diseñada:

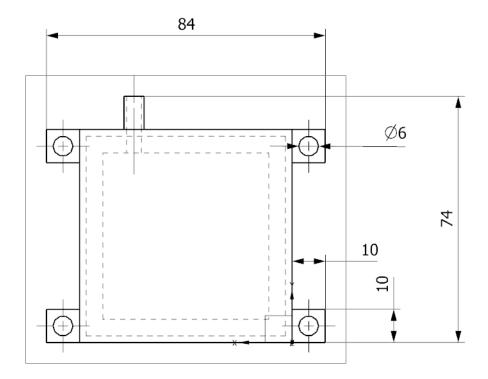


Figura 4-16 Vista de alzado en parte exterior "Tapa" (2ºIteración).

En la figura anterior, los agujeros de diámetro 6mm son los de los tornillos que unirán la pila, los cuales no se han roscado en su interior; el agujero realizado en la parte superior de la tapa, que también es pasante, es la entrada de los diferentes reactivos (ver Figura 4-17)

En la vista de alzado por la cara interior (ver Figura 4-17), se aprecian los alojamientos para el sello de estanquidad de 5 mm de diámetro.

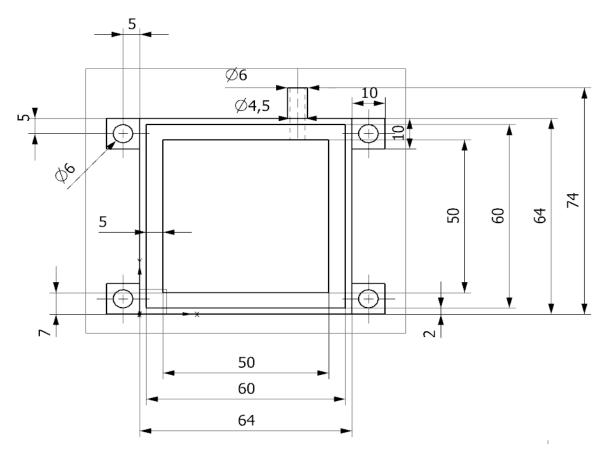


Figura 4-17 Vista de alzado parte interior "Tapa" (2ºIteración).

A continuación, se muestran los modelos en 3D de las tapas de la célula (ver Figura 4-18 y Figura 4-19).

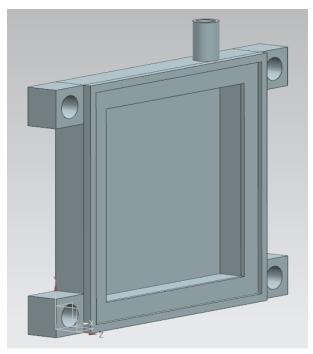


Figura 4-18 Modelo 3D "Tapa" (2ºIteración).

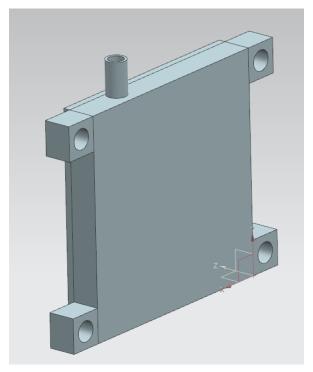


Figura 4-19 Modelo 3D "Tapa" (2ºIteración).

4.1.2.2.2 Dimensionado de las piezas interiores

4.1.2.2.2.1 Pieza "hembra"

El siguiente paso en el desarrollo de la pila es el diseño de las piezas interiores. El dimensionado de las piezas interiores será el necesario para conseguir que la superficie activa de la MEA sea de 2,5 cm². Para poder incluir la membrana MEA entre las dos piezas interiores, se ha optado por un sistema de "macho-hembra" que, a continuación, se verá en las imágenes.

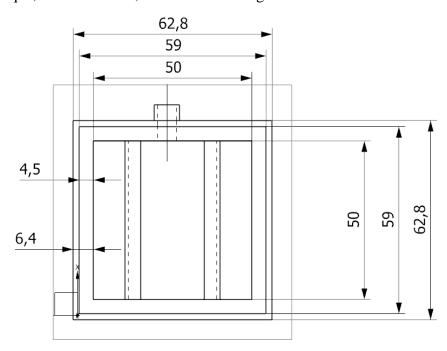


Figura 4-20 Vista de alzado "Pieza interior hembra" (2ºIteración).

Tal y como se puede apreciar en la vista de alzado (ver Figura 4-20Figura 4-20), el alojamiento diseñado para la MEA es de 2,5cm². La pieza mide 62.8 × 62.8 y el espacio reservado para la junta de estanqueidad es de 4.5 mm de ancho.

Seguidamente, se observa el diseño en planta de la pieza (ver Figura 4-21), pudiendo ver el dimensionamiento de elementos interiores.

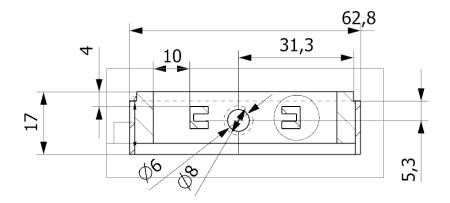


Figura 4-21 Vista seccional de planta "Pieza interior hembra" (2ºIteración).

Esta pieza, además de albergar el sustrato orgánico; los microorganismos y la sustancia mediadora tiene que alojar el electrodo. Para ello, se ha diseñado un alojamiento para los electrodos, de tal manera, que estos queden fijos para evitar que haya contacto con la MEA.

La pieza tiene una profundidad de 17 mm y el orificio mecanizado en la parte superior de la pieza es suficiente para que el cátodo salga de la pieza y así poder hacer mediciones de voltaje.

A continuación, se muestra una imagen la pieza interior "Hembra" en 3D (ver Figura 4-22).

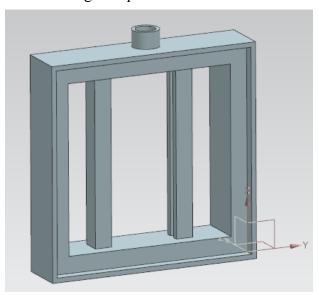


Figura 4-22 Modelo 3D "Pieza interior hembra" interior (2ºIteración).

4.1.2.2.2.2 Pieza "macho"

La pieza macho es muy similar a la pieza anteriormente descrita. Únicamente va a cambiar la parte de la pieza que está en contacto con la MEA.

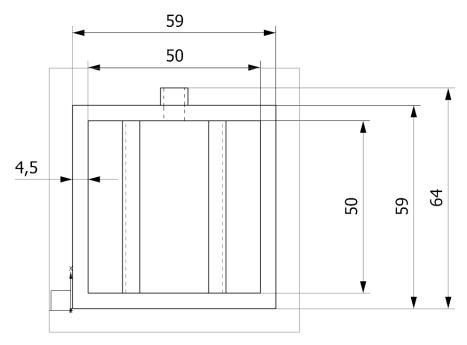


Figura 4-23 Vista de alzado "Pieza interior macho" (2º Iteración).

El grosor de la pieza que va a estar en contacto con la piza anterior para poder alojar la MEA es de 4,5 mm. Para el ajuste de este pieza con la tapa por un lado y con la otra pieza interior por el otro lado, se deja una tolerancia de 0.5 mm por cada lado (ver Figura 4-23).

A continuación, se muestra una imagen en planta seccionada para poder apreciar la ubicación del soporte de los electrodos (ver Figura 4-24).

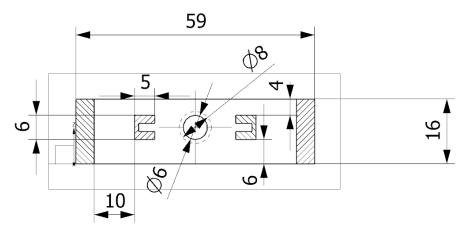


Figura 4-24. Vista seccional de planta "Pieza interior macho" (2º Iteración).

La situación del soporte de los electrodos es la misma que en la pieza anteriormente descrita. Al igual que en la pieza anterior, se mecaniza un orificio en la parte superior para poder asomar parte del cátodo y realizar medidas de diferencia de potencial.

A continuación, se muestra imagen en 3D de la pieza (ver Figura 4-25). Al ser exactamente igual por ambas caras, únicamente se expone una de las caras.

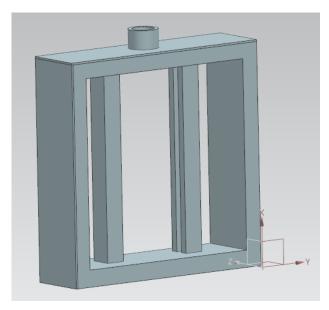


Figura 4-25 Modelo 3D de "Pieza interior macho" (2ºIteración).

Una vez se tienen construidas los cuatro componentes que van a componer ambas cámaras, se lleva a cabo la unión con epoxi de las cámaras con sus respectivas piezas interiores (ver Figura 4-26Figura 4-26)

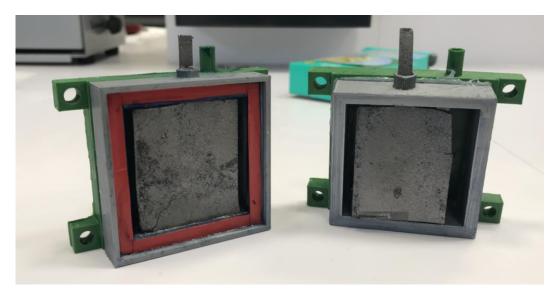


Figura 4-26. Cámara catódica y anódica ensambladas.

4.1.2.3 Dimensionado del sello

Entre cámara y cámara, se sitúa la membrana de intercambio de protones, pero es necesario un elemento de estanqueidad para evitar posibles fugas de líquido.

Para solucionar este problema se usará un sello plástico con unas dimensiones adecuadas (ver Figura 4-27) que se adaptaran a los alojamientos diseñados en ambas cámaras.

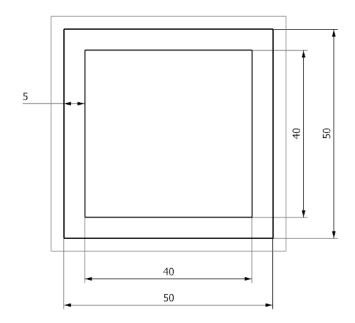


Figura 4-27 Vista de alzado de "Sello" (2ºIteración).

A continuación, se muestra una imagen del sello modelado en 3D, así como una imagen del prototipo real con el sello pegado a la cámara (Ver Figura 4-28 y Figura 4-29).

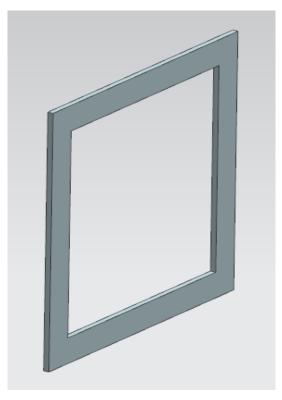


Figura 4-28 Modelo 3D de "Sello" (2ºIteración).

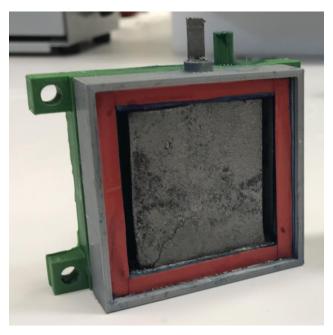


Figura 4-29 "Sello" pegado sobre "Pieza interior hembra" (2ºIteración).

4.1.2.4 Dimensionado de la membrana catiónica

Como se ha comentado en capítulos anteriores, la membrana de intercambio de protones será la responsable del paso de cationes de H₂ desde la cámara anódica hasta la cámara catódica. El rendimiento de la célula de combustible depende en gran parte de la superficie y tipo de membrana.

Habiéndose estudiado las posibilidades en el mercado de este tipo de membranas, se opta por recurrir al látex natural, que es un material que se caracteriza por su capacidad para conseguir el intercambio de cationes con un rendimiento adecuado. La superficie activa de la membrana es de 25cm² mientras que la superficie total de la membrana es de aproximadamente 35 cm² (Ver Figura 4-30).



Figura 4-30. Modelo 3D de "Membrana catiónica" (2ºIteración).

La características de la membrana son las siguientes:

• Superficie Activa: $5*5 \text{ cm} = 25 \text{ cm}^2$.

Superficie total: 5.5 * 5.5 cm = 30.25 cm².
 Grosor: 0,5 mm (látex natural).

La membrana se ajusta a presión mediante la tornillería entre las dos piezas interiores. En esta imagen, se aprecia la membrana de látex sobre una de las cámaras antes de ser ajustada a presión por la otra cámara (ver Figura 4-31)

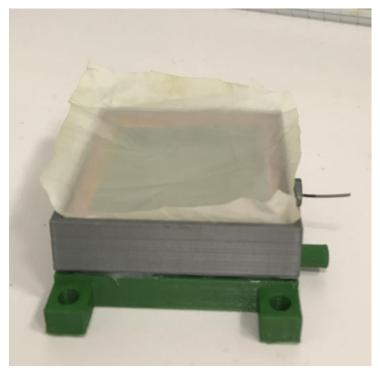


Figura 4-31 Membrana catiónica de látex natural sobre "Pieza interior hembra" (2ºIteración)

4.1.2.5 Dimensionado de los electrodos

El siguiente paso es el desarrollo de las placas bipolares. El material utilizado para los electrodos ha sido grafito. Para evitar el contacto físico entre los electrodos y la membrana de intercambio de protones se ha diseñado un alojamiento en cada célula para introducir las placas. En la siguiente imagen, se observan las dimensiones del electrodo (ver Figura 4-32).

