



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.**

**Posgrado en Ciencias en Energía Renovable**

**EVALUACIÓN DE SEDIMENTOS DE LA BAHÍA DE  
CAMPECHE EN UN STACK DE CELDAS DE  
COMBUSTIBLE MICROBIANAS BÉNTICAS CON  
CÁTODOS AIREADOS Y ALMACENAMIENTO DE  
ENERGÍA EN CIRCUITO DE BAJA POTENCIA**

**Tesis que presenta:**

**NANCY KARINA GONZÁLEZ GAMBOA**

**En opción al título de:**

**DOCTORA EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE**

**Mérida, Yucatán, Octubre de 2019**

## **Agradecimientos**

A la Dra. Liliana Alzate Gaviria, a quien agradezco sus conocimientos y dedicación a este trabajo de tesis.

A la Dra. Xochitl Dominguez Benetton por toda su sabiduría y enseñanza, así como también todo el tiempo dedicado a esta tesis.

A la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán por todo su apoyo en la revisión de esta tesis, así como la utilización de su equipo de laboratorio y sus consejos otorgados.

Al Dr. Sathish Kumar Kamaraj, por su valiosa amistad, sus conocimientos compartidos y por siempre estar pendiente de los resultados obtenidos.

Al Dr. David Valdés Lozano y al Dr. Raúl Tapia Tussell por las valiosas contribuciones al trabajo final y por el tiempo dedicado para revisarlo.

A los técnicos M. en C. Jorge Domínguez, Q.I. Tanit Toledano, M. en C. Martín Baas y al Ing. Santiago Duarte por todo su apoyo y ayuda en el laboratorio.

Al CONACyT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto a través de la beca No.426739.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de Bioreactores.

A mi familia disfuncional gracias infinitas por su valiosa amistad.

A mi mamá por todas sus palabras de aliento y por siempre creer en mí, a mis hermanos por siempre hacerme sonreír cuando más lo necesité. A mi esposo por todo su apoyo incondicional, gracias por tanto. A Dios por siempre mostrarme el camino.

A ti mi ángel del cielo, gracias por siempre ser un VHCSA, espero algún día serlo.

## INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	vii
ABSTRACT .....	viii
INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 1	
ANTECEDENTES.....	4
1.1. Sistemas Bioelectroquímicos.....	4
1.2. Celdas de combustible microbianas bénticas (CCMB) .....	6
1.2.1. Electrodo catódico.....	7
1.2.2. Electrolito o Agua marina .....	14
1.2.3. Electrodo anódico.....	14
1.2.4. Sedimento marino o sustrato .....	18
1.2.5. Aplicaciones de CCMB .....	28
1.3. Distancia entre electrodos y profundidad del ánodo en el sedimento .....	30
1.4. Escalamiento de Stack de CCMB y circuitos para almacenamiento de energía ....	31
Hipótesis.....	35
Objetivos.....	36
Objetivo general .....	36
Objetivos específicos .....	36
Capítulo 2	
MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
2.1. Obtención de muestra .....	37
2.2. Construcción de CCMB .....	38
2.2.1. Evaluación de Distancias entre Electrodo y Profundidad de Sedimento .....	38
2.2.2. Evaluación del desempeño de un stack de CCMB.....	40
2.3. Circuito para almacenamiento de energía .....	41
2.4. Evaluación Físicoquímica del sedimento .....	42
2.4.1. Extracción de AH y AF para análisis de compuestos aromáticos y alifáticos...42	
2.5. Evaluación fisicoquímica del agua.....	43
2.5.1. Determinación de DQO.....	44
2.6. Evaluación electroquímica.....	44
2.6.1 Curvas de polarización.....	44

2.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica .....	44
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	46
3.1. Evaluación de Distancias entre electrodos y Profundidad de Sedimento.....	46
3.1.1. Determinación de Materia orgánica en nortes (octubre-febrero) y lluvias (junio-septiembre).....	46
3.1.2 Relación E4/E6 y Espectroscopía infraroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	48
3.1.3. Contenido de materia orgánica en el agua marina .....	50
3.1.4. Curvas de Polarización .....	52
3.1.5. Espectroscopía de Impedancia electroquímica .....	56
3.2. Evaluación del desempeño de un stack de CCMB .....	58
3.2.1 Determinación de Materia orgánica.....	58
3.2.2 Relación E4/E6 y Espectroscopía infraroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	59
3.2.3. Contenido de materia orgánica en el agua marina .....	61
3.2.4. Curvas de Polarización .....	62
3.2.5. Circuito del stack de CCMB .....	64
3.2.6. Espectroscopía de Impedancia electroquímica .....	65
CONCLUSIONES .....	68
PERSPECTIVAS .....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	69

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura de sistemas de tratamiento bioelectroquímico. a) Transferencia de electrones al electrodo anódico a través de proteínas (OmcA, MtrC, MtrB, MtrA, CymA) b) CCM c) BET d) MEC o MES [12].	5
Figura 1.2. Estructura básica de CCMB [31]; *P: Protones, e <sup>-</sup> : electrones; bacterias.	6
Figura 1.3. Estructura del cátodo aireado [43].	9
Figura 1.4. Comparación del tamaño de bacterias, virus y moléculas con diámetros equivalentes al tamaño de poro [78, 79].	20
Figura 1.5. Estructura polimérica de Humus [78].	22
Figura 1.6. Esquema de extracción de sustancias húmicas [77].	23
Figura 1.7. Ciclo de las Bacterias reductoras de sulfato (BRS) [84].	27
Figura 1.8. Configuración de las CCMB. PMS (sistema de manejo de potencia), S1 (Sensor 1), S2 (Sensor 2) [16].	32
Figura 2.1. Localización de los puntos de muestreo del malecón de Campeche.	38
Figura 2.2. (a) MAI con electrodeposición o MAI 316 (b) MAI con CA-CV (c) base para la estructura de soporte (d) base en la cual el electrodo se sitúa (e) disco que sirve para prensar el electrodo (f) cople con el que se sella el electrodo (g) electrodo anódico (h) estructura de CCMB.	39
Figura 2.3. Diagrama de evaluación de distancias entre electrodos y profundidades en el sedimento.	40
Figura 2.4. Diseño de un stack de CCMB (a) Stack de CCMB (b) Soporte horizontal de las CCMB (c) Recipiente de almacenamiento de las CCMB.	41
Figura 2.5. Tarjeta HESYS propiedad de CICY (Patente PCT-IB2015-059184).	42
Figura 3.1. FTIR de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m y n son incisos).	50
Figura 3.2. Curvas de polarización de máxima densidad de potencia y corriente de la evaluación de CCMB a 10 cm de profundidad del sedimento.	53
Figura 3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica de evaluación a diferentes distancias.(a) Temporada de lluvias, (b) Temporada de nortes.	58
Figura 3.4. FTIR del stack de CCMB (los incisos descritos en el texto).	61
Figura 3.5. Curva de máxima densidad de potencia y corriente de la evaluación del stack de CCMB (10 cm de profundidad del ánodo y 100 cm de separación del cátodo en temporada de lluvias).	63
Figura 3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica en la evaluación del stack.	67

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Desempeño de cátodos aireados en CCM. ....	13
Tabla 1.2. Materiales de electrodos anódicos. ....	18
Tabla 1.3. Escala del tamaño de partícula en suelos [60]. ....	19
Tabla 1.4. Fuentes de obtención de energía en el sedimento [84]. ....	24
Tabla 3.1. Remoción de la Materia Orgánica Sedimentaria .....	48
Tabla 3.2. Comparación de máximo de densidad de corriente y máximo de densidad de potencia. ....	55
Tabla 3.3. Comparacion de resitencia interna. ....	56
Tabla 3.4. Remoción de la Materia Orgánica Sedimentaria. ....	59
Tabla 3.5. Evaluación de la Demanda química de oxígeno (DQO). ....	62
Tabla 3.6. Comparación de máximo de densidad de corriente y máximo de densidad de potencia. ....	64
Tabla 3.7. Comparación de resistencia interna. ....	65

## RESUMEN

Las Celdas de combustible microbianas bénticas (CCMB) son dispositivos que remueven materia orgánica (MO) y generan energía eléctrica. Están compuestas de ánodos y cátodos aireados con oxígeno saturado. En este estudio se propuso diseñar, construir, analizar y evaluar un stack de CCMB (profundidad en el sedimento 10 cm, separación del cátodo de 100 cm) con cátodos aireados, usando sedimentos y agua de mar de la bahía de Campeche. Para el análisis de remoción de MO se realizaron pruebas de DQO, sólidos volátiles, E4/E6 y análisis FTIR. La generación de potencia fue evaluada a través de curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. Alcanzando una máxima densidad de corriente y potencia a 10 cm de profundidad de 899.51 mA/m<sup>2</sup> y 101.28 mW/m<sup>2</sup> respectivamente, con 9.17 % de remoción de MO, obteniendo la formación de estructuras aromáticas, siendo las CCMB propuestas como sistemas de bioremediación y generación de energía. Concluyendo que un stack de CCMB podría ser un candidato para ser utilizado a escala real.

## **ABSTRACT**

Benthic microbial fuel cells (BMFC) are devices that remove organic matter (OM) and generate electrical energy. They are composed of anodes and aerated cathodes with saturated oxygen. In this study it was proposed to design, build, analyze and evaluate a BMFC stack (sediment depth 10 cm, cathode separation 100 cm) with aerated cathodes, using sediments and seawater from Campeche Bay. For the OM removal analysis COD tests, volatile solids, E4 / E6 and FTIR analysis were performed. The power generation was evaluated through polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Reaching a maximum current and power density at a depth of 10 cm of 899.51 mA/m<sup>2</sup> and 101.28 mW/m<sup>2</sup> respectively, with 9.17% of OM removal, obtaining the formation of aromatic structures, the BMFC being proposed as bioremediation and generation systems of energy. Concluding that a BMFC stack could be a candidate to be used on a real scale.



## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el crecimiento demográfico y el ritmo de explotación industrial son un foco de atención, debido a que implican el uso desmedido e inadecuado de recursos primarios y secundarios, además de aumentar la cantidad de residuos generados, extendiendo el impacto antropogénico hacia el ambiente y la biodiversidad.

Uno de los recursos naturales que han sido mal empleados es el agua, indispensable para el desarrollo y supervivencia de la sociedad; un componente importante de los medios acuáticos naturales es el sedimento, el cual constituye una de las principales fuentes de contaminación del agua [1]. Los organismos acuáticos como peces, moluscos y plantas, son una fuente importante de materia orgánica en el sedimento, ya que a su muerte sus restos son depositados en el fondo. Dichos restos tienen un alto contenido de celulosa y quitosano, principales componentes de la materia orgánica (MO) que sirve de alimento para aquellos organismos que habitan el sedimento [2].

Debido a las exploraciones y perforaciones de petróleo en el estado de Campeche, el aumento de la producción de petróleo y el tráfico de buques para su movilización, la incesante actividad industrial, el intenso incremento de los desarrollos portuario-industriales, los polos turísticos y los asentamientos humanos en las zonas costeras de la región, aunados a los efectos de cambio climático global, y la desembocadura de las aguas residuales domésticas en el mar de la Bahía de la Ciudad de Campeche, ha ido en aumento el contenido de MO y la presión ecológica para ecosistemas críticos como manglares, corales, plancton marino, islas, estuarios y lagunas costeras, la función adecuada de las mismas depende de una alta productividad y la sobrevivencia de las especies de fauna marina y estuarina. Su alteración o destrucción, conducirá a la cancelación de múltiples usos de la zona costera y originará problemas ecológicos, sociales y económicos para los habitantes de esta importante área [3, 4, 5].

Investigaciones se han enfocado en mitigar o reducir el elevado contenido de materia orgánica en los ambientes acuáticos (eutrofización) y así, indirectamente, mejorar la calidad de vida de los seres vivos en nuestro planeta [6]. Para este fin, se han diseñado diferentes métodos fisicoquímicos para la remediación de sedimentos, como drenaje, precipitación, ozonización y degradación electroquímica, entre otros, teniendo como desventaja su alto costo y consumo de energía, así como un tratamiento agresivo para la naturaleza [7, 8].

Los métodos de degradación puramente biológica presentan ventajas al respecto, sin embargo, tienen las desventajas de ser lentos y de tener limitadas posibilidades de controlar el proceso de degradación [1, 9, 10, 11].

En años recientes, se han desarrollado nuevos sistemas que acoplan beneficios de los métodos biológicos y fisicoquímicos. Dentro de ellos, se encuentran las celdas de combustible microbianas (CCM), en las cuales ocurre el acoplamiento sinérgico de procesos microbianos y electroquímicos sobre electrodos en estado sólido. Los procesos microbianos de transferencia intracelular de electrones (típicamente asociados a la degradación de materia orgánica) se acoplan a procesos de transferencia extracelular, en donde el electrodo en estado sólido cumple la función de último aceptor (ánodo) o donador (cátodo) de electrones, para la respiración microbiana. Así, en una CCM no sólo se cumple la función de degradación de materia orgánica, sino también de generación sustentable y descentralizada de electricidad. En algunos casos también se ven implicadas, en paralelo, transformaciones redox de materia inorgánica [12].

Particularmente, las celdas de combustible microbianas bénticas (CCMB) son un tipo de CCM con una variación en la configuración del sistema, donde el electrodo anódico está enterrado en el sedimento anaeróbico, y el electrodo catódico se suspende en la columna de agua aeróbica o en la superficie del agua, sobre el electrodo anódico, formando así un cátodo aerobio [13, 14]. La respiración de los microorganismos presentes en el sedimento, ocasiona que los electrones producidos durante la oxidación de la materia orgánica e inorgánica sean transferidos al electrodo anódico, mientras que el oxígeno, presente en la columna de agua o en el aire, es reducido en el electrodo catódico, disminuyendo así el contenido de materia orgánica presente en el sedimento y produciendo energía eléctrica como subproducto [15, 16].