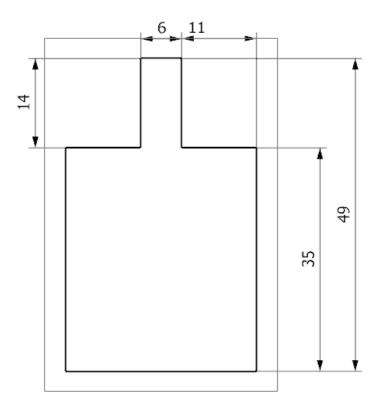


Figura 4-32 Vista de alzado "Electrodo" (2º Iteración).

En las siguientes imágenes, se observa el modelo en 3D del electrodo, así como el electrodo impreso ya puesto sobre el alojamiento de las cámaras (ver Figura 4-33).

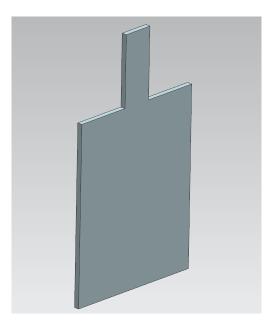


Figura 4-33 Modelo 3D de "Electrodo" (2ºIteración)

A la hora de introducir los electrodos en sus respectivas cámaras, surge un problema. Las láminas de grafito son materiales demasiado blandos y la parte superior del diseño es demasiado fina y, en consecuencia, se produce una rotura parcial de electrodo en su parte superior. Para solventar el problema, se decide utilizar un cable conductor que salga hasta el exterior de la célula.

4.1.2.6 Dimensionado de los sistemas de fijación

4.1.2.6.1 Aspectos generales

Una vez se tienen todos los elementos necesarios para ensamblar la pieza, surge la incógnita de como unir todos esos componentes para lograr construir la CCM. Todos los elementos de la célula deben unirse con fuerza evitando que existan fugas de líquido. En esta segunda iteración, esto se consigue mediante el uso conjunto de resinas epoxi con tornillería. El epoxi se utiliza para la unión entre la superficie de las tapas interiores con las piezas interiores para formar así dos células rígidas (ver Figura 4-34) Por otro lado, el uso de tornillería se usa para unión de ambas piezas interiores (ver Figura 4-35)

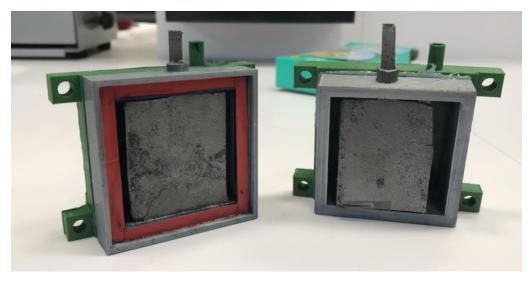


Figura 4-34. Tapas y piezas interiores pegadas con resina epoxi. (2ºIteración).

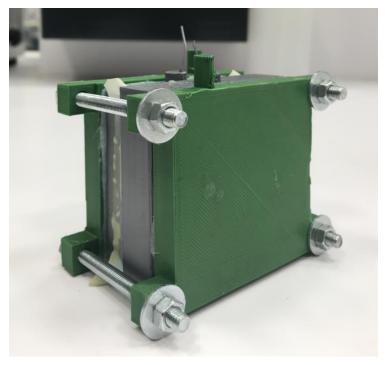


Figura 4-35. Montaje completo de la célula mediante tornillería. (2ºIteración).

4.1.2.6.2 Selección de componentes

Los componentes seleccionados para los sistemas de fijación han sido los siguientes:

• Tornillos: Se han elegido unos tornillos de cabeza hexagonal de diámetro 6mm y 70mm de largo (ver Figura 4-36).



Figura 4-36. Tornillo $M6 \times 1.5$ (2°Iteración).

• Tuercas: Las tuercas escogidas son hexagonales (ver Figura 4-37). Diámetro 6mm.



Figura 4-37 Tuerca (2ºIteración).

• Arandelas: Con el fin de ofrecer una presión estable y facilitar el ajuste final se usan arandelas de 6mm de diámetro interior (ver Figura 4-38).



Figura 4-38. Arandela. (2º Iteración).

4.1.2.7 Dimensionado general.

Ya están definidos todos los elementos de la pila, a continuación, se muestra el modelo 3D de la pila ensamblada con todos sus componentes (ver Figura 4-39 y Figura 4-40).

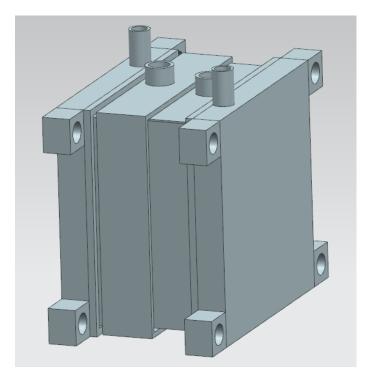


Figura 4-39 Modelo 3D de "2ºIteración".

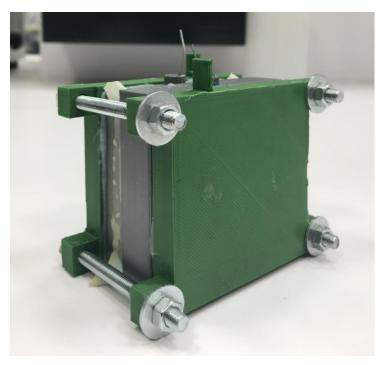


Figura 4-40. Montaje completo de la célula. (2ºIteración).

4.1.2.8 Valoración volumen de material empleado - tiempo

COMPONENTE	VOLUMEN (cm ³)	TIEMPO (h)
TAPA Nº1	22,167	2h 01 min
TAPA N°2	22,167	2h 01 min
PIEZA INTERIOR MACHO	21,527	2h 14 min
PIEZA INTERIOR HEMBRA	17,486	1h 44 min
TOTAL	83,347	7h 58 min

Tabla 4-2 Volumen de material gastado- tiempo (2ºIteración).

En esta célula el volumen de material utilizado ha sido de 83.347 cm³ y el tiempo empleado ha sido de 7h y 58 min (ver Tabla 4-2). Se ha conseguido reducir el tiempo de impresión con respecto a la anterior célula en casi 9h. Con respecto al volumen de material empleado, se ha reducido en casi 100 cm³.

4.1.2.9 Problemática.

Esta segunda iteración, presenta dos problemas.

- Soporte de los electrodos. Una vez se han impreso las cámaras y se van a introducir los electrodos, resulta muy costoso debido a la fragilidad del material. Por ello, se introducen electrodos sin tener en cuenta los soportes para poder realizar las pruebas.
- Orificio de salida de electrodos. El orificio de salida de ambas cámaras para los
 electrodos es demasiado pequeño, lo que conlleva una rotura parcial del electrodo en la
 parte más fina. Además, resulta muy complicada la medición del voltaje sobre una
 superficie tan pequeña.

4.1.3 3º Iteración

4.1.3.1 Objetivos

Una vez se imprime la 2º iteración, se estudian posibles mejoras para reducir costes e intentar que la mayoría de las piezas puedan ser impresas mediante técnicas de fabricación aditivas. Para esta célula se ha intentado mejorar en tres aspectos principalmente:

- Reducir Costes. Imprimir con esta tecnología requiere costes de material. Por lo anterior, con este nuevo prototipo se pretende reducir gastos en este campo intentando dimensionar las paredes de la célula para que ninguna de estas supere los 2 mm de espesor. En el anterior prototipo se diseñaron y fabricaron dos tapas que pudiesen generar la presión suficiente mediante tornillería. Para este prototipo, la estructura de la célula va a estar compuesta únicamente de dos piezas.
- Componentes fabricados en 3D. Otro de los objetivos de este proyecto ha sido crear una CCM utilizando únicamente componentes fabricados en 3D. Con esta premisa, el reto para este nuevo prototipo pasa por sustituir los elementos que no han sido impresos en 3D en el anterior prototipo por los mismos elementos impresos con la técnica antes mencionada. Los electrodos y la tornillería son los elementos que se pretenden sustituir.
- *Nuevo soporte para electrodos*. Se ha comprobado en el anterior prototipo que los alojamientos diseñados para apoyar los electrodos no tienen el mejor diseño. Se van a diseñar unos nuevos soportes capaces de albergar los nuevos electrodos impresos en 3D.
- Ampliación del orificio de salida de los electrodos. Para evitar más roturas de grafito, se dimensiona el orificio de salida de otra manera.

A continuación, se van a describir los nuevos componentes de este último prototipo.

4.1.3.2 Dimensionado de las cámaras

Como se ha mencionado anteriormente, una de las premisas para la elaboración de este segundo prototipo ha sido la reducción en costes utilizando menos material y reduciendo tiempos de uso de la impresora.

Se vuelve a reducir de cuatro a dos el número de componentes estructurales de la célula sin alterar el funcionamiento electroquímico de la célula. El plano de intersección entre ambas cámaras albergará la MEA que tiene la misma superficie activa que el anterior prototipo. En cada una de las cámaras se mecanizan dos aperturas, uno para introducir la disolución correspondiente a dicha cámara y otro para proporcionarle salida el electrodo al exterior.

4.1.3.2.1 Cámara catódica. "Pieza hembra"

El primer paso ha sido diseñar la cámara anódica, que albergará la disolución formada por microorganismos, el sustrato orgánico y la sustancia mediadora.

En la siguiente figura, se observa el diseño de la cámara por el lado de la membrana catiónica, por donde los cationes de hidrógeno acceden hacia la otra cámara.

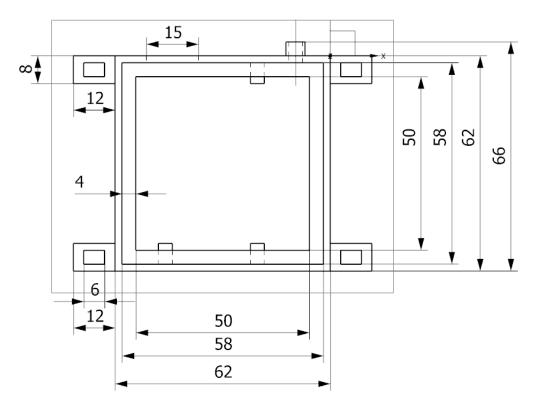


Figura 4-41. Diseño de la cámara catódica. Parte interior (3ºIteración).

En la figura anterior, el agujero mecanizado en la parte superior derecha corresponde con el orificio de entrada de la disolución hacia el interior de la cámara, el cual tiene un diámetro de 6mm, lo suficiente para que se pueda introducir la boquilla de una jeringuilla. Se mecaniza también una apertura en la parte superior izquierda de 15mm para permitir una salida al electrodo pudiendo medir la diferencia de potencial generada (ver Figura 4-41).

Siguiendo otro de los objetivos de este nuevo prototipo, se diseñan orificios de rectangulares de 6×12 cm para introducir bridas que sean capaces de ejercer la fuerza necesaria para evitar cualquier fuga de líquido entre ambas cámaras (ver Figura 4-41)

Para efectuar estanqueidad entre ambas cámaras se utiliza (al igual que con el anterior prototipo) cinta electricista. El sello que se va a utilizar se adecuará al alojamiento diseñada en esta célula.

En el siguiente plano, se aprecia la disposición del nuevo soporte de los electrodos, facilitando la montaje de estos en la cámara (ver Figura 4-42).

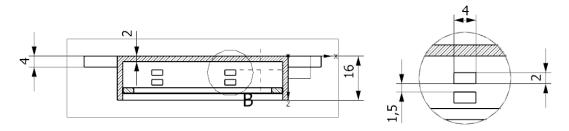


Figura 4-42. Vista seccional en planta de la cámara catódica (3ºIteración).

Para mejorar el soporte de los electrodos con respecto al anterior prototipo, se establecen dos "pinzas" en la parte inferior de la pieza y una en la parte superior, habiendo un espacio disponible de 1.5 mm en cada pinza para introducir el electrodo (ver Figura 4-42).

Como se había descrito anteriormente en los requisitos de este nuevo diseño, el ancho de la estructura externa de la pieza no supera los 2 mm. Cabe destacar que la superficie destinada a la membrana de intercambio de protones es exactamente la misma que la del prototipo anterior.

A continuación, se muestra una vista del modelo en 3D (ver Figura 4-43).

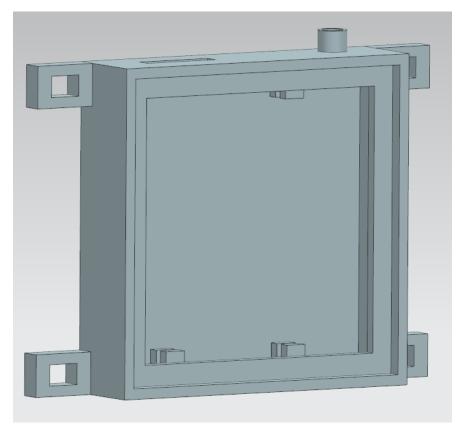


Figura 4-43. Modelo en 3D. Cámara Catódica. (3ºIteración).

4.1.3.2.2 Cámara anódica

El siguiente paso ha sido el diseño de la cámara catódica, que es la cámara que albergará la disolución de hexacianuro de potasio.

A excepción de la superficie que va a estar en contacto con la membrana catiónica, el diseño es muy similar al de la cámara anódica. Para que el ajuste sea lo más preciso posible, se vuelve a optar por el sistema de "macho-hembra" entre ambas cámaras, dejando una tolerancia 0.4 mm por cada dimensión (ver Figura 4-44).

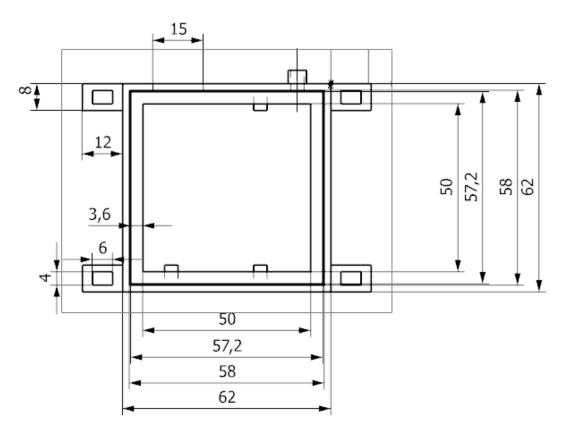


Figura 4-44. Diseño de la cámara anódica. Parte interior. (3ºIteración).

Como se puede apreciar en la imagen, las dimensiones exteriores de la pieza siguen siendo las mismas que las de la cámara anódica, con el objetivo de mantener una superficie activa de la membrana catiónica de 2.5 cm².

También cabe destacar el ancho de la superficie que va a estar en contacto con la otra cámara a través de la membrana catiónica. Esta superficie se ha diseñado con el objetivo de tener 0.4 mm de juego con la superficie de la pieza "hembra" (ver Figura 4-44Figura 4-44).

Los orificios de entrada de disolución y de salida del electrodo se han dimensionado igual que la otra cámara.

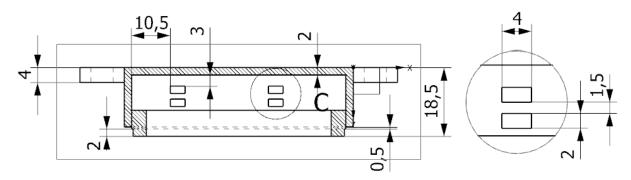


Figura 4-45. Seccionado cámara anódica. Planta. (3ºIteración)

El saliente que se ha diseñado para ser introducido en la cámara anódica y ejercer presión tiene una profundidad de 2 mm (ver Figura 4-45). También se indican las dimensiones de los soportes para los electrodos, que no varían con respecto a la anterior pieza.

La profundidad de la pieza es de 18,5 mm, lo que significa un aumento de 2.5 mm con respecto a la cámara anódica. Este aumento se corresponde con el saliente que va a ejercer presión sobre la otra pieza (ver Figura 4-45).

A continuación, se muestra una imagen del modelado en 3D (Figura 4-46).

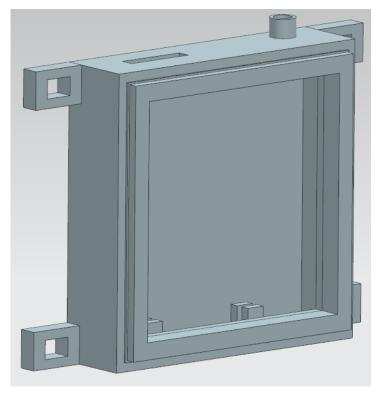


Figura 4-46. Modelo en 3D. Cámara anódica. (3ºIteración).

4.1.3.3 Dimensionado del sello

Con el objetivo de lograr la estanqueidad de la célula y tras el éxito del anterior prototipo, se vuelve a utilizar cinta de electricista. La dimensión del sello se ajusta a las dimensiones de la superficie a sellar de la cámara anódica.

A continuación, se muestra imágenes del diseñado (ver Figura 4-47) y modelado den 3D del sello (ver Figura 4-48).

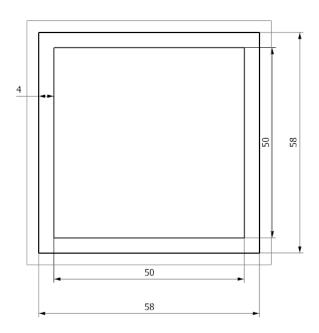


Figura 4-47. Diseño del sello. (3ºIteración).



Figura 4-48. Modelado en 3D del sello (3ºIteración).

4.1.3.4 Dimensionado de los sistemas de fijación

Una vez se han diseñado y fabricado todos los componentes, es necesario diseñar un sistema de fijación que ejerza la presión suficiente para evitar cualquier fuga de líquidos.

Cumpliendo con otro de los requisitos de mejora de este nuevo prototipo utilizando únicamente componentes que puedan ser generados mediante técnicas de impresión 3D, se opta por un sistema de cierre ejercido por bridas. Si bien es cierto que para este proyecto se han utilizado bridas comerciales, estas podrían haber sido generadas con un termoplástico y una impresora con unas capacidades diferentes a las que disponemos en nuestra actual impresora.

4.1.3.5 Dimensionado general

Una vez han sido impresas todas las piezas, se procede a ensamblarlas (ver Figura 4-49). El dimensionado de los electrodos (no se menciona durante el dimensionado de la pieza) es similar, siendo la única diferencia un aumento de superficie en 3 cm².

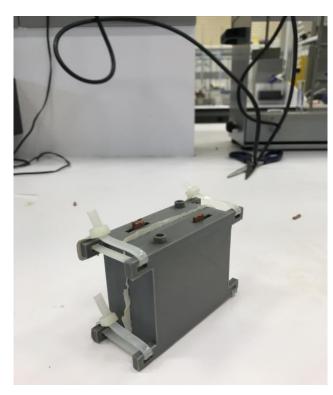


Figura 4-49 CCM ensamblada (3º Iteración).

4.1.3.6 Valoración volumen de material empleado - tiempo

COMPONENTE	VOLUMEN (cm ³)	TIEMPO (h)
CÁMARA ANÓDICA	17,486	2h 37 min
CAMARA CATÓDICA	21,527	2h 24 min
TOTAL	24,013	3h 01 min

Tabla 4-3 Volumen de material gastado – tiempo (3ºIteración)

Como se puede observar en la tabla, el gasto de material ha sido de 24.013 cm³ y el tiempo empleado ha sido de 3h y 1 min (ver Tabla 4-3).

4.1.4 3º Resumen de la optimización

Uno de los objetivos de este proyecto ha sido la elaboración de un prototipo óptimo en cuanto a volumen de material gastado y tiempo de fabricación. Es decir, un prototipo de CCM funcional utilizando la menor cantidad de recursos posible.

A lo largo de los tres prototipos, el volumen total de los prototipos y el tiempo empleado de impresión ha disminuido notablemente. En la primera iteración no se escatima en material, buscando conseguir un diseño que únicamente utilice piezas impresas con técnicas de fabricación aditivas. Tras el fracaso de la primera célula en materia de funcionalidad, en la segunda iteración se intenta conseguir una célula útil utilizando tornillería. Tras los buenos resultados de la segunda iteración, se intenta imitar el diseño, optimizando aún más en volumen de material gastado y tiempo empleado. A continuación se exponen resultados numéricos de la evolución.

	VOLUMEN DE MATERIAL	TIEMPO DE IMPRESIÓN
	(cm ³)	(h)
1º ITERACIÓN	173.198	16h 57 min
2º ITERACIÓN	83,347	7h 58 min
3º ITERACIÓN	24,013	3h 01 min
OPTIMIZACIÓN TOTAL	149,185	13h 56 min

Tabla 4-4 Optimización total en el prototipado de las tres iteraciones de CCM.

Como se puede apreciar (ver Tabla 4-4), la evolución es muy notable, habiendo disminuido los tiempos de impresión en casi 14h y el volumen de material gastado en casi 150 cm³. Sabiendo que la densidad de este material es de 1.24 g/cm³ y que la bobina de 1 Kg de PLA cuesta 20 euros, se concluye, que tras haberse utilizado 184 gramos de PLA para la construcción del ultimo prototipo se han gastado 3,68 euros.

4.2 Proceso electroquímico. Preparación de disoluciones.

4.2.1 Introducción

El testeo y pruebas de funcionamiento de las CCM diseñadas y fabricadas ha sido otro de los objetivos de este proyecto. Para ello, el experimento que se va a realizar se basa en la experiencia realizada por el "National Centre for Biotechnology Education" de la universidad de Reading, en Reino Unido [16].

La célula de combustible que se describe a continuación genera corriente eléctrica mediante el desvío de electrones procedentes de la cadena de transporte de la levadura hasta el ánodo. Para facilitar el proceso, se utiliza azul de metileno, que actúa como sustancia mediadora.

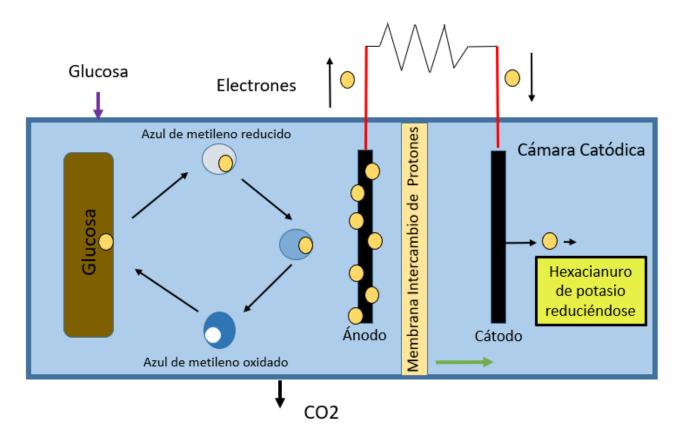


Ilustración 4-1 Proceso electroquímico del experimento realizado.

El proceso electroquímico que tiene lugar en las células fabricadas (ver Ilustración 4-1), comienza una vez se han vertido las disoluciones sobre ambas cámaras. En la cámara anódica, la levadura lleva a cabo reacciones metabólicas para obtener energía y, al mismo tiempo, el azul de metileno penetra en los microorganismos para obtener los electrones de la cadena de transporte. Poco tiempo después, el azul de metileno vuelve a oxidarse para posar electrones sobre el ánodo. Durante este proceso el azul de metileno va perdiendo su color característico. Al mismo tiempo, tras alcanzar los electrones el cátodo, el hexacianoferrato de potasio comienza a reducirse.

4.2.2 Metodología

El proceso que hay que seguir para llevar a cabo el experimento, tiene tres fases perfectamente diferenciadas (ver Ilustración 2-1).

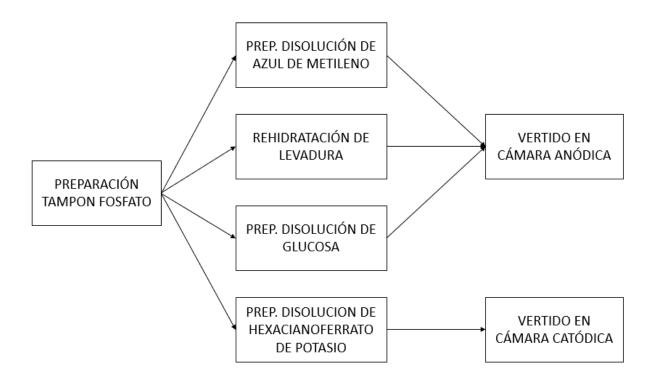


Ilustración 4-2 Proceso seguido para preparación de disoluciones. 1ºfase a la izquierda; 2º fase en el centro y 3º fase a la derecha.

El primer paso es la preparación de una disolución amortiguadora o disolución tampón fosfato. Esta disolución tiene la propiedad de mantener estable el pH de una disolución frente a la adición de bases o ácidos. A continuación, con la disolución amortiguadora como base, se han de preparar cuatro disoluciones:

- Solución de azul de metileno. Esta solución es indispensable para que el proceso se ejecute según lo previsto y los electrones liberados durante el metabolismo se posen sobre el ánodo. Por su capacidad de reducirse y oxidarse con facilidad, se considera una sustancia mediadora capaz de "robar" los electrones de la cadena de transporte, que son intercambiados entre el sustrato y los microorganismos durante el proceso de metabolismo, para finalmente llevarlos hacia el electrodo.
- Solución de levadura. La levadura cumplirá la función de microorganismo que realiza el proceso metabólico con el sustrato orgánico. Para ello, esta ha de hidratarse con la disolución amortiguadora horas antes del experimento.
- *Solución de glucosa*. La glucosa es la biomasa vegetal que durante el proceso electroquímico ejerce el papel de sustrato orgánico para que los microorganismos puedan efectuar el metabolismo. Es un sustrato puro, lo que favorecerá la generación de voltaje.

 Solución de hexacianoferrato de potasio. Esta disolución también conocida como ferrocianuro de potasio es una solución poco tóxica y altamente sensible ante radiación lumínica. Durante el experimento, es la disolución que se vierte en la cámara catódica. Es una disolución altamente electronegativa cuya función es captar todos los electrones que circulen a través del circuito externo.

4.2.3 Preparación de disoluciones. 1º Fase.

• Disolución Tampón fosfato

Como se ha mencionado anteriormente, todas las soluciones que se van a preparar en el presente proyecto van a estar disueltas en una disolución amortiguadora. Esto se debe principalmente al hecho de que los microorganismos tengan que llevar a cabo un proceso metabólico, ya que este proceso solamente se puede dar dentro de unos márgenes de pH muy concretos.