Las CCMB generan densidad de potencia de hasta 2,151 mW/m<sup>2</sup> y voltaje de salida de 0.8 V, causado por la pérdida de energía y por el metabolismo bacteriano [1]. La reacción en el cátodo puede tener una gran influencia en la cinética de reacción de reducción del oxígeno por lo que el grupo de Wang *et al.* (2006) proponen el uso de cátodos aireados, obteniendo un mejoramiento en el rendimiento de la reacción del 42% (de 538 mW/m<sup>2</sup> a 766 mW/m<sup>2</sup>), observando que al usar carbón y acero inoxidable como colector de corriente se alcanza hasta 1,210 mW/m<sup>2</sup> [17, 18]. Con el fin de aumentar la energía generada por las CCMB,

grupos de investigación como los de Dewan *et al.* (2014) y Prasad *et al.* (2018) han propuesto conectar un stack o conjunto de CCMB a un sistema de almacenamiento para dispositivos de baja potencia para recuperar la energía y poder ser utilizada en sensores [1, 16, 19, 20, 21, 22]. Estos circuitos se caracterizan por almacenar en capacitores la energía y posteriormente aplicarla empleando combinaciones serie paralelo en sensores, LED's y transmisores.

Debido a ello, el objetivo de este proyecto es evaluar el potencial de los sedimentos de la Bahía de Campeche como fuente de sustrato e inóculo para un stack de CCMB con un diseño de cátodos aireados de acero inoxidable, y evaluar la capacidad de almacenamiento de energía en un circuito para dispositivos de baja potencia [23].

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

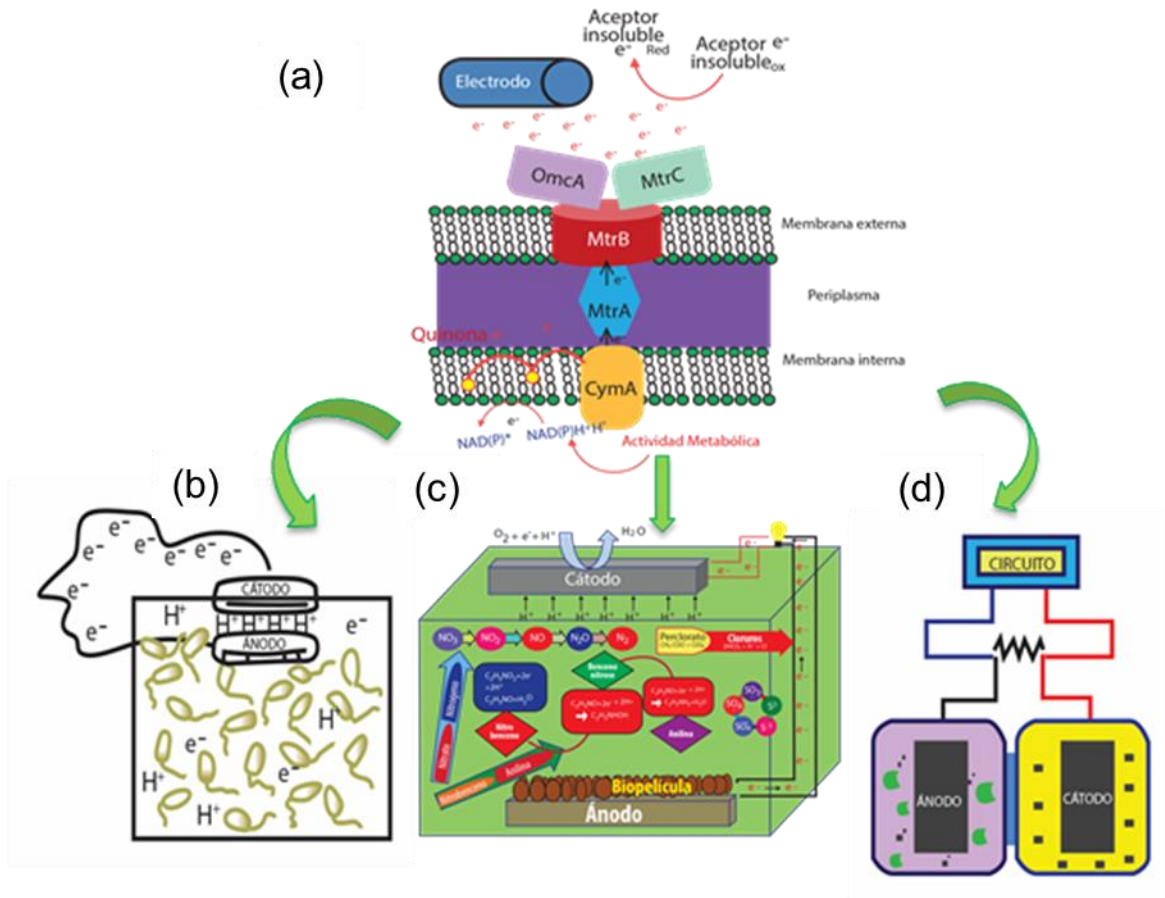
### 1.1. Sistemas Bioelectroquímicos

Los Sistemas Bioelectroquímicos (BES por sus siglas en inglés) son dispositivos electroquímicos que utilizan bacterias, como catalizadores para oxidar materia orgánica e inorgánica y generar como subproducto energía eléctrica [24]. Han emergido como una alternativa de fuente convencional de energía para producción sustentable de la misma y darles valor agregado a los productos catalizados por los microorganismos (Figura 1.1, A). El metabolismo microbiano recupera la energía, y el valor agregado es adquirido por la remoción de MO. Los microorganismos realizan su actividad metabólica utilizando sustratos disponibles y generando equivalentes reducidos (Protones  $H^+$  y electrones  $e^-$ ). Estos protones y electrones se mueven a través de una serie de componentes proteicos de óxido-reducción hacia un aceptor terminal de electrones generando una fuerza motriz de  $H^+$  intramembranal la cual facilita la generación de energía en las bandas de fosfato (membrana lipídica). La función de los BES es aceptar o donar electrones a un electrodo en estado sólido [12].

Los BES pueden ser clasificados en: Celdas de combustible microbianas (CCM) las cuales están enfocadas a la obtención de energía, se consideran unidades que dan tratamiento al sustrato presente y adicionalmente generan bioelectricidad por lo que también pueden ser llamadas Sistemas de tratamiento bioelectroquímico (BET por sus siglas en inglés) cuando el enfoque principal de es el tratamiento del sustrato; y celdas microbianas de electrólisis (MEC por sus siglas en inglés) o celdas de electrosíntesis microbiana (MES por sus siglas en inglés) enfocadas principalmente a la obtención de productos de valor agregado como el  $H_2$ , etanol, butanol, ácido glutámico, succinato, entre otros [12].

Una CCM típica (Figura 1.1, B), consiste en establecer un circuito eléctrico entre un electrodo catódico y uno anódico.; los microorganismos en el ánodo (biopelícula) oxidan los sustratos presentes, generando  $e^-$  y  $H^+$  [24]. Los  $e^-$  generados son captados por el electrodo anódico y transferidos al cátodo a través de un circuito eléctrico externo, generando energía [25]. Los  $H^+$  son transportados al cátodo, acoplándose a la reacción de reducción. La generación de energía eléctrica es posible debido a que los microorganismos se mantienen

separados del oxígeno o de otros aceptores terminales que no sea el ánodo, lo que requiere condiciones anaeróbicas [26].



**Figura 1.1.** Estructura de sistemas de tratamiento bioelectroquímico. a) Transferencia de electrones al electrodo anódico a través de proteínas (OmcA, MtrC, MtrB, MtrA, CymA) b) CCM c) BET d) MEC o MES [12].

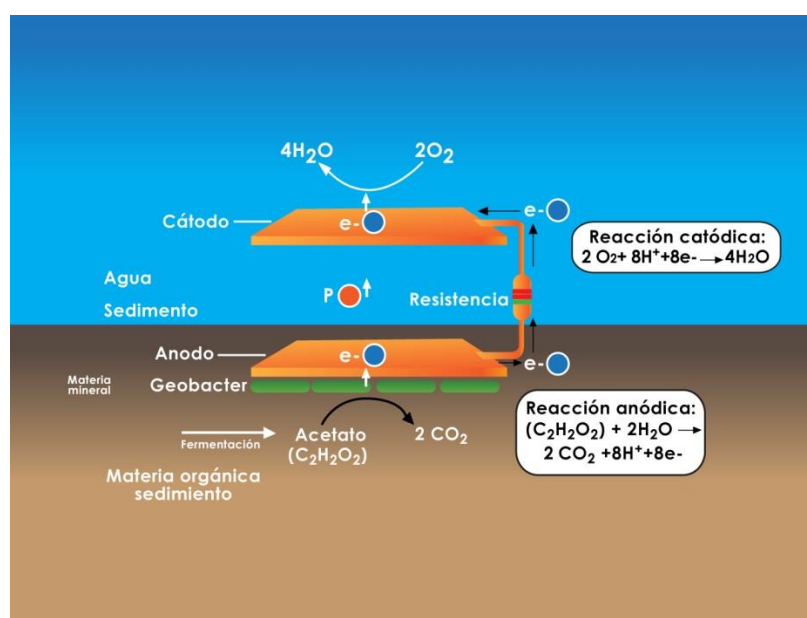
Como fuente de inóculo y sustrato se han utilizado aguas residuales de plantas de tratamiento para generar electricidad en CCM [25]. Estas pueden producir hasta una densidad de potencia máxima de entre 17,000 y 19,000  $mW/m^2$  y una densidad de corriente máxima entre 60,000 y 85,000  $mA/m^2$  [27]

Los sistemas BET mostrada en la Figura 1.1 (C) son híbridos los cuales acoplan procesos biológicos y electroquímicos, están enfocadas en tratar aguas residuales con contaminantes complejos y simultáneamente generar energía eléctrica de 631  $mA/m^2$  [28].

Las MEC mostrada en la Figura 1.1 (D) son un método para generación de hidrógeno a partir de acetato. Las MEC son una CCM modificada las bacterias oxidan un sustrato y liberan  $e^-$  al ánodo, el cátodo se encuentra en ausencia de oxígeno (anaeróbico), aplicándole un potencial (0.2 V cuando el acetato es el sustrato o de 1.8-2 V en la electrólisis del agua), lo que permite la producción de hidrógeno a partir de la reducción de  $H^+$  [29, 30].

## 1.2. Celdas de combustible microbianas bénticas (CCMB)

Las CCMB, también conocidas como celdas de combustible microbianas de sedimentos, son una variación de las CCM (figura 1.2) [16].



**Figura 1.2.** Estructura básica de CCMB [31]; \*P: Protones,  $e^-$ : electrones; bacterias.

La primera CCMB fue construida por Reimers *et al.* (2001), proponiéndola como posible instrumento para generar potencia eléctrica y alimentar sensores oceanográficos, utilizando como electrodos malla de platino y fibra de grafito generando  $10 \text{ mW/m}^2$  de densidad de potencia [32].

En el intento por mejorar esta tecnología, Bond *et al.* (2002) propusieron utilizar electrodos de grafito, debido a las características de soporte que tiene este material para los microorganismos, sugiriendo a estos sistemas ya no solo como sistemas de alimentación de

energía a sensores, si no proponiéndolos como sistemas de bioremediación de contaminantes orgánicos en sedimentos marinos [33].

Este tipo de celdas se han enfocado a dos funciones principales, como dispositivos de bioremediación de MO en sitios acuáticos y sistema de alimentación de energía a sensores remotos, por lo que las CCMB podrían ser utilizadas a escala real [25].

Una de las principales limitaciones de las CCMB son la distancia entre el ánodo y el cátodo, disminuyendo las distancias entre electrodos como describe An *et al.* (2010) y Huang *et al.* (2012) [34, 35], la profundidad del electrodo anódico en el sedimento y la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo, las cuales pueden afectar el potencial de salida de las mismas [36]. Para minimizar las pérdidas óhmicas en estos sistemas, algunas investigaciones han desarrollado cátodos flotantes, ya que aumenta la densidad de potencia y corriente obtenida debido a que mejora la reacción de reducción en el cátodo.

### **1.2.1. Electroodos catódicos**

El cátodo es un factor limitante en el rendimiento de CCM debido a la pobre cinética de la reacción de reducción de oxígeno a pH neutro en un electrolito líquido. El flujo de oxígeno a través de un cátodo aireado es 3.7 veces más alta que en un cátodo acuoso [17].

La primera CCMB implementada a escala real en sedimento marino con platos de grafito como electrodos catódicos, mantuvo una densidad de potencia de 20 mW/m<sup>2</sup> por 4 meses, y generando un máximo de 28 mW/m<sup>2</sup> [37]. Al observar que estos electrodos son frágiles, Reimers *et al.* (2006) propuso utilizar cátodos de cepillos de carbón obteniendo una densidad de potencia de 34 mW/m<sup>2</sup> por 125 días [38]. El rendimiento en las CCMB ha sido mejorado por Dumas *et al.* (2008) quienes propusieron trabajar con cátodos acuosos de acero inoxidable generando hasta 100 mW/m<sup>2</sup> por 45 días debido a las características de conducción del material [39].

Erable *et al.* (2013) utilizó biocátodos de acero inoxidable inmersos en el agua de mar colocados 10 cm arriba del sedimento marino generando un máximo de densidad de potencia de 32 mW/m<sup>2</sup> y cuando aumentó la distancia a 100 m disminuyó la densidad de potencia cinco veces 6.4 mW/m<sup>2</sup> [36].