Esta solución, está formada a su vez por dos soluciones:

- ➤ Disolución 1M Fosfato dipotásico (K₂HPO₄). Se disuelven 87,09 g de K₂HPO₄ en 400 ml de agua destilada. Se añade agua destilada hasta llenar un matraz de 500 ml y se conserva en frigorífico.
- ➤ Disolución 1M Fosfato monopotásico (KH2PO4). Se disuelven 68.05 g de KH2PO4 en 400ml de agua destilada. Se añade agua destilada hasta llenar un matraz de 500 ml y se conserva en frigorífico.

Una vez tenemos las soluciones anteriores, el siguiente paso es mezclar 61.5 ml de solución de K₂HPO₄ 1M con 38.5 ml de solución KH₂PO₄ 1M. Posteriormente se añade agua destilada hasta completar 1L. Al finalizar, se etiqueta la nueva disolución (ver Figura 4-50).



Figura 4-50. A la izquierda, K2HPO4; a la derecha, KH2PO4; en el centro, Tampón fosfato.

4.2.4 Preparación de disoluciones. 2º Fase.

• Disolución de azul de metileno 10mM

Para preparar esta solución, se pesan 1.87 g de azul de metileno ($C_{16}H_{18}CIN_3S$) y se disuelven en 500 ml de disolución amortiguadora. Posteriormente se envasa, etiqueta y se guarda a temperatura ambiente. Para llevar a cabo la disolución se utiliza un agitador (ver Figura 4-51).



Figura 4-51. Solución de azul de metileno en agitador.

Solución de levadura

Antes de comenzar el experimento, es necesario rehidratar la levadura en disolución tampón. Para llevar a cabo lo anterior, se añaden 7,5 mg de levadura en 15 ml de disolución tampón (ver Figura 4-52).



Figura 4-52. Levadura en fase de hidratación.

Solución de Hexacianoferrato de potasio 0.1M

A continuación, se prepara la disolución de hexacianoferrato de potasio (K₄Fe (CN)₆) en Tampón fosfato. Para ello se escogen 3.39 g de hexacianoferrato de potasio y se disuelven en 500 ml de disolución tampón. A continuación, antes de guardarlo en un lugar sin demasiada iluminación, se envasa y etiqueta (ver Figura 4-53).



Figura 4-53. Disolución de hexacianoferrato de potasio en tampón fosfato.

Solución de glucosa 1M

El siguiente paso es disolver 24.71 g de glucosa en 50 ml de solución amortiguadora (ver Figura 4-54). Tras su preparación, la solución debe utilizarse no más tarde de 24h para evitar el deterioro de los microorganismos.



Figura 4-54. 24,71g de glucosa en balanza.

4.2.5 Vertido en CCM. 3º fase.

Una vez se han preparado todas las disoluciones, es necesario separar y distinguir dos disoluciones (ver Figura 4-55).

- Solución anódica. Esta disolución está compuesta por:
 - o 15 ml de disolución de azul de metileno.
 - o 15 ml de disolución de glucosa.
 - o 7.5g de levadura en 15 ml de disolución tampón.
- Solución catódica. Esta disolución está compuesta únicamente por 45 ml de disolución de hexacianoferrato de potasio.



Figura 4-55. De izquierda a derecha. Solución anódica y solución catódica.

4.3 Pruebas de funcionamiento

Una vez se han impreso las CCM y se han preparado las disoluciones necesarias, se procede a montar el circuito para comenzar las mediciones (ver Figura 4-56). Solamente se han hecho pruebas de funcionamiento en las iteraciones n°2 y n°3 (utilizando electrodos de grafito y de partículas).



Figura 4-56 Pruebas de funcionamiento en CCM (1ºy 2º Iteración).

4.3.1 Montaje del circuito

Se dividirá en dos partes. En primer lugar, se explicará el montaje físico del circuito y, en segundo lugar, se explicará el código escrito en Arduino.

4.3.1.1 Montaje físico del circuito

Tras haber conectado el Arduino al puerto serie del ordenador, se conectan dos cables al microprocesador, uno de los cables se conecta en masa (GND) y el otro se conecta en la interfaz de entrada nº5 (V5). El otro extremo del cable azul se conecta a la resistencia, y de ahí, al ánodo. Por otro lado, el cable verde se conecta en paralelo al otro extremo de la resistencia, y de ahí, al cátodo (ver Figura 4-57). La opción de conectar directamente los electrodos al Arduino queda descartada porque podrían causar daños en este.

El contacto entre los electrodos y los cables se hace mediante cinta aislante y clips para que este continuamente midiendo.

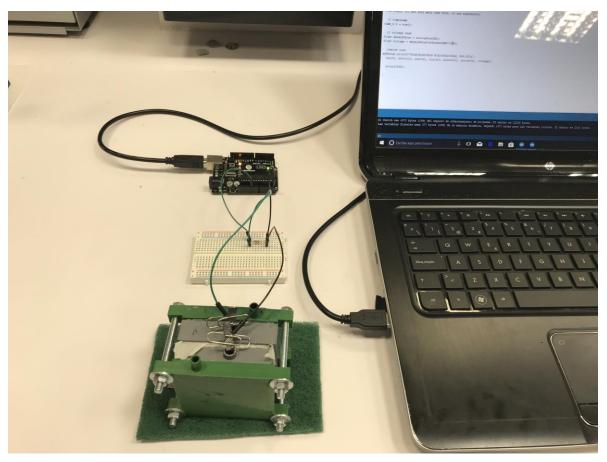


Figura 4-57 Montaje del circuito físico (1º Iteración).

4.3.1.2 Código de configuración del Arduino

Se van a explicar las funciones más relevantes del código empleado para la medición de diferencia de potencial.

En primer lugar, se introducen dos librerías necesarias para poder ejecutar funciones referentes al tiempo y al lenguaje.

```
#include <TimeLib.h>
#include <PrintEx.h>
```

Se introduce el formato de introducción de datos en el software.

```
StreamEx mySerial = Serial
```

A continuación, hay que definir el voltaje aplicado, así como la reconversión de binario a digital dividiéndolo entre 24, pues la precisión del convertidor es de 10 bits.

```
const float Vref = 5;
const float referenceADC = Vref/1024;
```

Se continúa con la función <void_setup> para definir la hora inicial a la que el código va a empezar a medir, así como la interfaz que aparece en pantalla cada vez que se ejecuta el programa.

```
void setup ()
setTime (17,15,0,25,2,2019);
Serial.begin(9600);
Serial.println("Time, Voltaje (mV)")
```

En la función <void_loop> se refleja el sensor al que físicamente está conectado el circuito (A5). Los datos que toma de voltaje, una vez los ha convertido a código binario, los transforma en mV, que será lo que posteriormente muestre en pantalla.

```
void loop () {// put your main code here, to run repeatedly:
    // timestamp
time_t t = now ();
    // voltage read
float sensorValue = analogRead(A5);
float voltage = sensorValue*referenceADC*1000;
```

Finalmente, la función mySerial.printF establece el formato de la interfaz que va a aparecer en pantalla.

```
mySerial.printf("%02d/%02d/%02d %02d: %02d: %02d, %04.0f\n", day(t), month(t), year(t), hour(t), minute(t), second(t), voltage);
```

4.3.2 Tratamiento de datos

Para el tratamiento de resultados, una vez se haya efectuado la toma de datos con el Arduino, se seguirá el siguiente procedimiento para cada una de las dos células (ver Ilustración 4-3). Finalmente se hace un estudio y comparación de los resultados.

- 1) Cálculo y representación gráfica de intensidad de corriente obtenida durante la toma de datos.
- 2) Cálculo y representación gráfica de densidad potencia superficial.
- 3) Cálculo y representación gráfica de densidad de potencia volumétrica.
- 4) Cálculo de energía (mWh) de cada una de las CCM utilizando la herramienta "Simulink" de Matlab.

5) Ubicación en diagrama de Ragone para comprar con otros sistemas de almacenamiento de energía.



Ilustración 4-3 Diagrama de flujo para tratamiento de resultados.

A continuación, se detallan los cálculos realizados una vez se han obtenido los valores de voltaje.

• Cálculo de la Intensidad de corriente

Al haberse utilizado una resistencia con un valor de 100 Ohm, se utilizará la siguiente fórmula para cada valor de voltaje obtenido.

$$I = V/100$$

Ecuación 4-1 Intensidad de corriente.

Cálculo de la densidad de potencia superficial

El siguiente paso ha sido calcular los valores de densidad potencia para cada valor de voltaje corriente. Este dato es uno de los principales indicadores de rendimiento para una célula de combustible.

$$Dps = \frac{V \times I}{Superficie\ electrodo}$$

Ecuación 4-2 Densidad de potencia superficial.

Cálculo de la densidad de potencia volumétrica

Otro parámetro importante en la caracterización de este tipo de células es la densidad de potencia volumétrica. Se utiliza para definir el voltaje obtenido en función de la cantidad de sustrato introducida en la cámara.

$$Dpv = \frac{V \times I}{Volumen\ c\'amara}$$

Ecuación 4-3 Densidad de potencia volumétrica.

• Cálculo de energía

Una vez tenemos las especificaciones anteriores, es posible calcular la energía proporcionada por la célula expresada en mWh. Para ello, se va a utilizar la herramienta "Simulink", una aplicación de Matlab.

A continuación, se muestra el código empleado para la obtención de datos de energía (ver Figura 4-58).

- 1) Mediante < simulink>, abrimos la aplicación "Simulink" para hacer los cálculos.
- 3) A continuación, utilizando <time=(0:60:13440) > se generan fracciones de tiempo correspondientes al tiempo que transcurre entre cada medición, durante todo el tiempo completo de vida de la célula
- 4) Finalmente, se genera una matriz de doble entrada con el tiempo y la potencia utilizando el comando < Potencia=[time power]>

```
>> simulink
>> power=xlsread('Prueba 2a iteracion','D2:D226');
>> time=(0:60:13440)';
>> Potencia=[time power];
```

Figura 4-58 Código empleado en Matlab para la obtención de datos de energía.

A continuación, una vez generada la matriz combinada de potencia y tiempo, se procede a trabajar con la herramienta "Simulink".

Para obtener los datos que precisamos, se deben insertar en la interfaz de trabajo: un elemento de integración, de conversión y, por último, un visualizador de datos. El elemento de integración, integra los datos de la matriz "Potencia" y el elemento convertidor transforma mJ en mWh. (ver Ilustración 4-4)

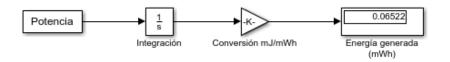


Ilustración 4-4 Interfaz de trabajo de "Simulink" con elementos de integración, convertidor y visualización de resultados.

• Ubicación en diagrama de Ragone.

El diagrama de Ragone es un gráfico utilizado para representar y comparar diferentes métodos de almacenamiento de energía. En el eje "x" se representa la densidad de potencia específica (ver Ecuación 4-4) y el eje "y" se representa la densidad energética específica (ver Ecuación 4-5). La densidad de potencia representa cómo de rápido puede desarrollarse la potencia mientras

que, la densidad energética representa cuanta energía hay disponible (ver Figura 4-59; Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

$$Dp(esp) = \frac{P}{masa \ de \ volumen \ introducido}$$

Ecuación 4-4 Densidad de potencia específica

$$De(esp) = \frac{E}{masa \ de \ volumen \ introducido}$$

Ecuación 4-5 Densidad de energía específica

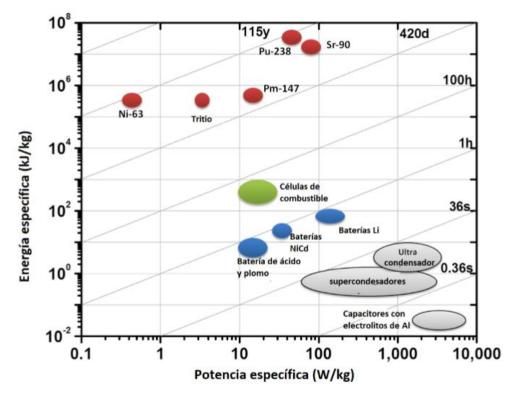


Figura 4-59 Diagrama de Ragone.

5 RESULTADOS

5.1 Introducción

Tras haber realizado todos los cálculos para ambas células, se verifica que la tercera iteración ha obtenido mejores resultados. Los electrodos de partículas utilizados para la tercera célula no han tenido resultados, por lo que se utilizan electrodos de grafito en ambas células. A continuación, se van a comparar las dos células en cada una de las especificaciones medidas.

- Voltaje. Las mediciones de voltaje de ambas células nos muestran el comportamiento propio de una pila. Los gráficos nos muestran una subida brusca de voltaje hasta un valor máximo para posteriormente descender hasta valores mínimos una vez el sustrato se ha acabado. Puesto que el único factor alterado en la 3º Iteración con respecto a la 2º Iteración ha sido el dimensionado de los electrodos, el voltaje se va a mantener prácticamente constante.
- *Intensidad de corriente*. La corriente varia de manera muy similar que lo hace el voltaje. No se tienen en cuenta las pérdidas debidas al electrodo o similares.
- Densidad de potencia. Este valor hace referencia al voltaje producido en función de la superficie del electrodo que hayamos introducido. Si bien es cierto que la densidad de potencia superficial debería de ser la misma para ambas células, se pueden apreciar diferencias debido a múltiples factores que no se han tenido en cuenta durante el experimento. La densidad de potencia estándar en células que utilizan glucosa y levadura se aproxima al valor que se ha registrado durante la experiencia.
- **Densidad de potencia volumétrica**. Este valor hace referencia a la potencia generada en función del volumen de sustrato introducida.
- *Energía*. Al alcanzar la primera hora de funcionamiento, los valores de voltaje de ambas iteraciones se estabilizan en torno a 60 mV. Sin embargo, debido a la diferencia geométrica que existe entre las superficies de los ánodos, la tercera iteración dura 20 minutos más a máximo rendimiento. Esta diferencia de funcionamiento es la causante de la variación energética de ambas células.

• *Tiempo de vida de las CCM*. La cantidad de sustrato orgánico y de microorganismos introducidos en ambas células es exactamente la misma. Sin embargo, el electrodo introducido en la tercera iteración es más grande, lo que significa, que la superficie del electrodo va a tardar más tiempo en oxidarse.

Es evidente que los resultados obtenidos en este tipo de células están fuertemente vinculados a las condiciones de operación de estas. Condiciones anaeróbicas en el cátodo, regulación de la temperatura y otro tipo de factores, habrían aumentado la potencia generado en esta célula. Sin embargo, como se ha mencionado a lo largo del trabajo, el objetivo ha sido el diseño de un prototipo de CCM funcional obviando, por tanto, las condiciones de operación.

5.2 Resultados eléctricos y energéticos Iteración nº2.

Tras el montaje del circuito, se obtienen datos de voltaje durante el periodo de vida útil de la célula y, a continuación, tras introducir los datos en "Excel", se grafican los mismos, dando lugar a una gráfica "Voltaje-tiempo" (ver Figura 5-1)



Figura 5-1 Gráfica "Voltaje-tiempo" de 2ºIteración.

En la anterior gráfica se muestran los valores de voltaje obtenidos durante un determinado periodo de tiempo. Al comienzo de la monitorización, los valores de voltaje aumentan de manera brusca y sin variaciones. Cuando se alcanzan valores de 60 mV, los valores oscilan en torno a este valor sin seguir un patrón definido y, tras 30 minutos de funcionamiento a máximo rendimiento, el voltaje va disminuyendo rápidamente durante los próximos 50 minutos hasta alcanzar los 10 mV. Posteriormente, los valores de voltaje descienden sin seguir un patrón definido hasta que se alcanzan casi cuatro horas

de funcionamiento de la célula, momento en el que la célula deja de generar diferencia de potencial (ver Figura 5-1).

A continuación, una vez calculados los valores de intensidad, se construye un gráfico en función del tiempo.

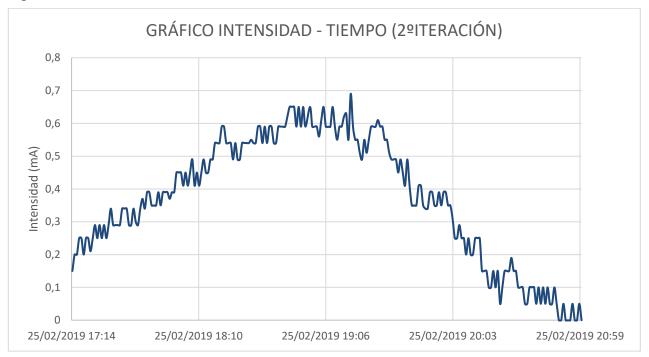


Figura 5-2 Gráfica "Intensidad-tiempo" de 2ºIteración.

Como es obvio, la curva definida sigue el mismo patrón que las medidas de voltaje. Cabe destacar que, tras dos horas de funcionamiento, se alcanzan valores de 0.69 mA (ver Figura 5-2).

En los siguiente gráficos (ver Figura 5-3 y Figura 5-4), se han representado los valores de densidad de potencia superficial y densidad de potencia volumétrica, donde los resultados reflejan valores de hasta 21 mW/m² y 1050 mW/m³. La forma de gráfica es muy similar a las anteriores, alcanzándose los máximos a las dos horas de funcionamiento.

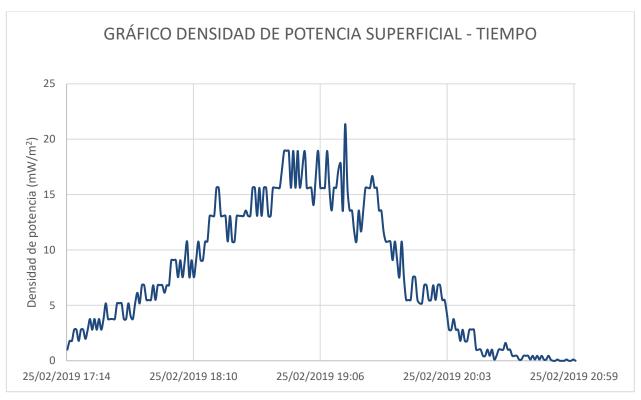


Figura 5-3 Gráfica "Densidad de potencia superficial - tiempo" de 2ºIteración.



Figura 5-4 Gráfica "Densidad de potencia volumétrica - tiempo" de 3ºIteración.

Finalmente, la aplicación "Simulink" refleja un valor de energía de 0.065 mWh (ver Ilustración 5-1).

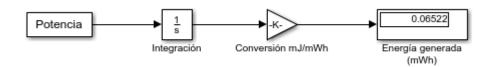


Ilustración 5-1 Interfaz Simulink (2ºIteración).

5.3 Resultados eléctricos y energéticos Iteración nº3.



Figura 5-5 Gráfica "Voltaje-tiempo" (3º Iteración).

La grafica expuesta, muestra un análisis muy similar a la anterior célula, sin embargo, presenta algunas diferencias que hay que mencionar. Al comienzo de la monitorización, los valores de voltaje aumentan de manera brusca y sin variaciones hasta alcanzar valores en torno a 60 mV. En este caso, la diferencia de potencial se mantiene en torno a 60 mV durante aproximadamente una hora de funcionamiento. Durante este periodo se alcanzan picos de 65 mV. A continuación, los valores de voltaje caen en picado hasta los 10 mV. Finalmente, los valores de voltaje descienden sin seguir un patrón definido hasta el momento en el que la célula deja de generar diferencia de potencial, después de cuatro horas de funcionamiento.

En el siguiente gráfico, quedan reflejados los diferentes valores de intensidad durante todo el funcionamiento de la célula. Durante la fase de máxima potencia, se alcanzan picos de intensidad de hasta 0,65 mA (ver Figura 5-6).

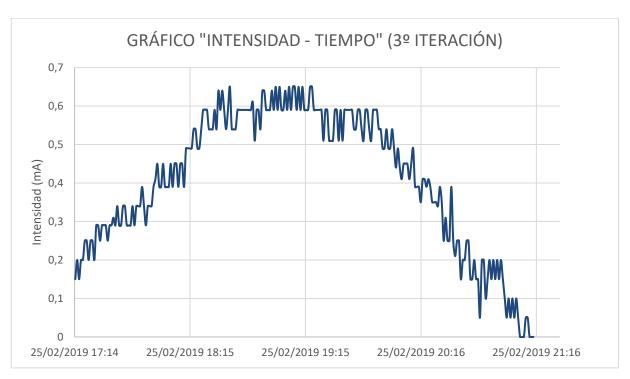


Figura 5-6 Gráfico "Intensidad - Tiempo" (3ºIteración).

En los siguiente gráficos (ver Figura 5-7 y Figura 5-8), se han representado los valores de densidad de potencia superficial y densidad de potencia volumétrica, donde los resultados reflejan valores de hasta 16 mW/m².y 950 mW/m³ La forma de gráfica es muy similar a las anteriores, alcanzándose los máximos a las dos horas de funcionamiento.



Figura 5-7 Gráfica "Densidad de potencia superficial-Tiempo" (3º Iteración).



Figura 5-8 Gráfica "Densidad de potencia volumétrica -Tiempo" (3º Iteración)

Por último, la herramienta "Simulink" señala las especificaciones energéticas. Se obtienen valores de 0.080 mWh.

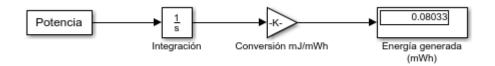


Ilustración 5-2 Interfaz Simulink (3º Iteración).

5.4 Diagrama de Ragone

Antes de calcular los parámetros necesarios para ubicar la capacidad energética de la 3ºIteración dentro del diagrama de Ragone, se calcula la densidad de las disoluciones de ambas cámaras. Para la cámara anódica se obtiene una densidad de 1.012g/cm³ mientras que, para la disolución de la cámara catódica se obtiene una disolución de 1.006 g/cm³.

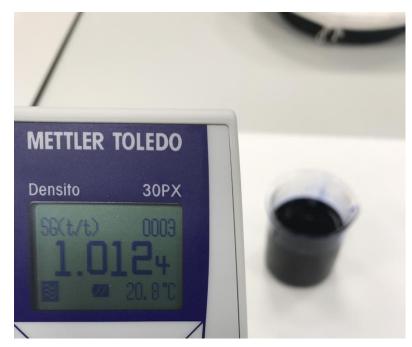


Figura 5-9 Medición del densímetro en disolución anódica.

Tras haber calculado todos los parámetros de la célula de combustible, se calculan las variables necesarias para situar a la célula fabricada en el diagrama de Ragone. La densidad energética específica de la cela tiene un valor de 0.0032 Kj/Kg y la densidad de potencia especifica tiene un valor de 0.498W/Kg. Los resultados energéticos de la célula quedan lejos de competir con cualquier otra tecnología de almacenamiento de energía (ver Figura 5-10).

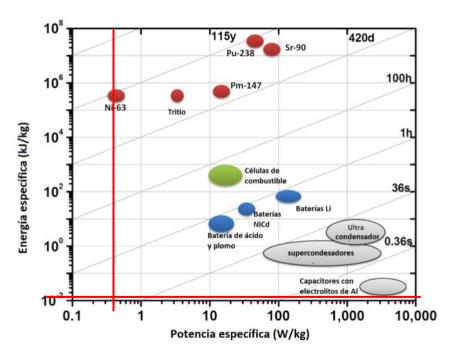


Figura 5-10 Diagrama de Ragone.

5.5 Desgaste ocasionado en CCM

Habiendo finalizado el experimento en ambas cámaras, se comprueba el estado físico de las células.



Figura 5-11 2ºIteración tras pruebas de funcionamiento.

En la segunda iteración, en la cual se utiliza epoxi para la fijación de cada tapadera con su pieza interior, no se aprecian daños en la pieza. Únicamente se aprecian restos de disolución adheridos al epoxi, el cual ha perdido algo de fijación (ver Figura 5-11).

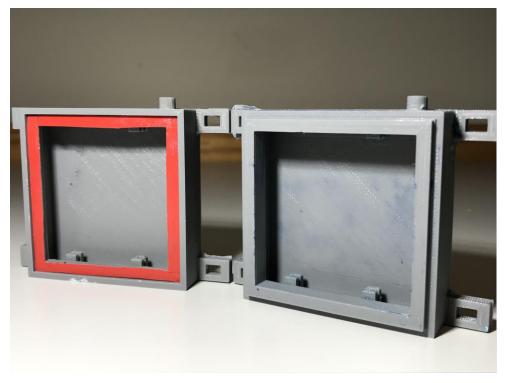


Figura 5-12 3ºIteración tras pruebas de funcionamiento.

En la tercera iteración apenas se aprecian restos de disolución (ver Figura 5-12). Se demuestra, por tanto, la validez de materiales PLA para la fabricación de células de combustible microbianas funcionales.

6 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

6.1 Descripción del apartado

En el presente apartado, se busca la valoración del proyecto, concluyéndolo con líneas futuras que servirán de base, pauta y consejo para los proyectos realizados a continuación de este.

La realización de este trabajo ha permitido hacer un estudio de viabilidad del uso de células de combustible microbianas diseñadas y fabricadas mediante técnicas de impresión 3D para la generación de electricidad. El diseño y fabricación de las células ha tenido un peso muy relevante ya que ocupó la mayor parte del trabajo.

En referencia a los objetivos fijados, se han cumplido satisfactoriamente. Se han conseguido fabricar dos células totalmente funcionales, habiéndose optimizado en material gastado y tiempos de fabricación. Los valores obtenidos tras las pruebas de funcionamiento revelan la validad energética de las células, que, aunque no son valores demasiado altos, no se alejan demasiado de los valores de eficiencia normales en este tipo de células. Con este proyecto también se ha conseguido fomentar sosteniblemente la creación de equipos autónomos para la generación de electricidad.

Del presente proyecto se puede concluir lo siguiente:

- La existencia de los programas CAD es esencial para la elaboración y el desarrollo de nuevos prototipos, permitiendo hacer cambios de mejora continua a lo largo de los tres modelos de célula.
- La fabricación de los tres prototipos mediante técnicas de impresión aditiva, que han sido diseñados en la primera fase del experimento, ha permitido la detección de errores y de fallos de diseño. Con el ultimo prototipo, se concluye que en tan solo 4h se puede construir una célula de combustible microbiana utilizando material biodegradable PLA y bridas.
- Aunque se ha demostrado la viabilidad de fabricación de CCM funcionales utilizando
 materiales biodegradables y a pie de mercado, resulta obvio que los resultados obtenidos tras
 las pruebas de funcionamiento de la célula no son aceptables energéticamente hablando. Los
 resultados mostrados en el diagrama de Ragone nos indican que la potencia que pueda dar la
 célula es mayor que la capacidad de almacenamiento de energía.
- Aunque los objetivos se hayan cumplido, se llega a la conclusión de que, a pesar de ser una forma de energía limpia, no es viable el uso de células de combustible a escala de laboratorio para la generación de grandes cantidades de energía. Si bien es cierto que en este proyecto

no se ha buscado la optimización energética de la célula, el uso de materiales óptimos no habría aumentado el rendimiento mucho más. La célula de combustible microbiana con membrana de intercambio de protones se encuentra en fase de estudio y los valores de voltaje de las células más optimizadas pueden llegar a los 0,5 V.