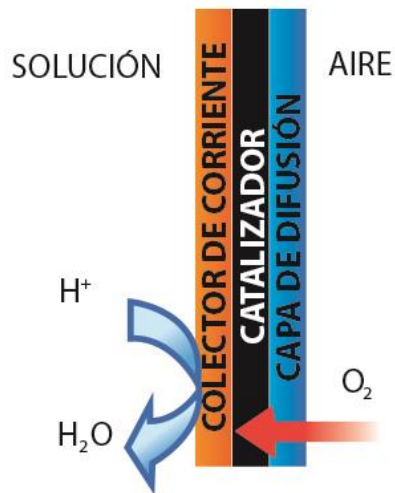
Yu *et al.* (2017) realizaron CCMB con cátodos acuosos de fieltro de carbón a 4 cm de separación del sedimento generando una máxima densidad de potencia de 12 mW/m<sup>2</sup> durante 175 días de operación con una resistencia interna de 470 Ω. Este valor menor al obtenido con acero inoxidable (32 mW/m<sup>2</sup>) [40].

El rendimiento del cátodo podría ser influenciado negativamente por la concentración de oxígeno disuelto (OD), especialmente en aguas contaminadas, donde las concentraciones de OD son bajas o incluso nulas, usando generalmente cátodos con recubrimiento de Pt para mejorar la velocidad de reacción de reducción de oxígeno, pero elevando los costos del sistema. Debido a estas complicaciones y a los elevados costos del catalizador, algunos autores como Wang *et al.* (2011) han propuesto usar biocátodos aireados flotantes en la superficie del agua, teniendo a las bacterias como catalizadoras en la reacción de reducción del oxígeno generando una densidad de potencia de 1,000 mW/m<sup>3</sup> con un electrodo de tela de carbón removiendo 70 % de MO en el sedimento [41]. Otros autores como Zhang *et al.* (2009) propusieron usar cátodos aireados con catalizadores económicos como el carbón activado los cuales generaron 1,220 mW/m<sup>2</sup>, obteniendo valores mayores a los reportados en cátodos acuosos [42].

#### **1.2.1.1. Cátodos aireados**

Los cátodos aireados son electrodos que utilizan el oxígeno disponible fácilmente (oxígeno del ambiente), el cual es un buen aceptor de electrones, sin la necesidad de un aireador externo que consuma corriente eléctrica, compuestos principalmente de tres capas (Figura 1.3), una *capa de difusión*, que permite la reacción de reducción del oxígeno mejorando las condiciones de evaporación del agua; la segunda capa es el *catalizador*, el cual propicia una mayor velocidad en la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo y la tercera es el *colector de corriente*, en el cual son aceptados los e<sup>-</sup> provenientes del ánodo [18, 43].





**Figura 1.3.** Estructura del cátodo aireado [43].

Las dos principales funciones de las capas de difusión es que permiten la transferencia de oxígeno y previenen la filtración de agua hacia el cátodo, ya que favorece la transferencia de oxígeno hacia el catalizador, mientras aporta una integridad al electrodo para mantener un buen rendimiento a altas presiones hidrostáticas [44].

Nafion® es referida como una membrana intercambiadora de protones selectiva, que está diseñada para transportar  $H^+$ , permitiendo el paso de otros cationes como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ , y  $Mg^{2+}$  [45].

Giorgi *et al.* (1998) asegura que una macroporosidad (rango entre 2 y 50 micrómetros) en las membranas, permite tener en los electrodos un gran área catalíticamente activa debido a que el catalizador puede penetrar en el tamaño de poro de la capa de difusión y realizar el triple contacto entre el colector de corriente, el catalizador y la capa de difusión [46].

La permeabilidad o difusión de los gases  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  y  $N_2O_4-NO_2$  a través de PTFE indican que las moléculas no interactúan significativamente con el PTFE pero se mueven a través de los canales y espacios del polímero independientemente del espesor que este tenga, por lo que este material puede ser utilizado para CCMB [47].

Las capas de difusión en un cátodo aireado juegan un rol importante para la generación de potencia, pero son pocas las que han sido reportadas. La capa de difusión ideal facilita la

transferencia de oxígeno en una capa de catalizador manteniendo el rendimiento con una alta presión del agua. El politetrafluoroetileno (PTFE) es utilizado como capa de difusión debido a su gran porosidad; otros autores proponen utilizar polidimetilsiloxano (PDMS) o polivinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP); las cuales han mostrado tener alto coeficiente de transferencia de oxígeno de  $3 \times 10^{-3}$  cm/s mayor al coeficiente de  $1.7 \times 10^{-3}$  cm/s obtenido en una tela de carbón con una base de PTFE, produciendo máxima densidad de potencia de  $1,430 \text{ mW/m}^2$  similares a los cátodos hechos con Pt, sin embargo no han sido óptimos en altas presiones hidrostáticas (0.45 m) [44, 48].

Los cátodos tubulares demostraron ser un diseño prometedor del electrodo debido a su gran área superficial y los tubos construidos de tela de carbón proveen un potencial de salida similar al electrodo plano de tela de carbón, con la desventaja que la tela de carbón es muy costosa y frágil; con el fin de reducir el costo algunos autores han propuesto utilizar una membrana de PDMS como soporte del material para la aplicación de un recubrimiento de carbón vulcan como material difusor y catalítico; observando que al utilizar electrodos con membrana de intercambio aniónico se obtiene una densidad de potencia de  $450 \text{ mW/m}^2$  mayor a la obtenida con electrodos planos de carbón de  $403 \text{ mW/m}^2$  [49].

En el estudio realizado por Zhang *et al.* (2010) utilizaron un difusor de polidimetilsiloxano (PDMS) para mejorar la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo, teniendo como soporte un colector de malla de acero inoxidable, colocando la membrana con catalizador de carbón vulcan. La capa de difusión de PDMS previene de inundaciones con agua, mejora la eficiencia coulombica, es hidrofóbica, estable y menos costosa que Politetrafluoroetileno (PTFE), al colocar dos capas de difusión con carbón vulcan se ha obtenido una densidad de potencia de  $1,610 \text{ mW/m}^2$  siendo ligeramente menores los resultados a los obtenidos con catalizador Pt y PDMS de  $1,635 \text{ mW/m}^2$  [49].

Pant *et al.* (2010) propusieron construir cátodos aireados con un difusor de PTFE con carbón activado, generando un máximo de densidad de corriente y densidad de potencia de  $0.2 \text{ mA/m}^2$  y  $0.025 \text{ mW/m}^2$  respectivamente, usando como colector de corriente malla de Ni [50]. Zhang *et al.* (2009) propusieron realizar la construcción de un cátodo aireado teniendo como colector de corriente una malla de Niquel y una capa de difusión de PTFE, generando una máxima densidad de potencia de  $1,220 \text{ mW/m}^2$  y una densidad de corriente

de 700 mA/m<sup>2</sup> comparándose con un electrodo catódico sin capa de difusión el cual generó una densidad de potencia menor de 1,150 mW/m<sup>2</sup> [42].

Un catalizador es necesario para reducir el sobrepotencial para la reacción de reducción de oxígeno; y el platino (Pt) ha sido comúnmente utilizado en celdas a escala laboratorio; sin embargo este tiene un costo elevado al igual que los metales preciosos y su rendimiento catalizador puede significativamente disminuir sobre el tiempo debido a las rutas químicas y biológicas del sistema. Varias alternativas a los metales preciosos han sido propuestas y pueden ser clasificadas en tres tipos; la primera es la transición de compuestos metálicos macrocíclicos, como cobalto tetrametilfenilporfirina (CoTMPP), Co-naftalocianina (CoNPc) y hierro (II) ftalocianina (FePc). El segundo es un óxido metálico noble el cual es un dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) y dióxido de Plomo (PbO<sub>2</sub>), sin embargo este tipo de catalizadores son costosos y limitan el rendimiento del electrodo. La tercera y alternativa más prometedora es el de materiales carbonosos debido a su bajo costo y buen rendimiento [43].

Algunos materiales como grafito carbón y fieltro de grafito han sido utilizados, pero poseen baja actividad electroactiva para la reacción de reducción de oxígeno comparado con el carbón activado (CA), entregando 2 e<sup>-</sup>, y produciendo una baja respuesta eléctrica en la salida, por lo que sus sistemas requieren de telas de carbón y cátodos humedecidos para obtener un mejor rendimiento; debido a esto se ha buscado mejorar la actividad catalítica proponiendo utilizar materiales metálicos como soporte para los materiales carbonosos como AgNPs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Grafito carbón, siendo estos de menor costo y mejorando la actividad del catalizador. Otros autores proponen utilizar nano-materiales con metales activos para mejorar la actividad electrocatalítica y la habilidad para transportar electrones. Estos compositos proveen un rápido transporte de electrones; por lo que se mejorará la actividad catalítica colocando catalizadores metálicos en electrodos con base de grafito carbón para la entrega de 4 e<sup>-</sup> en el mecanismo de reacción de reducción e inhibir las bacterias en el cátodo. Algunos autores sugieren que con la introducción de especies de Fe se puede mejorar la actividad catalítica del grafito y la desorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> facilitando la entrega de 4e<sup>-</sup> [51].

Varios métodos han sido desarrollados para mejorar el rendimiento del cátodo de carbón activado (CA) [44]. La densidad de potencia incrementa con el volumen del poro de carbón,

debido a que los grupos funcionales de la superficie juega un rol importante en el rendimiento catalítico y químico [18].

Se pueden lograr un mejor rendimiento del CA adicionando 10% de carbón vulcan (CV) con respecto al 100% de CA, el cual incrementa la conductividad eléctrica hasta un 16% más con respecto a los electrodos que poseen únicamente CA [18, 44].

Se han probado diferentes proporciones de CA-CV, y han demostrado que una proporción de CV entre 20-50% después de un tiempo de operación de un año disminuye la eficiencia del cátodo. En el estudio realizado por Zhang *et al.* (2014) el catalizador Pt/C muestra una producción de corriente mayor a potenciales que son más negativos que -0.3 V, llegando a generar en -0.6 V 1.42 mA, lo cual es más alto que lo alcanzado en electrodos con CA (0.90 mA), o con CA y CV (0.96 mA), [43].

Con respecto a los colectores de corriente, autores como Dumas *et al.* (2008) proponen utilizar malla de acero inoxidable 304 colocando Zinc como catalizador para ayudar a la formación de la biopelícula de la CCMB generando una densidad de potencia y corriente máxima de 60 mW/m<sup>2</sup> y 1,890 mA/m<sup>2</sup> respectivamente [39].

Li *et al.* (2014) utilizó malla de acero inoxidable observando que la densidad de potencia puede variar con un aumento en la matriz de la malla, obteniendo los mejores resultados en mallas de 30x30 a 50x50 puntos por pulgada. En el estudio realizado por Li *et al.* (2014) evaluaron diferentes tamaños de la matriz de la malla siendo estas matrices de 20, 40, 60 y 80, obteniendo una máxima densidad de potencia de 2,151 mW/m<sup>2</sup> y una densidad de corriente de 5540 mA/m<sup>2</sup> con la malla de 40x40 [52].

En el estudio realizado por He *et al.* (2014), encontraron que al usar malla de acero inoxidable 304 generaron una densidad de corriente de 7,200 mA/m<sup>2</sup>, más alta que la energía generada en las celdas con soportes de materiales carbonosos y niquelados [53].

Debido a todos estos antecedentes sobre los componentes de los cátodos aireados, Cheng *et al.* (2006) propusieron el uso de cátodos aireados usando tela carbón con 4 capas de PTFE como difusor situadas en el lado donde se da la reacción de saturación de oxígeno, generando una densidad de potencia de 766 mW/m<sup>2</sup> y una eficiencia coulombica de 27 %, siendo ellos los precursores en la fabricación de cátodos aireados [17]. En el 2014

continuaron con los estudios y realizaron cátodos aireados con una malla de níquel como colector de corriente y carbón activado como catalizador, colocando 4 capas de PTFE como capa de difusión debido al resultado de mejoramiento que obtuvieron en su anterior estudio, generando una densidad de potencia de 1,260 mW/m<sup>2</sup> y una densidad de corriente de 4,000 mA/m<sup>2</sup> [54].

Se han usado frecuentemente materiales carbonosos con fibras de grafito, de estructura abierta para dar paso al oxígeno, así los materiales carbonosos con un soporte de metal como el acero inoxidable son una opción atractiva de cátodos aireados como sugiere Zhang *et al.* (2014), en donde una malla de acero inoxidable 304 fue recubierta con Pt y nafion líquido y carbón activado-carbón vulcan con PTFE de un lado de la malla y del otro lado colocando polidimetilsiloxano (PDMS) ha sido utilizada como difusor para la separación de gases debido a su alta permeabilidad intrínseca entre los gases y vapores [55]) como capa de difusión obteniendo una máxima densidad de potencia de 1,560 mW/m<sup>2</sup> durante los 17 meses, con materiales carbonosos, mayor a lo obtenido con Pt (1,270 mW/m<sup>2</sup>) [18, 43]. En la tabla 1.1 se muestran resultados de materiales empleados como cátodos aireados.

**Tabla 1.1.** Desempeño de cátodos aireados en CCM.

Material Cátodo	Densidad corriente (mA/m <sup>2</sup> )	Eficiencia coulombica (%)	Referencia
Malla de Ni y DG:PTFE	6,900	55	[42]
MAI, Pt con CA y DG: PTFE	3,440	35	[56]
MAI y FC	10,000	49.9	[30]
FC	19,000	28.4	[57]
FC	2,600	89.5	[58]
TC (PDMS y CV), catalizador V2O5,	5,110	15.2	[59]
CA y CV, TC, DG: PTFE	5,700	60	[18]
MAI, CA-CV, DG: PTFE	9,900	74	[43]

FB: Fibra de carbón, CC: Cepillos de carbón, TC: Tela de Carbón, MAI: Malla de acero inoxidable, CG: Cepillos de grafito, CV: Carbón Vulcan, DG: Difusor de gases, CA: Carbón activado, PC: Papel carbón, FC: Filtro de carbón, FG: Filtro de Grafito, PG: Platos de Grafito, HG: Hoja de grafito.

### **1.2.2. Electrolito o Agua marina**

Los ciclos biogeoquímicos y elementos traza son fuertemente influenciados por las reacciones de óxido-reducción. Estas reacciones son mediadas por organismos marinos alimentados por la radiación solar. El agua contiene agentes oxidantes más fuertes mayores que el oxígeno, pero estos no ejercen influencia química en las reacciones de óxido-reducción del océano, debido a la baja concentración y lenta velocidad de reacción. Algunas reacciones que involucran al oxígeno son rápidas debido a que son mediadas por enzimas producidas por una variedad de organismos marinos [60].

Los elementos más abundantes presentes en el agua marina son los que se proveen por el desgaste de las rocas en la superficie de la tierra; los elementos como cloro, bromo y yodo, son llamados “exceso volátil” y se deben a las emisiones volcánicas. Es ahora reconocido que las aguas de mar jóvenes tienen la misma cantidad de cloruros, pero es más ácida debido a la presencia de iones hidrógeno ( $H^+$ ) por cada ion cloruro ( $Cl^-$ ). Los iones hidrógeno son progresivamente remplazados por iones de sodio ( $Na^+$ ) permitiendo la concentración ordinaria de sal en el agua de mar ( $NaCl$ ). Se ha encontrado que el agua de mar es un excelente electrolito para las CCMB debido a sus iones disueltos que ayudan a transportar los protones y generar una mayor energía que en sitios de agua dulce [25].

### **1.2.3. Electrodo anódico**

El ánodo que es enterrado en el sedimento marino, sirve como soporte y aceptor para las bacterias presentes en el sedimento y a su vez favorecen la oxidación de la materia orgánica generando electrones y protones [61]. La transferencia de electrones extracelular se puede dar principalmente por transferencia directa de electrones, transferencia indirecta a través de mediadores y a través de pilas eléctricamente conductivos [62].

Los microorganismos actúan como un catalizador en esta reacción con la presencia de especies electroactivas. Esta actividad catalítica es influenciada por el tipo de microorganismos nativos en el sedimento y por la disponibilidad de MO. El ánodo es un aceptor de  $e^-$  sólido el cual favorece el crecimiento y ataque de las bacterias sobre su superficie y puede generar un potencial elevado. Las bacterias electroactivas en el ánodo crecen lentamente, debido a las bajas concentraciones de carbón orgánico (0.1-10 % por

gramo) en el sedimento, sin embargo este puede aumentar debido a la concentración de sustratos orgánicos (acetato, celulosa, chitin) cercanos al ánodo [63].

La familia de las *Geobacter* es conocida como anodófilas que transfieren directamente sus electrones al electrodo anódico y las bacterias reductoras de azufre y hierro son clasificadas como electrófilas que donan indirectamente sus electrones a través de sus ciclos, sin embargo, estas reacciones no ocurren igual a través de todas las capas del sedimento. En general, la frontera entre el sedimento y el agua está bajo condiciones ricas en oxígeno (3-14 mg/L), este se encuentra difuso en el sedimento y la materia orgánica es consumida por la respiración aerobia de microorganismos heterotróficos en los primeros 0.5 cm del sedimento. Estos niveles de oxígeno disminuyen con la profundidad del sedimento, en donde se presenta una serie de gradientes en los cuales se encuentran aceptores de electrones como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , óxidos metálicos,  $\text{SO}_4^{2-}$ , y  $\text{CO}_2$  (por metanogénesis) son consumidos, si el ánodo es situado en el fondo del sedimento con  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , podría ocurrir una pérdida parcial de compuestos orgánicos porque los microorganismos prefieren consumirlos debido a que son aceptores termodinámicamente favorables pero disminuyen el rendimiento del ánodo, si el electrodo se sitúa cercano a especies anodófilas o electrófilas donde se encuentran las bacterias reductoras de metales o sulfatoreductoras, el rendimiento del ánodo mejora (8 e<sup>-</sup>), sin embargo esto no es fácil de identificar ya que estos aceptores de electrones varían de sedimento a sedimento [64].

Microorganismos de los géneros *Shewanella* y *Geobacter* pueden usar aceptores de electrones residentes fuera de la célula (por ejemplo, en el caso de *Shewanella* los citocromos CymA-MtrA-MtrC). Ambas especies secretan a escala nanométrica, filamentos proteicos, referidos como pilis o nanowires, que se extienden a otras superficies en la matriz extracelular para transportar los electrones, transportándolos de célula a célula y reduciendo oxidantes insolubles [65].

*Geobacter* puede adquirir energía de la oxidación intracelular de la materia orgánica, como acetato, con la transferencia de electrones extracelular hacia el ánodo resultando en una corriente eléctrica. La respiración en el ánodo por medio de *Geobacter*, deriva de su habilidad para reducir oxidantes insolubles, como óxidos de Fe (III), observada en ambientes naturales [66].

La bacteria Gram-negativa *Shewanella oneidensis* puede usar Fe(III) como aceptor terminal de electrones para la respiración anaerobia; a pH neutral y en ausencia de enlaces fuertes, el óxido de Fe(III) es usualmente poco soluble en agua y su potencial de óxido-reducción varía dependiendo de las fases y el intervalo de -300 a 0 mV. Esta especie el Fe(III) se encuentra frente a la membrana hacia el periplasma y el citoplasma donde las especies reductoras se encuentran presentes [67].

Debido a que las bacterias son las principales oxidantes de la MO en el sedimento marino, es importante tomar en cuenta el soporte en el cual estas estarán, requiriendo principalmente de gran área superficial y un material conductor para favorecer el transporte de los electrones. Una de las mejores superficies en CCMB se logró con electrodos anódicos de grafito modificado con mediadores de transferencia de carga como 1,6 ácido disulfónico reportando 98 mW/m<sup>2</sup> y un voltaje de 0.24 V con electrodos de grafito y 105 mW/m<sup>2</sup> y voltaje de 0.35 V con electrodos de grafito cerámico, siendo ambos materiales frágiles y costosos [68].

Los fenómenos de bioturbación (alteraciones producidas en el sedimento por actividad de los seres vivos) inducidos por diversos organismos acuáticos podrían permitir que el oxígeno se filtre, resultando en una disminución en el flujo de electrones, por lo que Karra *et al.* (2013) propuso una configuración de multiánodos para mayor soporte microbiano e inhibir los procesos de voltajes de reversa (voltaje menor al necesario para alimentar un dispositivo) en sistemas con conjuntos de CCMB, generando 190 mW/m<sup>2</sup> con electrodos de acero inoxidable situados a una profundidad de 10 cm [69].

Autores como Liu *et al.* (2015) evalúan este sistema e inhiben la bioturbación con una configuración de 3 ánodos por cada cátodo, generando un máximo de densidad de potencial de 672 mW/m<sup>2</sup> usando electrodos de cepillos de carbón como ánodos (Tabla 1.4).

Otros autores como Lacroix *et al.* (2014) aseguran que el crecimiento de la biopelícula depende de la conductividad del electrolito, ellos modelan celdas con dos conductividades de 1 y 5.3 S/m, y comparan dos configuraciones de celda, una configuración cara a cara con una configuración perpendicular del cátodo al ánodo, sugiriendo aumentar la conductividad del electrolito para mejorar la obtención de mayor potencial y corriente [70].



Los materiales de los electrodos anódicos pueden ser directamente afectados por la fijación de bacterias, por la transferencia de electrones y la oxidación de sustratos, siendo este un factor clave en el rendimiento y costo efectivo de las CCMB. El fieltro de grafito el cual es un material poroso, posee gran área superficial en la interface con la bacteria resultando en una elevada densidad de potencia [62].

Para mejorar el rendimiento del ánodo se han realizado modificaciones en los materiales del ánodo colocando un polímero conductor como polianilina (PANI), sobre Pt, Grafito y tela de carbón con antraquinona. Benetton *et al.* (2010) usaron electrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-PANI donde evaluaron los electrodos anódicos con un cultivo puro de *Geobacter Sulfureducens* generando una densidad de potencia máxima de 2,317 mW/m<sup>2</sup>, y una significativa densidad de potencia con un consorcio microbiano de 1,137 mW/m<sup>2</sup> [71].

Otros autores como Cui *et al.* (2015) electropolimerizaron con PANI en la superficie de fieltro de grafito macroporoso seguido por la electrodeposición de nanotubos de carbono, obteniendo una máxima densidad de potencia de 257 mW/m<sup>2</sup> con un cultivo de *Shewanella Putrefaciens* incrementando el rendimiento de los electrodos con esta modificación comparándolo con un material de fieltro de grafito con PANI [62]. Fu *et al.* (2014) incrementó el potencial de la celda con una modificación en el ánodo con Fe/FeO fabricado con electrodeposición sobre una barra de grafito, favoreciendo la adhesión de las bacterias al electrodo obteniendo un potencial de -775 mV, siendo este más bajo que el de una placa de grafito (cerca de -450 mV) mejorando hasta 17.4 veces el rendimiento del electrodo, sin embargo no se asegura que el rendimiento del electrodo sea por un tiempo prolongado [61].

An *et al.* (2015) evaluaron el rendimiento de las CCMB con respecto a la posición de los ánodos en el sedimento, colocando de forma horizontal y vertical los electrodos de placas de grafito a diferentes profundidades, indicando que de forma longitudinal se obtiene mayor densidad de corriente y potencia de hasta 121 mA/m<sup>2</sup> y 20 mW/m<sup>2</sup> respectivamente, y de forma horizontal mayor densidad de corriente y potencia de hasta 140 mA/m<sup>2</sup> y 14.7 mW/m<sup>2</sup> con una profundidad de 8 cm, observando que de forma longitudinal se obtiene mayor densidad de potencia y de forma horizontal mayor densidad de corriente, en la tabla 1.2 se enlistan diferentes materiales para electrodos anódicos y sus rendimientos [72].

**Tabla 1.2.** Materiales de electrodos anódicos.

<b>Tipo de Celda</b>	<b>Material</b>	<b>Densidad de Potencia (mW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Inóculo</b>	<b>Volumen (L)</b>	<b>Referencia</b>
<b>CCMB</b>	Filtro de carbón	90	Agua de mar	MFC	0.17 L	[26]
<b>CCMB</b>	Filtro de Grafito	4.3	Agua residual	sedimento	30	[73]
<b>CCMB</b>	Filtro de Grafito	80	Agua dulce	Sedimento de campos de arroz	*	[74]
<b>CCMB</b>	Fibra de carbón	190	Agua dulce	Sedimento	100	[69]
<b>CCM</b>	Tela carbón	583.7	*	Lodo de planta de tratamiento	0.075	[75]
<b>CCM</b>	Acero Inoxidable 304	500	Agua residual doméstica	Agua residual doméstica	0.125	[76]

\*No Reportado

#### **1.2.4. Sedimento marino o sustrato**

El suelo es un cuerpo independiente, dinámico y de tal naturaleza que adquiere propiedades de acuerdo con las fuerzas físicas, químicas y biológicas que actúan sobre él. Dichas propiedades varían, en relación con la superficie de la tierra [77]. Los fase sólida del suelo están compuestos principalmente de material mineral (45%), espacio entre poros (50%) y material orgánico (5%) a diferentes porcentajes [78].

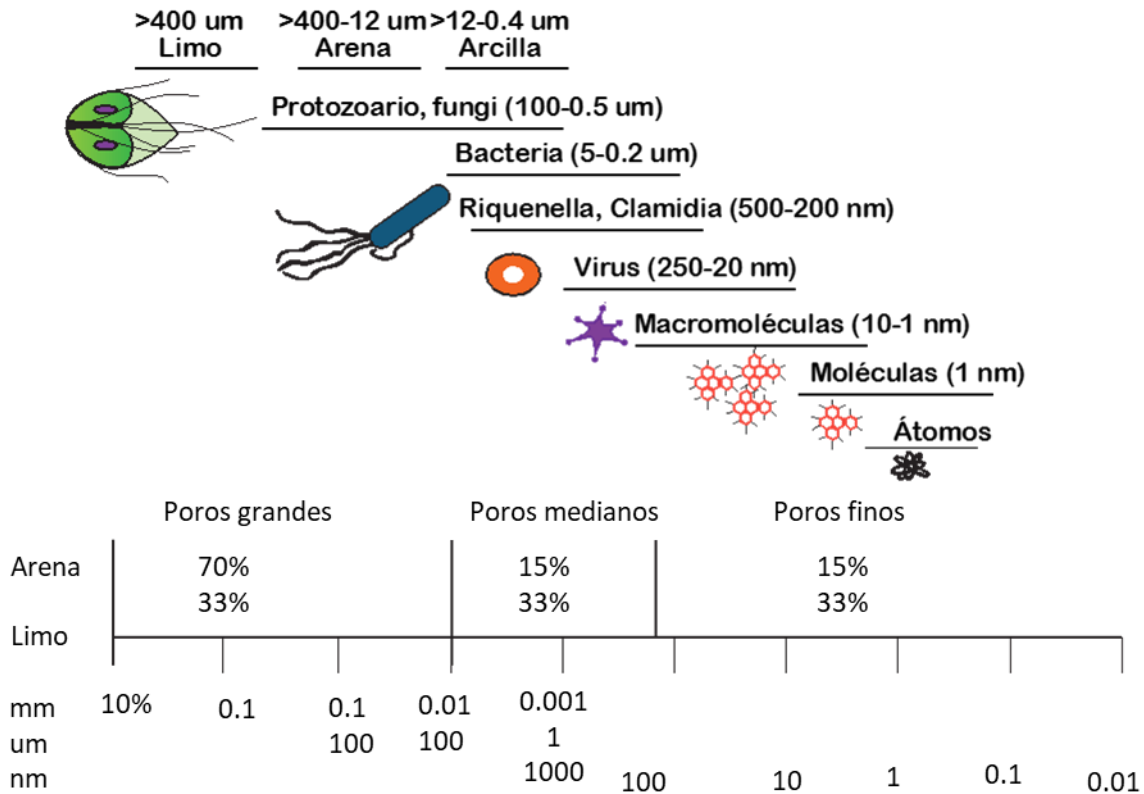
Las fases del suelo, consisne de tres partes: 1) sólida mineral inorgánica, frecuentemente asociada con la MO; 2) líquida o en solución; y 3) gaseosa o atmosférica [78].