6.2 Líneas futuras

Tras las conclusiones determinadas en al apartado anterior, se establecen las siguientes líneas futuras:

- Optimización energética. Habiéndose fabricado soportes de CCM válidos para llevar a cabo
 la experimentación en su interior, se propone para futuros proyectos la búsqueda de la
 optimización energética de la célula. La temperatura de experimentación, la membrana de
 intercambio de protones o el material de los electrodos son algunos de los factores que
 influyen directamente en el comportamiento de la célula. Con estas mejoras el rendimiento
 de la célula mejorará notablemente.
- Apilamiento de CCM. Con la potencia generada, se necesitarían varias células en serie para poder alimentar un único LED. Por lo tanto, se propone como línea futura la investigación del uso varias células de combustible microbianas conectadas en serie para mayores registros de diferencia de potencial.
- Tratamiento de aguas residuales. Las actuales líneas de investigación sitúan esta tecnología como la más idónea para realizar tratamientos en aguas residuales. Las células fabricadas en este trabajo han demostrado ser útiles utilizando como sustrato una sustancia pura (glucosa), por lo tanto, se propone para líneas futuras, el estudio de la viabilidad de CCM impresas con tecnologías 3D para el tratamiento de aguas residuales.

7 BIBLIOGRAFÍA

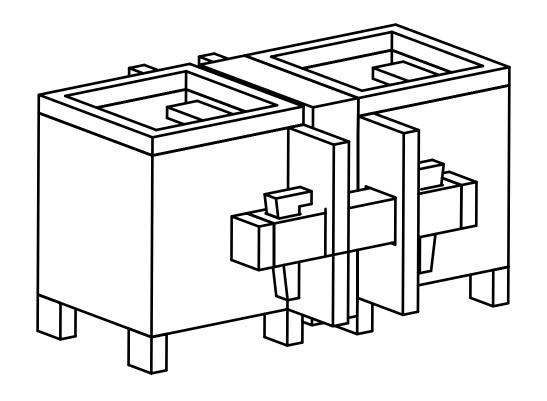
- [1] Y. P. Castro, Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia, Bogotá, 2014.
- [2] E. A. N. Alejandro Abril, Etanol a partir de biomasa lignocelulósica, Écija: Aleta Ediciones, 2012.
- [3] B. V. Martí, « Aprovechaminento de la biomasa para uso energético,» Reverté, Valencia, 2017.
- [4] A. G. d. C. G.-. Villarubia, «Valorización energética y tratamiento de efluentes residuales mediante celdas de combustible microbiológicas,» Castilla la Mancha, 2015.
- [5] J. M. Gonzalo, «¿Fantasía o realidad? La construcción a través de la impresión 3D,» Madrid, 2017.
- [6] J. R. P. Vilar, «Integración de Pilas de Combustible para Propulsión de una Aeronave.,» Universidad de Sevilla, 2017.
- [7] J. Alvarado-Flores, «Estudio comparativo de las diferentes tecnologias de celdas de combustible,» *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 52, pp. 105-117, 2013.
- [8] E. D. B. A. María Alejandra Bermudez Montaño, Implementación de una celda de combustible microbiana a escala laboratorio para generación de energía eléctrica, Bogotá, 2018.
- [9] N. H. y. J. O. Dolly M.Revelo, «Celdas de combustible microbianas(CCMS): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica.,» La serena Chile, 2013.
- [10] J. A. V. A. L. G. Alba Ayde Romero Mejía, «Bacterias, fuente de energía para el futuro.,» vol. 16, nº 32, pp. 118-143, 2012.
- [11] G. O. Alvarez, «Bacterias eléctricas,» pp. 74-75-76-77, 2016.
- [12] C. J, L. V y R. J, «Química general,» Perú, 2011.
- [13] G. G. G. Varela, «Fisiología y metabolismo bacteriano,» de *Temas de bacteriológia y viroligía médica*, pp. 43-57.
- [14] S. V. Oliva, «La impresión 3D como tecnologia de uso general en el futuro,» Zaragoza, pp. 124-135.

- [15] C. D. Perez fernández, Diseño y fabricación de mano protésica mediante impresión 3D, Gijón, 2016.
- [16] J. M. Arnandis, GuiA de diseño para impresión 3D-01-FDM, 2016.
- [17] J. E. L. Conde, «Impresoras 3D,» Gabinete técnico de la guardia civil, 2016.
- [18] R. V. Ponce, «IMPRESORAS 3D: Marco teórico, modelos de desarrollo y campos de aplicación,» Cuenca, 2010.
- [19] D. Madden, «The microbial fuel cell: electricity from yeast,» de *Science in school*, Reading, 2010, pp. 32-35.
- [20] «Web de La Moncloa,» [En línea]. Available: http://www.lamoncloa.gob.es. [Último acceso: 13 enero 2015].
- [21] A. M.Díaz, «Materiales Lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos quimicos,» *TECNOesufa*, vol. 16, pp. 41-46, 2011.
- [22] J. E. P. Conesa, «Celulas de combustible para producir energia limpia,» 2004.
- [23] E. Cerdá, «Energía obtenida a partir de biomasa,» Universidad complutense de Madrid, 2012, pp. 117-140.
- [24] E. A.Zielke, «Design of a single chamber Microbial Fuel Cell,» 2005.
- [25] D. M. Rodrigo, «Situación de la valorización energética de residuos,» de *Guía de valorización eregética de residuos*, Madrid, 2010, pp. 11-23.
- [26] T. B. Benlloch, Protección y consumo sostenible y residuos agrários, Madrid: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2012.
- [27] 3. Systems, «Sinterización selectiva por laser,» 3D Systems.
- [28] R. E. R. G. Olymar L. Marco, de *Tecnologías limpias aplicadas a la agricultura*., 2003, pp. 251-258.
- [29] A. A. Carmona-Martínez, «Obtención de energía eléctrica directa de una celda de combustible microbiana mediante el tratamiento de lixiviados de la producción fermentativa de H2,» México, D,F., 2008.
- [30] A. R. G. Alvaro Chávez Porras, «Aprovechamiento de residuos orgánicos agrícolas y forestales en Iberoamérica,» *Revista Academia y Virtualidad*, pp. 90-107, 2016.
- [31] U. 3, «Manual de instalación y uso,» 2016.
- [32] R. V. Leal, «Análisis de la composición de ánodos de zonc para una descarga eficiente en baterías de Zn-aire.,» Cartagena, 2017.
- [33] V. P. d. l. Torre, «Plan de negocio para la creación y puesta en marcha de una empresa.,» Jaen, 2016.
- [34] A. C. Mateo, «Producción de bioelectricidad a partir de residuos de la industria vitivinícola : diseño del proceso y selección de parámetros.,» Vigo, 2018.

ANEXO I: PLANOS

A continuación, en el anexo I se incluyen los planos de las tres iteraciones de CCM que se han fabricado. En primer lugar, se exponen los planos de la 1ºIteración, a continuación, los de la 2ºIteración y finalmente, los de la 3º Iteración. Para cada una de las iteraciones, se seguirá el siguiente orden:

- 1. Dibujo de conjunto.
- 2. Explosionado.
- 3. Resto de planos.





SIEMENS

FIRST ISSUED	CARLOS VILA	Т
DRAWN BY	CARLOS VILA	
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ	
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	



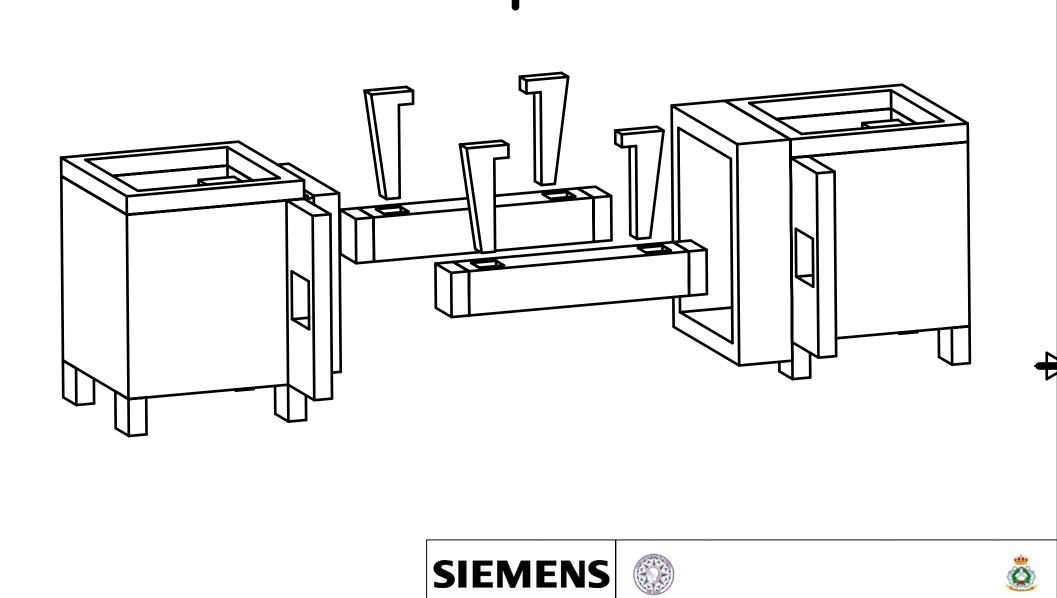


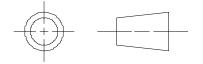
DIBUJO DE CONJUNTO 1ºITERACIÓN

SIZE DWG NO. SHEET REV

A4 A

SCALE 1:1 SHEET 3 OF 3

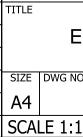






FIRST ISSUED	CARLOS VILA
DRAWN BY	CARLOS VILA
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ
APPROVED BY	ANDRES SUÁREZ