Un suelo contiene de 45 a 50% de sólidos, esta fracción sólida contiene de 95 a 99.9% de fracción mineral, de esta fracción 47% es silicio y 27% es oxígeno, combinándose con otros elementos para formar una amplia variedad de minerales [78]. Clasificándose en tamaños de partícula como indica la Tabla 1.3 [60]. Estas estructuras son principalmente formadas por procesos biogeoquímicos que producen materia orgánica disuelta para ser convertida en formas sólidas [60]. Entre las partículas de componentes minerales de un medio poroso se encuentran los huecos conocidos como espacios entre poros; estos permiten el movimiento de aire, agua y microorganismos (Figura 1.4). Los microorganismos que son más grandes que las moléculas de agua, o mayores a la textura fina (<0.002 mm), inhibirán su movimiento, provocando dificultad para eliminar los contaminantes; por lo que algunos contaminantes pueden permanecer atrapados dentro de los poros que son muy pequeños por largos periodos de tiempo, actuando el suelo como un sumidero de contaminantes que se difunden lentamente [78].

**Tabla 1.3.** Escala del tamaño de partícula en suelos [60].

<b>Partícula</b>	<b>Tamaño (mm)</b>
<b>Roca</b>	256
<b>Adoquín</b>	64
<b>Guijarro</b>	4
<b>Granulo</b>	2
<b>Arena</b>	
<i>Arena muy gruesa</i>	1
<i>Arena gruesa</i>	1/2
<i>Arena media</i>	1/4
<i>Arena fina</i>	1/8
<i>Arena muy fina</i>	1/16
<b>Limo</b>	
<i>Limo grueso</i>	1/32
<i>Limo medio</i>	1/64
<i>Limo fino</i>	1/128
<i>Limo muy fino</i>	1/256
<b>Arcilla</b>	

<i>Arcilla gruesa</i>	1/640
<i>Arcilla media</i>	1/1024
<i>Arcilla fina</i>	1/2360
<i>Arcilla muy fina</i>	1/4096
<b>Coloides</b>	1/4096



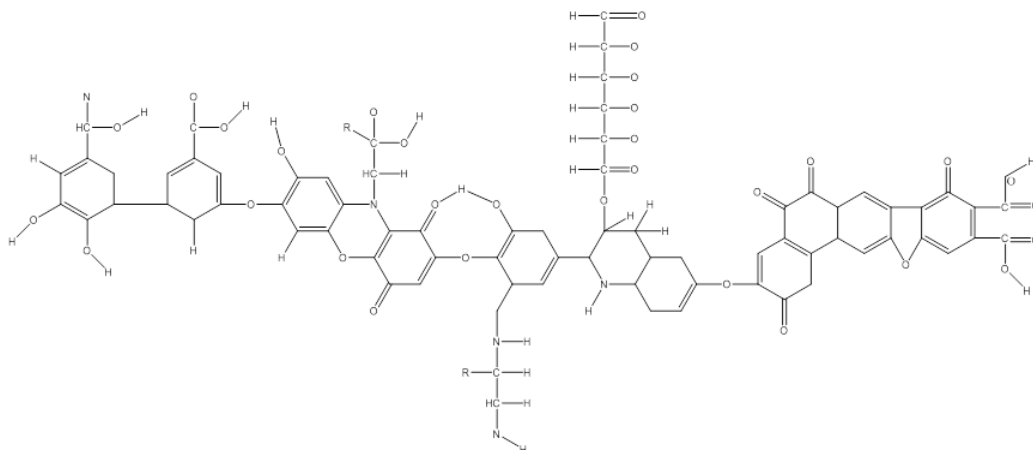
**Figura 1.4.** Comparación del tamaño de bacterias, virus y moléculas con diámetros equivalentes al tamaño de poro [78, 79].

Las partículas que componen a los sedimentos marinos tienen dos orígenes básicamente; pueden ser creadas con base a los compuestos disueltos o ser llevados al océano en fase sólida de la tierra y atmósfera. Los organismos obtienen energía química degradando compuestos orgánicos; este proceso es determinado como un catabolismo, parte de esta energía es utilizada para construir biomoléculas que proveen soporte estructural y almacenamiento de energía. El proceso general de síntesis de materia orgánica es determinado como anabolismo, en este proceso por medio de la glucólisis se obtiene

energía y subproductos los cuales entran al ciclo de Krebs y a la fosforilación oxidativa, descomponiendo la materia orgánica [60].

La materia orgánica está definida como la biomasa viva, incluyendo animales, microorganismos y raíces de plantas, materia biológica muerta y sustancias húmicas, las cuales son polímeros heterogéneos formados durante el proceso de degradación con gran cantidad de lignina (compuestos fenólicos y quinonas) dependiendo del origen y características del ecosistema. El contenido de MO es menor a 1% en climas áridos y con elevadas temperaturas debido al poco o escaso residuo de plantas y es de 5% de MO en lugares con mayor humedad. La fracción húmica de la materia orgánica es un nutriente base y estable que sirve como fuente de carbono y energía para los microorganismos de lento crecimiento. Las sustancias húmicas reflejan la complejidad y diversidad de los materiales orgánicos producidos en un suelo típico de gran peso molecular (figura 1.5); el humus tiene la capacidad de sorber solutos no polares de la solución general del suelo a través de la sorción de procesos hidrofóbicos, contienen numerosos hidrofílicos como carboxilos e hidroxifenólicos, que se encuentran en el limo dependiendo del pH del suelo y participan en la sorción de solutos y conjunto microbiano [78].

Algunas investigaciones sugieren que el contenido de MO en los sedimentos es usualmente bajo (entre 0.4 y 2.2%) resultando en un límite de transferencia de masa en las CCMB, debido a ello algunos estudios se han enfocado a incrementar el rendimiento del ánodo considerando que la naturaleza del sedimento y la fisiología microbiana en general [64]. Por ejemplo en atención al limitante de contenido de MO Shataram *et al.* (2005) uso un ánodo abiótico, mejorando el rendimiento del ánodo a través de la corrosión del manganeso. Lowy y Tender *et al.* (2008) trataron el ánodo con antraquinona 1-6 ácido disulfónico, mejorando la reacción del sulfato y sulfuro [15, 80]. Rezaei *et al.* (2007) se enfocaron en mejorar el rendimiento de la celda agregando chitin como complemento de la MO.



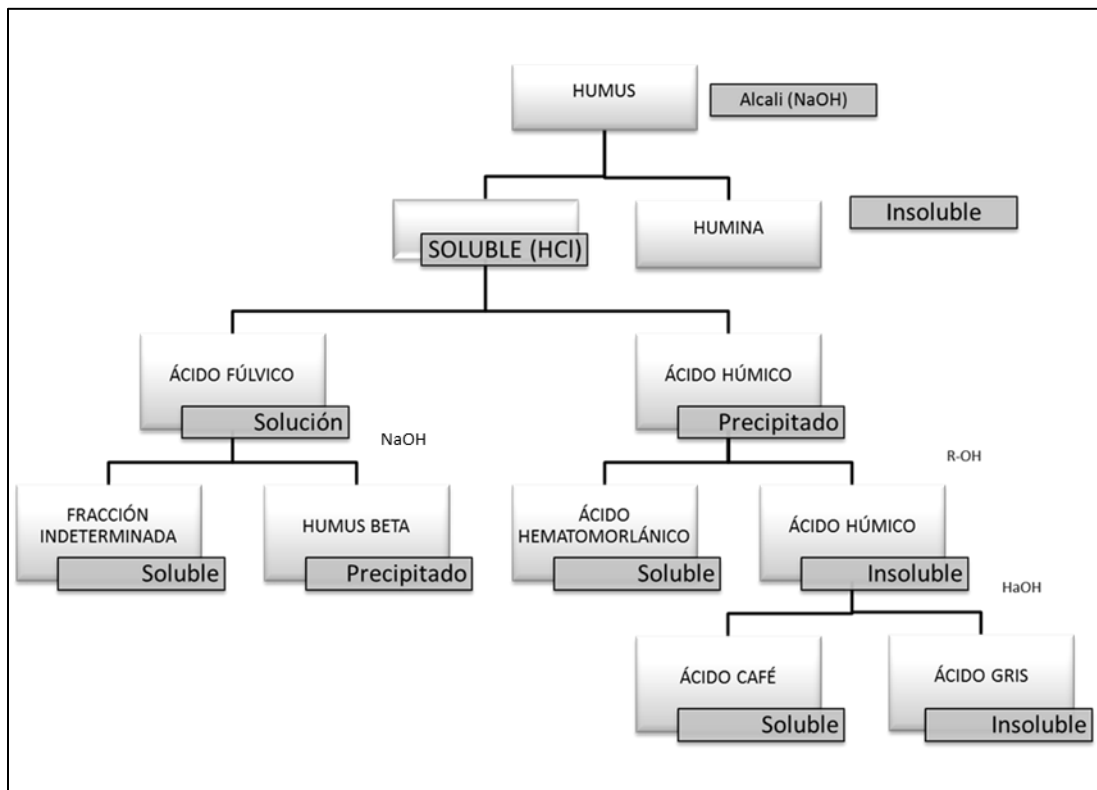
**Figura 1.5.** Estructura polimérica de Humus [78].

Dos grandes componentes pueden ser distinguidos en la clasificación de la materia orgánica:

- 1) Sustancias no húmicas: consisten en compuestos orgánicos; incluyendo aminoácidos, carbohidratos y lípidos.
- 2) Sustancias húmicas: son series de alto peso molecular, sustancias de color amarillo a negro formadas por reacciones de síntesis secundarias. Se caracterizan por ser ricas en grupos funcionales que contienen oxígeno, ácidos carboxílicos (COOH), grupos fenólicos y enólicos, alcohólicos y enlaces C=O de quinonas.

Algunas sustancias no húmicas como los carbohidratos, podrían tener bandas covalentes en la materia húmica [81].

Las sustancias húmicas son obtenidas con base en su solubilidad, son parte de una mezcla heterogénea de moléculas, con un peso molecular de hasta de 300,000 g/mol y se representan con la correlación  $E_4/E_6$ . Las divisiones de estas fracciones dependen de la solubilidad de las mismas (figura 1.6); contenido de C y O, acidez y grado de polimerización. Estas sustancias se clasifican en ácidos fúlvicos (AF) y ácidos húmicos (AH). Los ácidos fúlvicos posee alto contenido de O (39.7-49.8%) pero bajo contenido de C (40.7-50.6%), los ácidos Húmicos poseen alto contenido de C (53.8-58.7%) pero bajo de O (32.8-38.3%); un valor  $E_4/E_6$  entre 6-8.5 indica la presencia AF y de sustancias alifáticas, una valor  $E_4/E_6$  menor a 5 indica la presencia de AH y de sustancias aromáticas [81].



**Figura 1.6.** Esquema de extracción de sustancias húmicas [77].

En el sedimento la existencia de aceptores de electrones como  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , óxidos metálicos,  $SO_4^{2-}$ , y  $CO_2$  (para reducción a  $CH_4$ ) puede llevarse a través de diferentes mecanismos microbianos en diferentes sedimentos y rendimientos energéticos. Esta diferencia en el rendimiento de la energía se debe a la separación espacial de las zonas redox. An *et al.* (2013) observaron que el potencial redox en los sedimentos disminuye (de 0 a -0.4 V) con la profundidad del mismo [64].

Xu *et al.* (2017) mencionaron que para mejorar la remoción de la materia orgánica en una CCMB ellos adicionaron óxido de Fe(III) como una alternativa de aceptor de electrones obteniendo un máximo de densidad de potencia de  $87.85 \text{ mW/m}^2$ , favoreciendo la presencia de este elemento la remoción de la MO, teniendo como electrodos cepillos de carbón [82].

#### 1.2.4.1. Microorganismos en el sedimento

Debido a las características fisicoquímicas del sedimento, existen diferentes tipos de microorganismos que se adaptan a él. Según el estudio realizado por Fierer *et al.* (2006) la

diversidad bacteriana del sedimento varía con el pH; a pH neutro, existe mayor diversidad de microorganismos [78, 83]. Usualmente el sedimento tiene pH entre 6 y 8. La superficie del sedimento está compuesta principalmente por poblaciones de bacterias, arqueas, reino fungi, algas y protozoarios; debido a la presencia de microorganismos como *Thiobacillus thiooxidans* que oxidan sulfuro a ácido sulfhídrico, se crean gradientes diferenciales de pH hasta 2 y 3 [78].