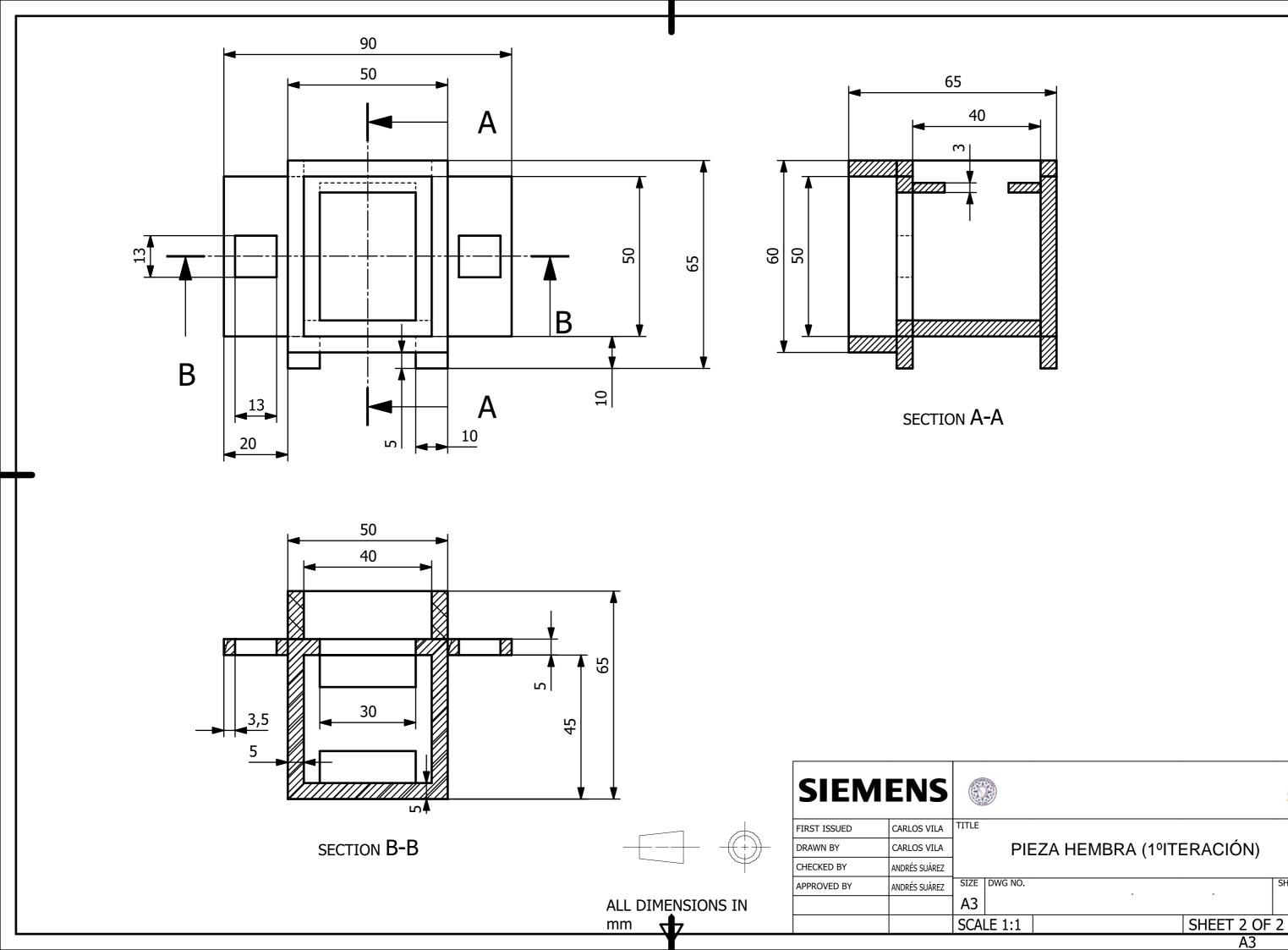




EXPLOSIONADO 1º ITERACIÓN

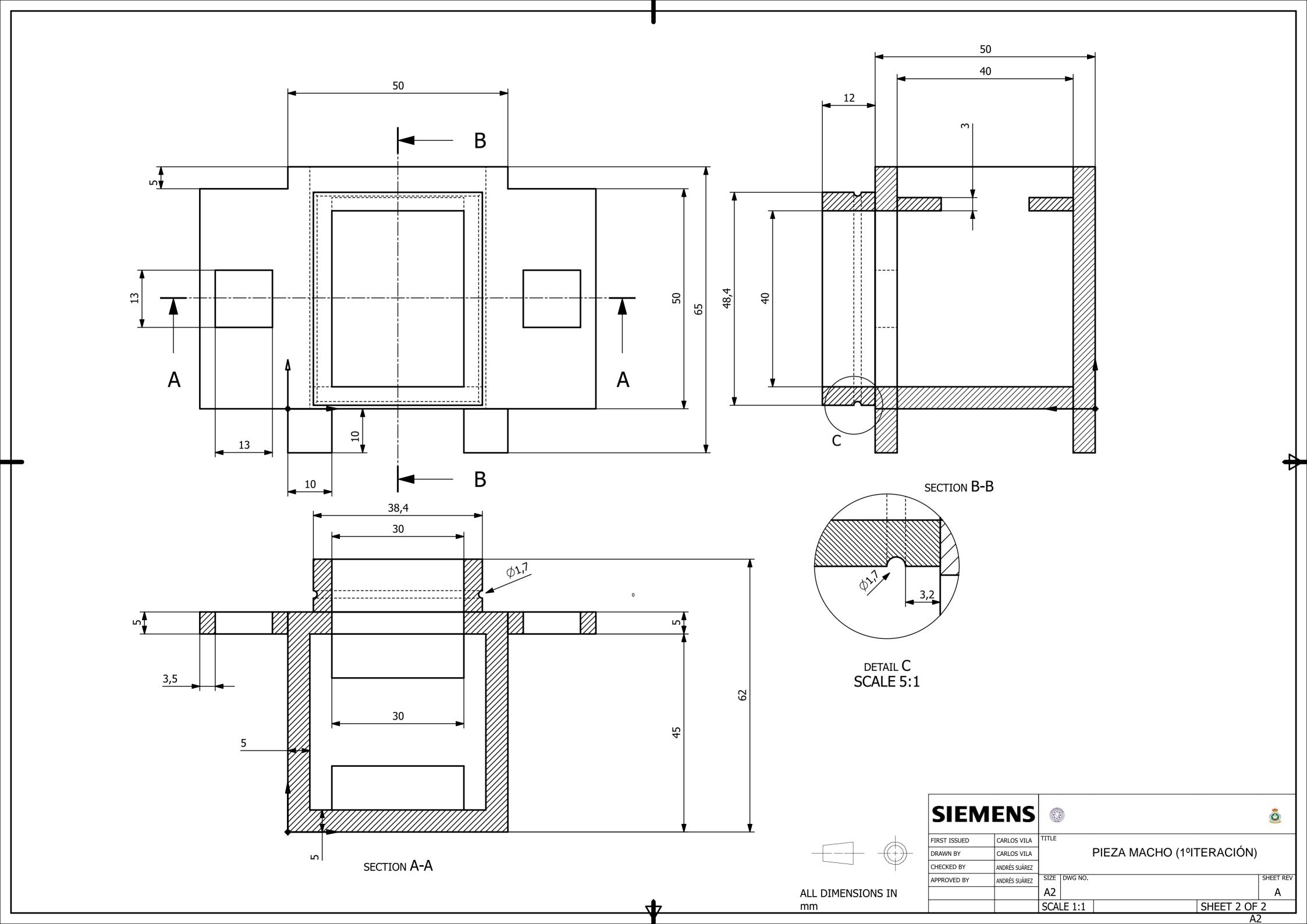
SIZE DWG NO. SHEET REV Α

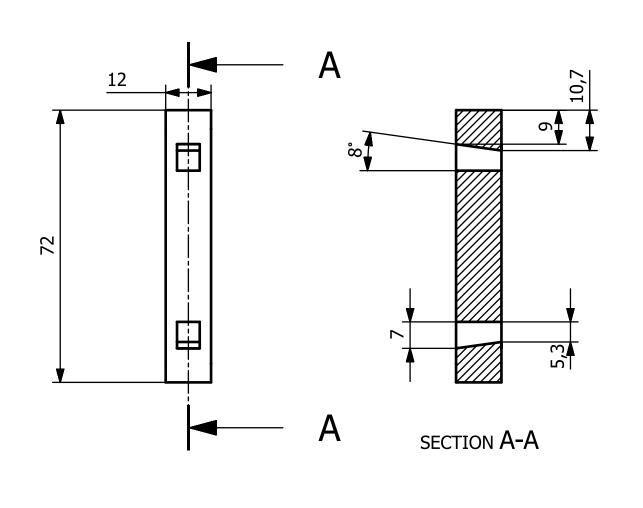
SHEET 3 OF 3

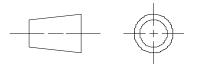


SHEET REV

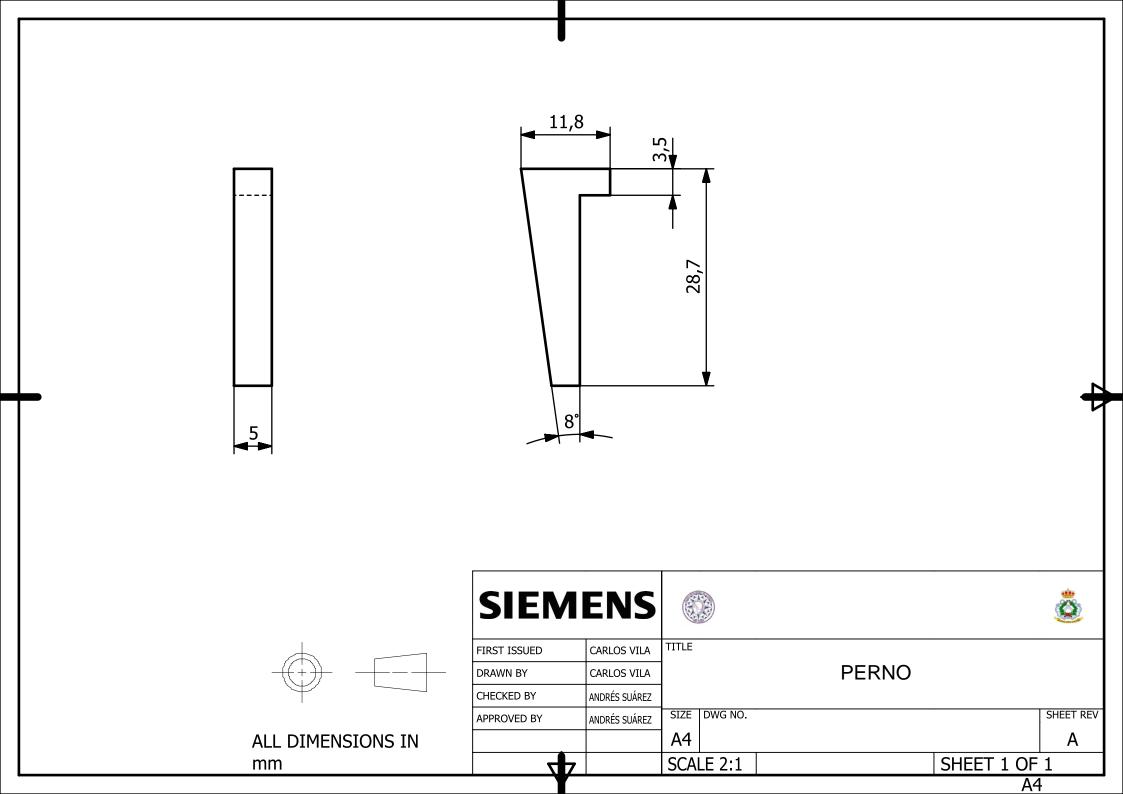
Α

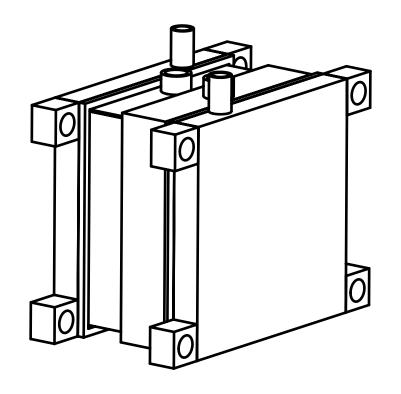






SIEM	ENS					
FIRST ISSUED	CARLOS VILA	TITLE				
DRAWN BY	CARLOS VILA			PASADOR		
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ					
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	SIZE DWG N).			SHEET REV
		A4				Α
4		SCALE 1::			SHEET 1 OF	1







SIEMENS

FIRST ISSUED	CARLOS VILA	Т
DRAWN BY	CARLOS VILA	
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ	
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	

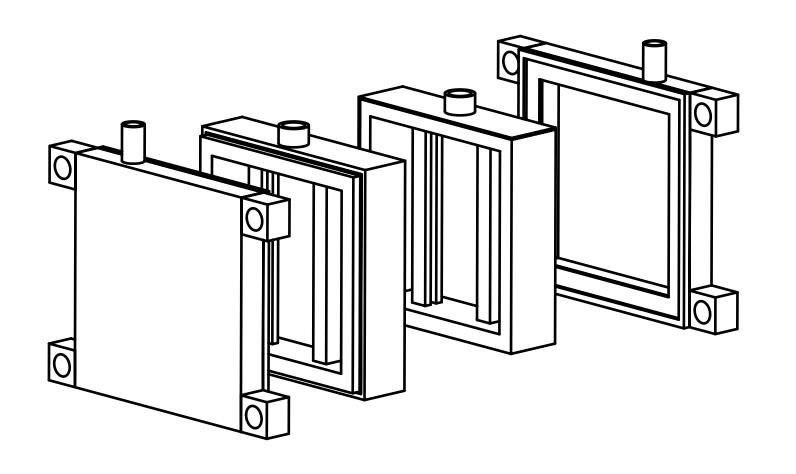


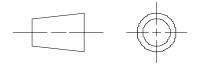


SIZE DWG NO.

SHEET REV

SCALE 1:1 SHEET 1 OF 2





SIEMENS

FIRST ISSUED	CARLOS VILA	TITLE
DRAWN BY	CARLOS VILA	
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ	
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	SIZE
		A4