Las procariontas constituyen el grueso de la biomasa y la actividad química en los sedimentos; ellas juegan un papel importante, oxidando el carbón orgánico. Los nutrientes son producidos como resultado de la actividad microbiana, la región superior se caracteriza por ser óxica y por lo tanto compatible con la vida eucariota, mientras que las partes inferiores son anóxicas, dominando principalmente las procariontas, debido a que la cantidad de oxígeno está en función del carbón orgánico que tiene el sedimento. Los sedimentos de agua dulce y de agua salada se diferencian en que los primeros poseen una menor concentración de microorganismos metanogénicos y la formación de carbono es el aceptor terminal que domina en la profundidad. La degradación metabólica tiene una gran versatilidad de fuentes de obtención de energía donde las procariontas tienen mayor actividad de consumo de sustrato y una gran variedad de aceptores de electrones como se muestra en la tabla 1.4 [84].

**Tabla 1.4.** Fuentes de obtención de energía en el sedimento [84].

<b>Fuente (proceso)/organismo</b>	<b>Aceptor de electrones</b>	<b>Degradación (proceso)/ Organismo</b>
Fotosíntesis oxigénica/ Cianobacterias y algas	Oxígeno	Oxidación de carbón orgánico/ Heterótrofos aerobios Oxidación inorgánica (H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, Fe <sup>++</sup> )/Quimiolitótrofos aerobios
Oxidación de amonio/ Bacterias nitrificadoras	Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Oxidación de carbón orgánico/ Denitrificadores inorgánicos (H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, Fe <sup>++</sup> )



		Oxidación/ Quimiolitotrofos anaerobio
Amonificación/Bacterias degradantes de proteínas	Amonio ( $\text{NH}_4^+$ )	Oxidación aerobia/ Nitrificantes
Reducción de manganeso/ Reductores de manganeso	Manganeso ( $\text{Mn}^{++}$ )	Oxidación de manganeso/ Oxidantes de manganeso
Reducción de Hierro/ Reductoras de Fe	Hierro ( $\text{Fe}^{++}$ )	Oxidación de Hierro/ Oxidantes de Fe aerobio y Fe ( $\text{NO}_3^+$ ) anaerobio; oxidación de Fe fotosintético
Oxidación de Sulfuro( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{S}^0$ , $\text{S}_2\text{O}_3^-$ )/ Oxidación aerobia de S	Sulfato ( $\text{SO}_4^-$ )	Reducción de sulfato heterotrófico/ Bacterias reductoras de sulfato
Reducción de Sulfuro ( $\text{S}^0$ , $\text{S}_2\text{O}_3^-$ , $\text{SO}_4^-$ )/Sulfato, sulfuro y reductores de tiosulfuro	Sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ )	Oxidación aerobia de sulfuro/ Oxidantes aerobios de sulfuro Oxidación anaerobia de sulfuro/ Oxidantes anaerobios de sulfuro Oxidación de sulfuro fotosintético/ Bacterias fotosintéticas de sulfuro
Metanogénesis/ Metanógenos	Metano ( $\text{CH}_4$ )	Oxidación aerobia de metano/ Metanótrofos Oxidación anaerobia de metano/ Consorcio no conocido
Fermentación/Bacterias fermentativas Reducción protónica/ Bacterias sintróficas	Hidrógeno ( $\text{H}_2$ )	Oxidación aerobia H/ Quimiolitótrofos de hidrógeno

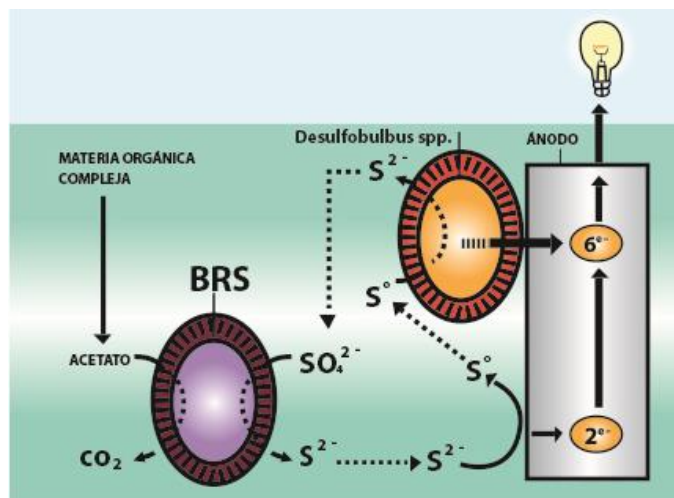
		Oxidación anaerobia H/ Muchas bacterias Metanogénesis/ Metanógenos Acetogénesis/ Acetógenos
Fermentación/ Bacterias fermentativas		Autótrofos/ Quimioautótrofos o fotoautótrofos
Respiración/ Variación de bacterias	Dióxido de carbón (CO <sub>2</sub> )	Metanogénesis/ Metanógenos Acetogénesis/ Acetógenos

Las bacterias son las más abundantes en el sedimento teniendo una concentración entre  $10^7$  y  $10^8$  de células por gramo, donde la población total de microorganismos es de  $10^{10}$  células por gramo. En suelos saturados con oxígeno, las bacterias aerobias obviamente superan en número a las anaerobias; y las poblaciones anaerobias aumentan conforme a la profundidad del suelo [78].

Los microorganismos rompen y generan moléculas, requiriendo estas reacciones diferentes cantidades de energía, dependiendo de su metabolismo. La energía es utilizada por los microorganismos para mantener su estructura, crecer y reproducirse, algunos autores sugieren la presencia de algún microorganismo con respecto a su potencial redox [85].

Una elevada salinidad previene las caídas óhmicas en las celdas, considerando que la tolerancia de los microorganismos típicamente aplicados en CCM trabajan en salinidades no mayores a 100 mM. En algunas ocasiones autores como Rousseau *et al.* (2013) incrementaron la densidad de potencia de  $720 \text{ mW/m}^2$  a  $1,330 \text{ mW/m}^2$  con incrementos en las concentraciones de NaCl de 100 mM a 403 mM, respectivamente, sin embargo, una disminución de potencia de hasta 50% se presentó cuando la concentración se elevó a 690 mM de NaCl [86]. Karthikeyan *et al.* (2016) evaluaron anolitos con agua de mar (20 g/L de NaCl) y observaron que la conductividad, ayudó a la formación de la biopelícula en un periodo de tiempo corto, obteniendo una densidad de potencia de  $41 \text{ W/m}^3$  y una densidad de corriente de  $109 \text{ A/m}^3$  [87].

La reducción del sulfato es característica en los sedimentos marinos, mientras que la reducción de tiosulfato y sulfuro son menos cuantificados. Con la excepción de la reducción de sulfato en aguas hidrotermales debido a las altas temperaturas presentes, el sulfato es estable al momento de ser reducido biológicamente. Debajo de esta zona, la especie más reducida es el sulfito, el cual es atribuido a la acción de reducción de sulfato por las bacterias. La importancia de otros intermediarios de sulfuro como tiosulfato o elementos de azufre, no está completamente definida debido a la complejidad del ciclo biogeoquímico como se observa en la Figura 1.7 [84].



**Figura 1.7.** Ciclo de las Bacterias reductoras de sulfato (BRS) [84].

Los organismos que oxidan litotróficamente los compuestos con azufre son usualmente especializados. La mayoría son autótrofos utilizando compuestos de azufre como fuente de energía y  $\text{CO}_2$  como fuente de carbono. Los óxidos de azufre consumen como sustrato al sulfuro de hidrógeno, además de oxidar elementos como el azufre y tiosulfato. Los compuestos de azufre se encuentran a menudo en las interfaces de aguas anóxicas, mezclándose con aguas óxicas; en tales fronteras los oxidantes de azufre se posicionan entre las dos condiciones y aprovechan los gradientes naturales, resultando en la obtención de energía en forma abundante [84].

La sulfonización es un proceso de formación del suelo mediante el cual se oxidan materiales portadores de sulfuro, los minerales son cubiertos por el ácido sulfúrico producido y los minerales de sulfato son formados por la disolución de productos. Los sulfatos ferrosos son

formados primero y después oxidados rápidamente a sulfatos férricos, para terminar totalmente hidrolizados y óxidos de Fe. La formación de minerales depende del pH y la actividad de la solución de sulfato en la cual la reacción ocurre [88]. Los óxidos de azufre se encuentran a pH bajos (acidófilos) y pH neutros, las bacterias utilizan el sulfuro como fuente de obtención de energía, convirtiendo el sulfuro a ácido sulfúrico creando un ambiente de pH 4 o menos *Thiobacillus* y complejos de bacterias como *Beggiatoa*, *Thioplaca*, *Thiothrix*, entre otras; son bacterias abundantes en sedimentos marinos y de aguas dulces, las cuales pueden generar y vivir en pH neutral [84]. Fossing *et al.* (1995) reportaron que *Thiothrix* contiene células en las cuales el nitrato es almacenado para su posterior utilización. Dichos microorganismos podrían utilizarse para acumular nitrato en ambientes óxicos, para posteriormente migrar a una profundidad de 10 cm, donde podrían usar el nitrato como aceptor de electrones para oxidar el sulfuro bajo condiciones aerobias [89].

#### **1.2.5. Aplicaciones de CCMB**

Reimers *et al.* fueron los precursores en la utilización de las CCMB, obteniendo 10 mW/m<sup>2</sup> en la CCMB con electrodos fibra de carbón con una separación entre los electrodos de 1-20 cm, con 5-6 % de MO en el sedimento y carbón orgánico de 3-3.5% [32]. Dumas *et al.* (2008) y Lenin Babu *et al.* (2012) coinciden en que los sedimentos poseen actividad microbiana en la superficie anóxica del sedimento; estos microorganismos se caracterizan por donar sus electrones sin requerir la incorporación de proteínas (enzimas) mediadoras, generando hasta 20 mW/m<sup>2</sup> en agua salina utilizando electrodos anódicos de aluminio y grafito [39, 90].

Con el fin de analizar cuál es el efecto de las propiedades de la MO durante la generación de electricidad, Hong *et al.* (2010) [91] estudiaron el efecto de la reacción del ánodo a escala laboratorio en sedimentos de agua dulce, encontrando que el proceso de humificación es mayormente estimulado bajo circuito cerrado (resistencia), en este estudio utilizaron electrodos anódicos de fieltro de grafito (675 cm<sup>2</sup>). Este mecanismo permitió generar una densidad de corriente de 20.2 mA/m<sup>2</sup> con una elevada fracción de ácidos húmicos (el valor E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> es la unidad de medida para los AH y AF en la longitud de onda 445 y 665 y cuando este es menor a 4 significa que hay más estructuras aromáticas) (1.7% de carbón orgánico), una elevada polidispersidad de ácidos húmicos (8.26-9.44 ρ), índice de humificación y

aromaticidad (indicado por el análisis ultravioleta reportado entre 7.9 y 12.09), y menos grupos funcionales oxidados (indicados en el análisis de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier-FTIR) [91].

Jeffrey and Morris *et al.* (2012) [92], se enfocaron en estudiar la biodegradación de sedimentos contaminados por hidrocarburos analizando sedimentos del pacífico de Estados Unidos, observando que las CCMB removieron 24% de hidrocarburo (inicial: 15,958 mg de hidrocarburo/kg de sedimento, final: 12,066 mg de hidrocarburo/kg de sedimento después de 66 días) obteniendo una densidad de potencia de 2,162 mW/m<sup>3</sup>, con carbón orgánico total de 18.590 mg de carbón/kg de sedimento, utilizando electrodos de papel carbón y tela carbón con Pt (0.35 mg Pt/cm<sup>2</sup>).

Thomas *et al.* (2013) [93], utilizaron CCMB con el objetivo de desarrollar un sistema de manejo de potencia para monitorear un sistema inalámbrico de telecomunicaciones a escala laboratorio. Ellos utilizaron electrodos de fieltro de carbón como cátodos debido a que es altamente microporoso y un ánodo de gránulos de carbón como soporte de los microorganismos, reportando un máximo de densidad de potencia y corriente de 312.5 mW/m<sup>2</sup> y 825 mA/m<sup>2</sup> respectivamente.

Otros estudios se han centrado en encontrar cual es el sitio correcto de profundidad del ánodo, para mejorar el rendimiento. An *et al.* (2013) [64], evaluaron 5 diferentes distancias entre 2-10 cm, encontrando que mientras más profundo (10 cm), es mejor la obtención de energía en la CCMB en sedimentos marinos atribuido a las bacterias anodófilas, teniendo como máxima densidad de corriente 14.5 mA/m<sup>2</sup> y máxima densidad de potencia de 3.15 mW/m<sup>2</sup> utilizando electrodos de platos de grafito con un contenido de MO de 7.2%.

En el trabajo realizado por Rousseau *et al.* (2015) [86], evaluaron el potencial de generación de energía con respecto a la variación de la salinidad (517,776 y 1034 mM), realizando modificaciones al electrolito, generando un máximo de densidad de corriente de 85 A/m<sup>2</sup> al colocar 517 mM con una eficiencia Coulómbica de 23.7% [86].

Ewing *et al.* (2014) [94], evaluaron dos configuraciones diferentes, la primera con un ánodo y un cátodo (área de los electrodos de 0.36 m<sup>2</sup> para ambos electrodos) y la segunda con una configuración de 4 ánodos y 4 cátodos formando un stack con un área de 0.09 m<sup>2</sup> para ánodos y cátodos, el material del electrodo catódico y anódico fue fieltro de grafito,

obteniendo el mejor resultado en el ensamble de menor área con mayor número de electrodos generando 4,300 mW/m<sup>2</sup> como máximo de densidad de potencia en conjunto.

### **1.3. Distancia entre electrodos y profundidad del ánodo en el sedimento**

Uno de los primeros estudios en los cuales observaron que la distancia entre los electrodos afecta el rendimiento de la CCM fue el trabajo de Ghangrekar and Shinde *et al.* (2007) usando 3 barras de grafito de forma horizontal para ambos electrodos, teniendo distancias de 20, 24 y 28 cm, generando el máxima densidad de potencia de 10.13 mW/m<sup>2</sup> a 20 cm de separación [95]. Hong *et al.* (2009) encontraron que la densidad de corriente depende del espacio entre los electrodos en la CCMB variando la distancia del cátodo; obteniendo 11.5, 7.64, 2.51 y 2.11 mA/m<sup>2</sup>, correspondiente a 12, 20, 80 y 100 cm, respectivamente, encontrando que la densidad de potencia aumentó cuando disminuyó el espacio entre electrodos de 0.37 a 1.01 mW/m<sup>2</sup> [2, 96].

Se han estudiado diferentes profundidades del ánodo en el sedimento, Karra *et al.* (2013) evaluaron CCMB con ánodos situados a una profundidad de 10 cm en el sedimento debido a los microorganismos y los nutrientes presentes en el sedimento, proponiendo que esta distancia es debida al gradiente existente en el sedimento [69]. El cátodo que es comúnmente expuesto al oxígeno en la interface agua/aire, disminuyendo la concentración de oxígeno con respecto a la profundidad en la que se sitúe el mismo [93].

Algunos autores como Reimers *et al.* (2001) y Tender *et al.* (2008) observaron que el oxígeno en el cátodo es limitado por situar el electrodo a una distancia entre 10 cm y 100 cm de separación respecto a la superficie del sedimento y sumergidos en el agua, generando como máxima densidad de potencia de 10 y 34 mW/m<sup>2</sup> respectivamente [15, 32]. Autores como Cheng *et al.* (2006) propusieron usar cátodos aireados para mejorar la reacción de reducción generando 766 mW/m<sup>2</sup> al colocar cuatro capas de PTFE, amortiguando las pérdidas por la separación entre electrodos [17]

An *et al.* (2013) propusieron mejorar el potencial de trabajo enterrando un electrodo de grafito a diferentes profundidades y confirmando que este incrementa con la profundidad en la que se sitúa el electrodo debido a la presencia de especies anodófilas y electrófilas, obteniendo un máximo de 14.5 mW/m<sup>2</sup> a una profundidad de 10 cm, lo cual es 2.2 veces mayor que el electrodo que se encuentra a 2 cm de profundidad [64, 97].

Erable *et al.* (2013) evaluó la distancia entre electrodos de 10 cm hasta 100 m de separación con respecto a la superficie del sedimento, observando que a los 10 cm de profundidad del ánodo y el cátodo a 10 cm de la superficie del sedimento, se obtuvieron los mayores potenciales debido a las especies presentes, llegando a 0.2 V de potencial, teniendo una densidad de potencia de 31.8 mW/m<sup>2</sup> con platos de acero inoxidable en ambos electrodos con biocátodos aireados [36].

#### **1.4. Escalamiento de Stack de CCMB y circuitos para almacenamiento de energía**

Las limitantes de generación de energía de las CCMB pueden ser mejoradas al colocar un conjunto o stack de CCMB conectado en serie o paralelo, para amplificar bien sea el voltaje o la corriente final, mejorando la remoción de MO y obteniendo mayor energía la cual puede ser almacenada en un circuito para dispositivos de baja potencia [15, 98, 99].

En los sistemas bioelectroquímicos, el voltaje generado no excede los 0.8 V, al colocar un stack de CCMB y conectarlos a un capacitor este voltaje puede aumentar y ser utilizado [100].

Los primeros dispositivos electrónicos diseñados para almacenamiento de energía, están basados en compuestos pasivos que tienen la función de recircular electrones, como una resistencia que disipa la potencia como calor. Sin embargo para aprovechar esta energía es necesario almacenarla en capacitores y amplificarla usando combinaciones de conexión serie y paralelo, así como convertidores para obtener un voltaje que pueda ser útil para aplicaciones reales [101].

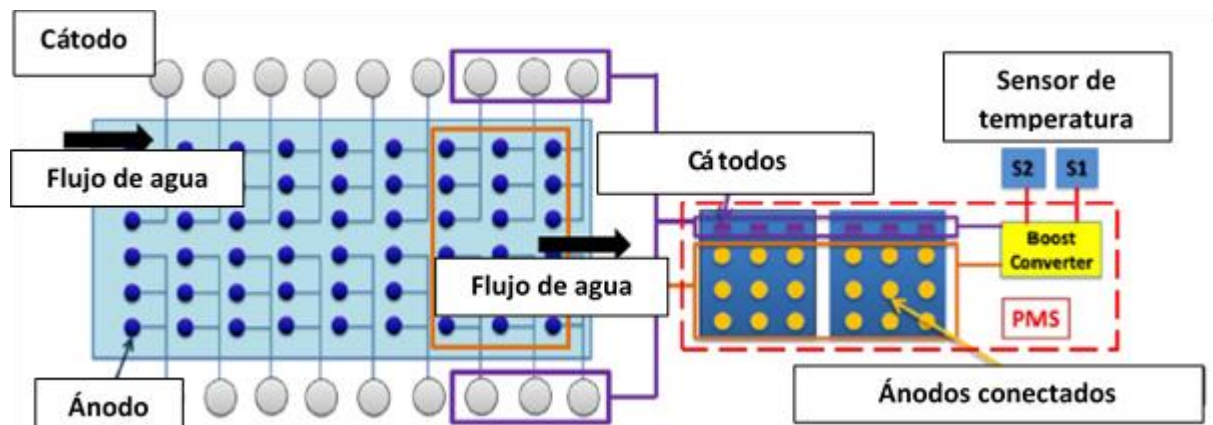
Algunos autores como Tender *et al.* (2008) utilizaron un stack de CCMB para alimentar boyas meteorológicas (18 mW de consumo) que monitoreaban las condiciones marinas, generando entre 24 y 36 mW. Estos resultados son el primer ejemplo del uso de un stack de CCMB como fuente de energía renovable por largo período de tiempo a escala real.

Sharif *et al.* (2012) conectaron 9 CCMB en serie a escala laboratorio (sin compartir electrolito), con el fin de obtener pequeños dispositivos que generaran energía para ser empleada en zonas rurales, utilizando electrodos de cepillos de carbón como ánodos y cátodos, alcanzando un voltaje de 3.9 V y una corriente de 4.7 mA, usando esta energía para encender un LED y una calculadora científica, con un tiempo de evaluación de 40 días [102].

Thomas *et al.* (2013) realizaron una configuración, instalando en cada celda un amplificador (Booster) para elevar el voltaje, permitiendo que la CCMB llegue a la corriente requerida de 20 mA, donde el consumo de energía del equipo fue de 240  $\mu$ A [93].

En el estudio realizado por Ewing *et al.* (2014) [94], evaluaron el funcionamiento de dos configuraciones, la conexión para la obtención de energía estuvo conformada por un sistema de manejo de control, incorporado por un capacitor, un convertidor y de ahí enviado a un capacitor que servía como almacén de energía para luego ser enviada a dos sensores de temperatura, teniendo un 59 % de eficiencia en el circuito del sistema de manejo de potencia con 2mA de corriente de salida.

Liu *et al.* (2015) propusieron usar una configuración en la cual las CCMS generan 550 mW/m<sup>2</sup> utilizando un stack a escala laboratorio, la configuración permitió alcanzar 0.6 V requeridos para ser llevados a un amplificador (Boost) y ser utilizado [16], proponiendo un sistema de manejo de control conectando cada 3 cátodos con un voltaje de entrada por celda de 0.2 V, el sistema de manejo de potencia está constituido por un capacitor y un convertidor, enviando la energía obtenida a dos sensores de temperatura (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Configuración de las CCMB. PMS (sistema de manejo de potencia), S1 (Sensor 1), S2 (Sensor 2) [16].

Abazarian *et al.* (2016) conectaron en serie un sistema de 4 CCMB con electrodos de fieltro de carbón (conectadas cada una de las CCMB a una resistencia de 1,000  $\Omega$ ), mejorando la operación del sistema; indicando que diferentes CCMB afecta la generación de



energproponiendo explorar el comportamiento de diferentes configuraciones de conexión de un stack en serie y paralelo, obteniendo que al conectar más de 3 CCMB en serie se disminuyó la generación de potencia de 18 mW/m<sup>2</sup> a 16 mW/m<sup>2</sup> en los primeros 15 días de operación, indicando que la generación de energía depende de la actividad de los microorganismos y características de la MO en el sedimento, obteniendo un mayor rendimiento de las CCMB al conectarse de forma individual que conectadas en serie [99].

Li *et al.* (2017) evaluaron un stack de CCMB a escala laboratorio con el fin de remover hidrocarburos poliaromáticos y generar energía eléctrica, con una estructura anódica 3D de carbón a una profundidad de 5 cm en sedimento marino y cátodos aireados de carbón activado sobre malla de acero inoxidable situados sobre el ánodo, cerrando el circuito con una resistencia de 10  $\Omega$  obteniendo un máximo de densidad de potencia de 63 mW/m<sup>2</sup> [103].

Arias *et al.* (2017) realizaron un stack de CCMB a escala real para monitoreo de tráfico de barcos en la salida de Ford Island, Hawaii y la entrada al canal de Pearl Harbor, conectando 7 ánodos en serie por cada cátodo y teniendo el stack 6 cátodos flotantes de tela de carbón de 1 m, alcanzando un voltaje de 2.5V, conectándose a un Booster de voltaje para alcanzar el requerimiento de una batería de 12 V; obteniendo una máxima potencia por celda de 0.3 W [104].

Ghazi Azari *et al.* (2017) propusieron realizar un stack teniendo una separación entre electrodos de 2 cm, con cátodos acuosos de fieltro de carbón probando conexiones en paralelo y en serie, observando que se obtiene menos potencia (0.25 mW) que al conectarse en paralelo (0.31 mW) [22].

Hsu *et al.* (2017) evaluaron un almacenamiento continuo y uno intermitente de energía generada por CCMB, observando que un almacenamiento intermitente de energía da altos valores de 0.81 mW, y un almacenamiento continuo da 0.73 mW con un procesode cargaás lento, pero en ambos sistemas se llega a obtener un máximo de densidad de potencia de 16 mW/m<sup>2</sup> al estabilizarse. Sin embargo si son sistemas en donde se requiere energía en periodos cortos de tiempo, recomiendan utilizar sistemas de almacenamiento intermitente de energía [105].

Mohamed *et al.* (2017) evaluaron a escala real un stack de CCMB para la alimentación de capacitores de 5 F, obteniendo un almacenamiento de 10.28  $\mu\text{W}$  cada 3.08 hrs [19].

En la tesis realizada por Minka *et al.* (2017) desarrollaron un pequeño sistema a escala real para oxidar los contaminantes (combustibles fósiles) de un sedimento de agua dulce por 80 días, instalando 4 CCMB con variación en las profundidades del biocátodo de tela de carbón (a 5 cm y 750 cm bajo el agua, por duplicado) y a escala laboratorio evaluaron 5 CCMB para análisis de la comunidad microbiana, teniendo como materiales del ánodo platos de grafito y biocátodos de tela de carbón; concluyendo que el crecimiento de la biopelícula en electrodos catódicos cercanos a la superficie, favorece a un mejor rendimiento de las CCMB escalables, alcanzando los cátodos a 5 cm una densidad de potencia máxima de  $9.51 \times 10^{-03} \text{ mW/m}^2$ , mayor a la densidad de potencia obtenida en cátodos a 750 cm de  $1.11 \times 10^{-02} \text{ mW/m}^2$  [106].

Prasad J. y Tripathi R.K. *et al.* (2018) realizaron un stack de 8 CCMB con ánodos de cobre y cátodos de zinc, conectándose en serie y con una conexión híbrida serie-paralelo; concluyendo que la conexión en serie puede alcanzar hasta 1.8 V que es requerido para LED y utilizarse como sistema de generación de energía para sistemas remotos.

Abbas *et al.* (2017) mencionan que para futuros estudios de escalamiento de sistemas de CCMB es importante enfocarse en el diseño, estabilidad, medio ambiente, sustentabilidad de los sistemas y la selección de los materiales de los electrodos; siendo este último uno de los factores clave para realizar un buen escalamiento ya que ellos afectan en la interacción del microorganismo-electrodo-contaminantes y determinan el costo y la estabilidad a largo plazo de los sistemas [107].

## **HIPÓTESIS**

El stack de CCMB con electrodos catódicos aireados de malla de acero inoxidable genera un mejoramiento en la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo, entregando mayor energía con un circuito de baja potencia, transformando las sustancias húmicas y removiendo la materia orgánica.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Diseñar, construir y evaluar fisicoquímica y electroquímicamente un stack de CCMB con cátodos aireados teniendo como sustrato sedimento proveniente de la Bahía de Campeche acoplado a un circuito de baja potencia.

### **Objetivos específicos**

Realizar el muestreo y preservar las muestras de sedimentos y agua de mar de la Bahía de Campeche.

Construir los cátodos aireados (Carbón activado-Carbón Vulcan con politetrafluoroetileno (PTFE) con colectores de acero inoxidable).

Diseñar y construir un stack o conjunto de CCMB con cátodos aireados a escala piloto.

Caracterizar fisicoquímicamente la distancia entre electrodos 5, 10, 50 y 100 cm y Profundidad del ánodo en el sedimento: 5 y 10 cm, en el stack de CCMB.

Caracterizar electroquímicamente la distancia entre electrodos 5, 10, 50 y 100 cm y Profundidad del ánodo en el sedimento: 5 y 10 cm, en el stack de CCMB.