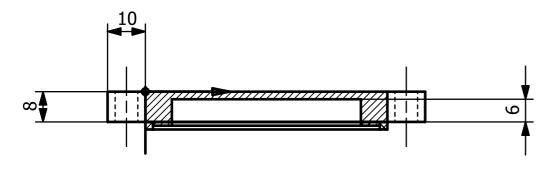




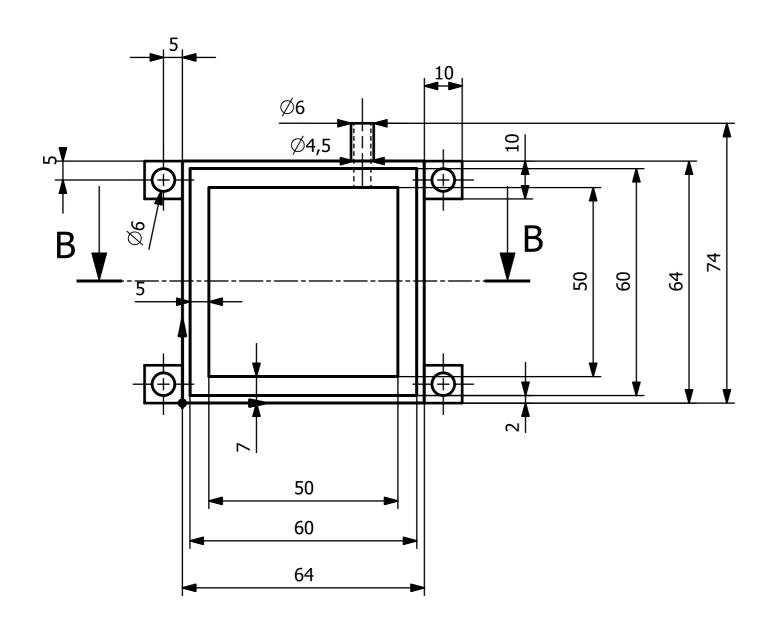
 SIZE
 DWG NO.
 SHEET REV

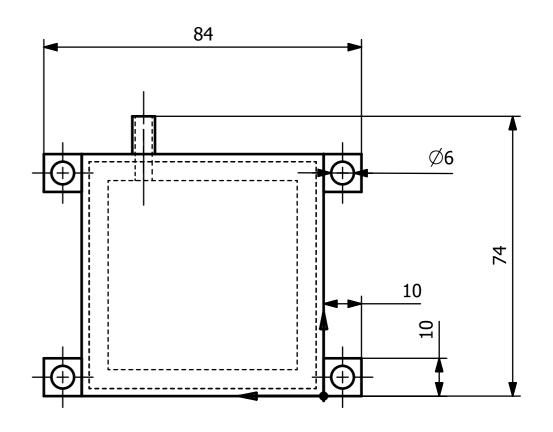
 A4
 A

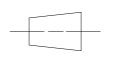
 SCALE 1:1
 SHEET 3 OF 3



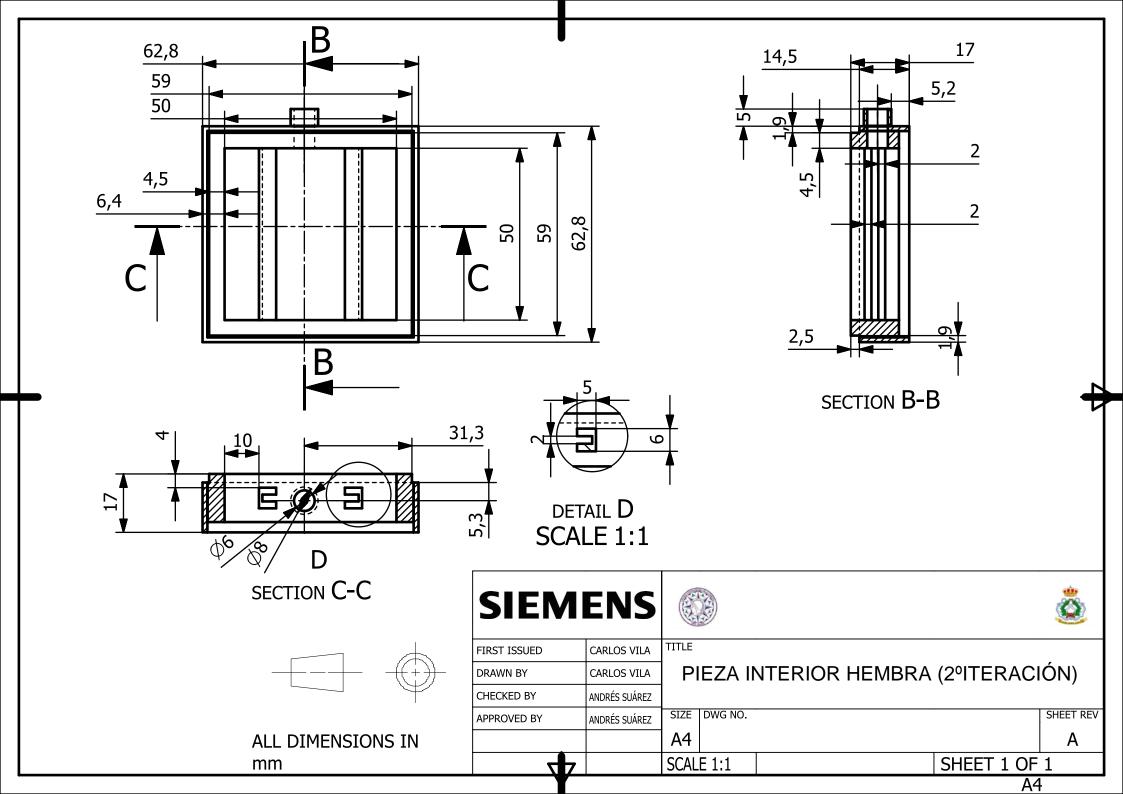
SECTION B-B

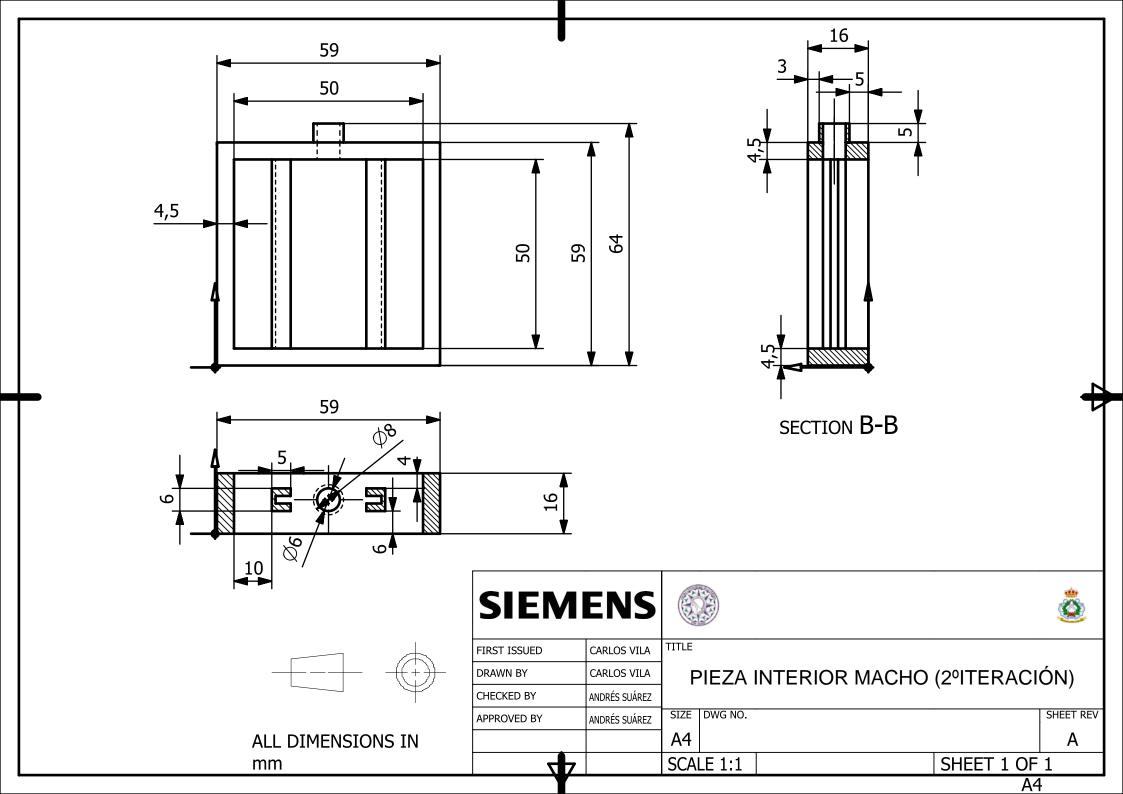


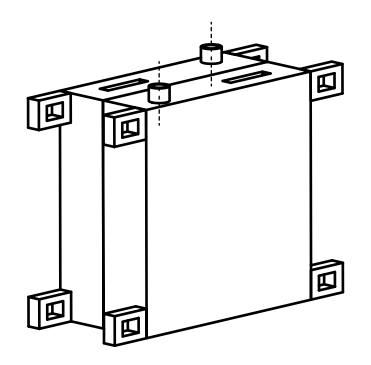


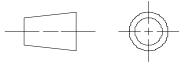


SIEM	1ENS	S. T. S.					٥
FIRST ISSUED	CARLOS VILA	TITLE					
DRAWN BY	CARLOS VILA]	Т	APADERA (2º	ITER/	ACIÓN)	
CHECKED BY	ANDRÉS SUAREZ]		,		,	
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	SIZE	DWG NO.				SHEET REV
		A3					A
		SCA	LE 1:1			SHEET 1 OF	1
						A3	

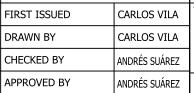




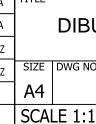




SIEMENS







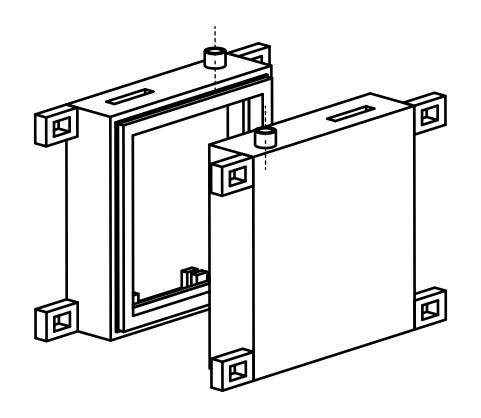


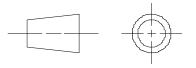
DIBUJO DE CONJUNTO 3º ITERACIÓN

SIZE DWG NO. SHEET REV

A4 A

SHEET 2 OF 2





SIEMENS

FIRST ISSUED	CARLOS VILA	TITLE
DRAWN BY	CARLOS VILA	
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ	
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	SIZE
		A4

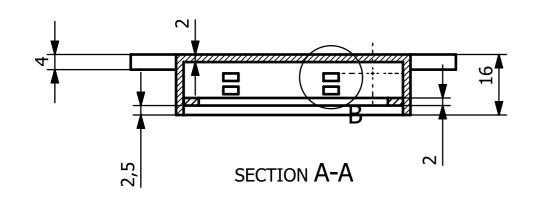


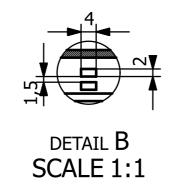


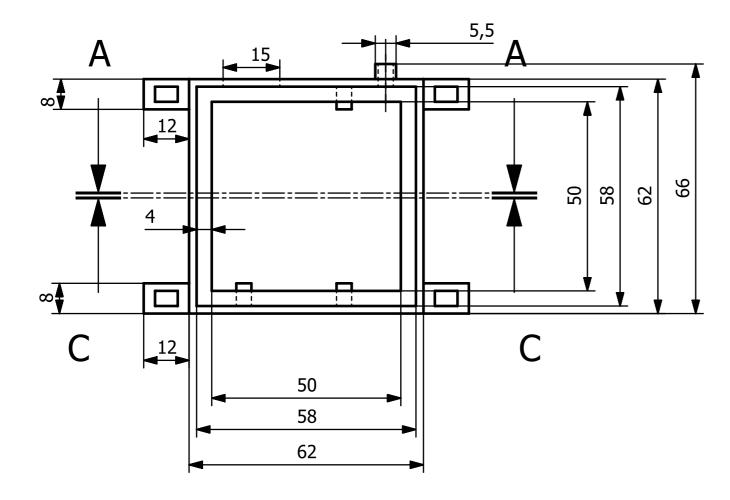
 SIZE DWG NO.
 SHEET REV

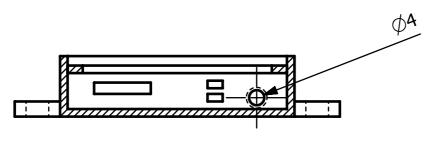
 A4
 A

 SCALE 1:1
 SHEET 3 OF 3

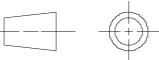


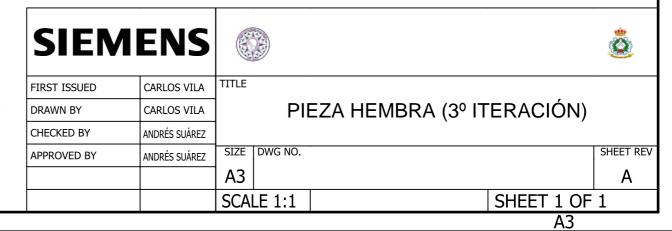


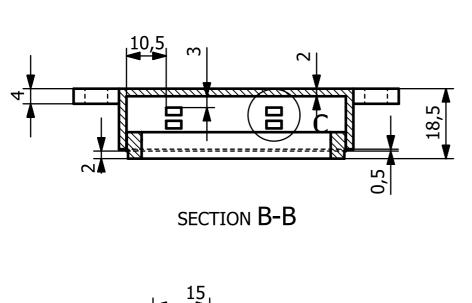


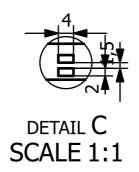


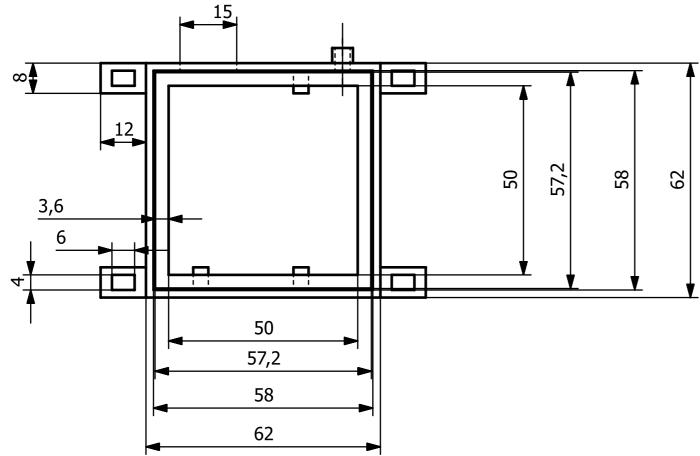
SECTION C-C

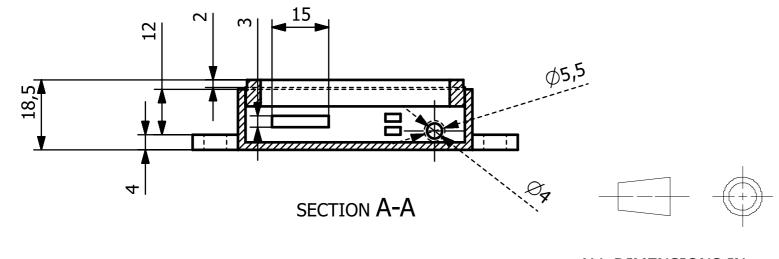












SIEM	IENS					٥
FIRST ISSUED	CARLOS VILA	TITLE				
DRAWN BY	CARLOS VILA		F	PIEZA MACHO 3ºITE	ERACIÓN	
CHECKED BY	ANDRÉS SUÁREZ					
APPROVED BY	ANDRÉS SUÁREZ	SIZE	DWG NO.			SHEET REV
		A3				A
		SCA	LE 1:1		SHEET 1 OF	1
					A3	