## **CAPÍTULO 2**

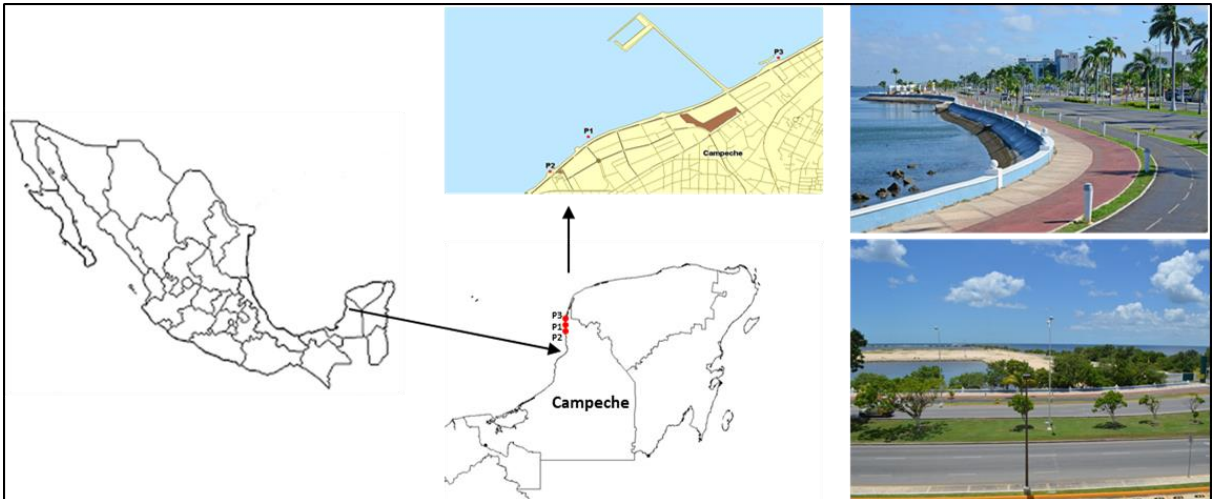
### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **2.1. Obtención de muestra**

Se eligió la bahía de San Francisco de Campeche debido a las características de contaminación previamente demostradas en los estudios realizados por la Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, SEMARNAT, Secretaría de Desarrollo urbano y medio ambiente (SEDUMA). Las colectas se realizaron en la zona costera del malecón de Campeche en temporadas de nortes (octubre-febrero) y lluvias (junio-septiembre), con el fin de estimar el comportamiento de la biota de estas temporadas en las CCMB a escala laboratorio a través del tiempo; los puntos de muestreo están señalados en la Figura 2.1 [3].

Los sedimentos fueron colectados con una draga Van Veen®; que al colisionar con el sedimento de mar se cierra automáticamente atrapando la muestra. Las muestras de sedimento y el agua de mar fueron recolectadas en recipientes de plástico correspondientes a cada uno de los puntos de muestreo transportándolas a la brevedad posible al laboratorio de energía renovable del CICY, donde fueron preservadas en un cuarto frío a 4°C [91].

En cada muestreo se midió al agua de mar el pH, oxígeno disuelto, temperatura (°C) y conductividad iónica con el equipo multiparámetros modelo 350 HACH®, de igual forma se midió el potencial redox del sedimento con el equipo HQ40d HACH® [108].



**Figura 2.1.** Localización de los puntos de muestreo del malecón de Campeche.

## 2.2. Construcción de CCMB

### 2.2.1. Evaluación de Distancias entre Electrodo y Profundidad de Sedimento

La estructura de la CCMB se realizó con material PVC (1/2") formando 4 columnas que soportan una plataforma horizontal del mismo material en la parte inferior de la estructura donde fue colocado el ánodo, con una distancia de 18 cm de columna a columna y en la plataforma horizontal superior se colocó el cátodo aireado como se muestra en la Figura 2.2 (h) [31, 36, 64, 68].

Se utilizó malla de acero inoxidable 316 [109, 110], con un diámetro de 7 cm al cual se le colocó carbón activado (CA) (Norit SX plus, Norit Americans Inc. USA) aplicando una carga óptima constante de  $0.143 \text{ kg/m}^2$  (100 mg por cada  $7 \text{ cm}^2$  de cátodo), 100 g de CA y 10 mg de Carbón Vulcan (CV) mezclándose en un vortex por 0.5 min. Al vial se le adicionó la solución aglutinante agregando  $12.6 \mu\text{L}$  de PTFE al 60% y  $233.3 \mu\text{L}$  de agua desionizada, seguido de una ultrasonificación por 5 min hasta formar una pasta, siendo esta colocada sobre la malla de acero inoxidable como se muestra en la figura 2.2 (b) [43].

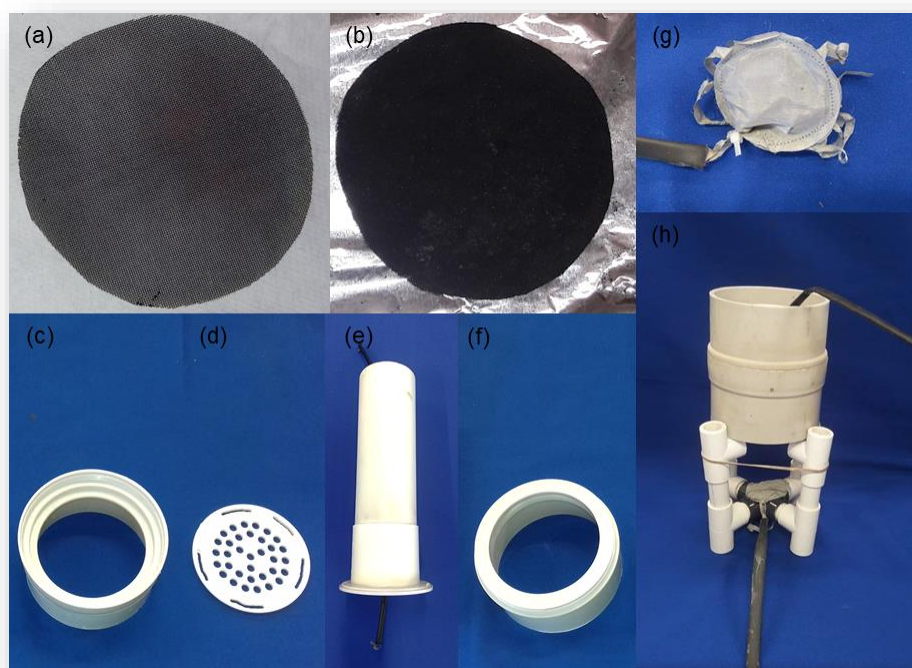
Para evaluar el potencial del CA-CV en la celda, se realizó una prueba de voltamperometría lineal con disco rotatorio a una velocidad de 2,500 rpm en una solución de buffer de fosfato 50 mM, a una velocidad de barrido de 20 mV/s y en un rango de entre 0.3 a -0.8 V con un electrodo de referencia de Calomel (SCE) y como contraelectrodo, una barra de grafito [43].

Se utilizó como difusor Nafion 115® del electrodo catódico aireado fue activado recibiendo inicialmente un baño con una solución de peróxido de hidrógeno al 3% a  $100^\circ\text{C}$  por 1 hora,

posteriormente se lavó con agua desionizada a 100°C por 15 min, después se sumergió en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M a 100°C por 1 hora y por último se realizó un lavado con agua desionizada a 100°C por 1 hora.

El soporte del electrodo catódico fue construido con PVC como se muestra en la figura 2.2 siendo (c) la base, sobre ella se colocó (d) y sobre la misma se colocó el electrodo, posteriormente se presionó el electrodo con el disco (e) y se cerró la estructura con el cople (f).

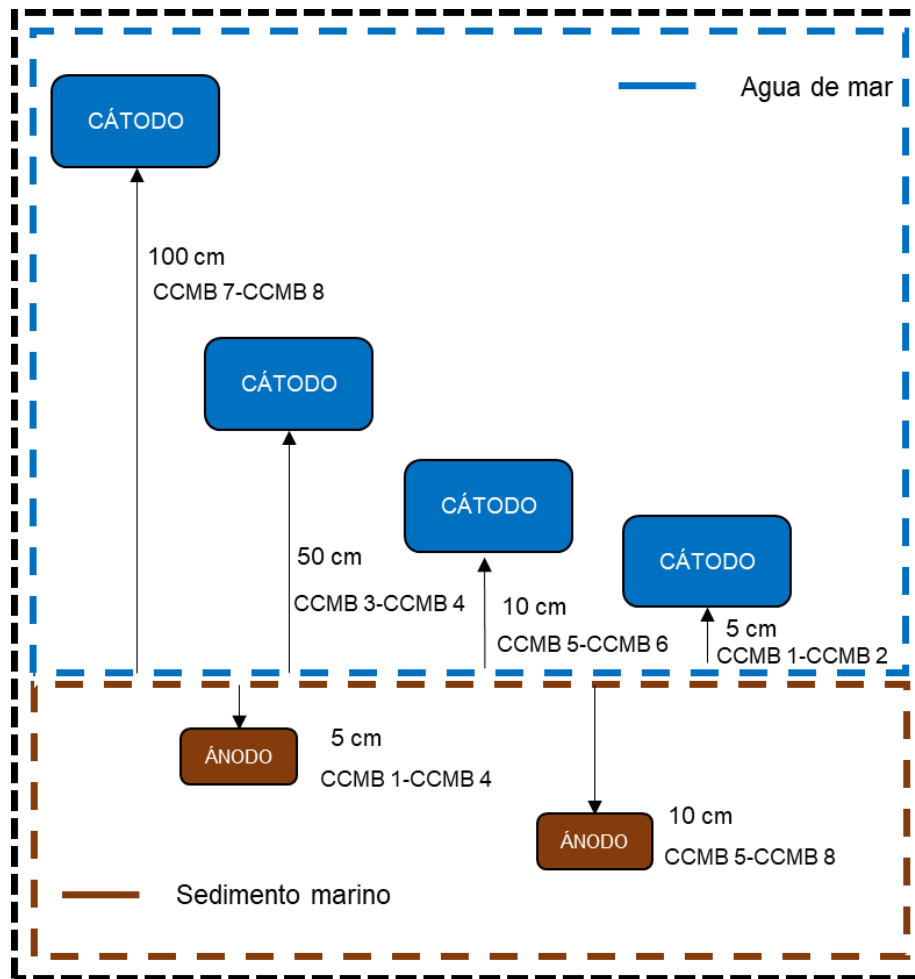
El electrodo anódico se construyó con una malla de acero inoxidable (400 x 400) y carbón granular activado internamente con un diámetro de 5 cm como se observa en la Figura 2.2 (g), ambos electrodos conectados con cables de acero inoxidable soportados por una estructura de PVC como se muestra en la figura 2.2 (h).



**Figura 2.2.** (a) MAI con electrodeposición o MAI 316 (b) MAI con CA-CV (c) base para la estructura de soporte (d) base en la cual el electrodo se sitúa (e) disco que sirve para

prensar el electrodo (f) cople con el que se sella el electrodo (g) electrodo anódico (h) estructura de CCMB.

Las distancias a las cuales se colocaron los electrodos catódicos aireados desde la superficie del sedimento fueron 5, 10, 50 y 100 cm teniendo un total de 16 CCMB como se muestra la configuración en la Figura 2.3 [15, 32, 36, 93, 111, 112]. Mientras que para las profundidades evaluadas en el sedimento fueron de 5 y 10 cm [15, 32, 64, 93, 112].



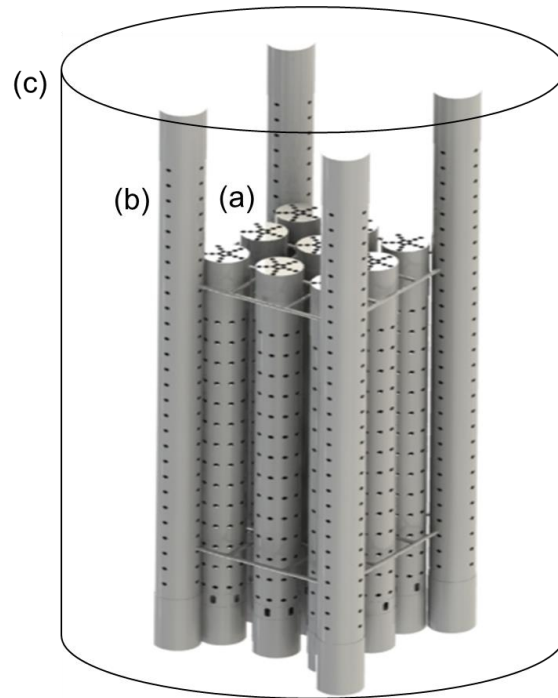
**Figura 2.3.** Diagrama de evaluación de distancias entre electrodos y profundidades en el sedimento.

### 2.2.2. Evaluación del desempeño de un stack de CCMB

Basados en los resultados obtenidos de las distancias entre electrodos y profundidad del sedimento, se eligieron los mejores resultados para llevar a cabo la evaluación de un stack de CCMB.



Se construyeron 9 estructuras de combustible con un tubo de PVC de 4" de 1 m de altura, con perforaciones de 1/2" alrededor del tubo para dejar fluir el electrolito, colocando en la parte superior la estructura del cátodo como se describió en la figura 2.2, y en la parte inferior un cople de 4" con un filtro como soporte del electrodo anódico, como se muestra en la figura 2.4 (a). El stack conformado por 9 CCMB en una proporción de 3x3 por medio de una guía de PVC 1/2" inferior y superior como se muestra en la Figura 2.4 (b); colocándose la estructura completa dentro de un recipiente de 1,100 L como muestra la figura 2.4 (c).



**Figura 2.4.** Diseño de un stack de CCMB (a) Stack de CCMB (b) Soporte horizontal de las CCMB (c) Recipiente de almacenamiento de las CCMB.

### 2.3. Circuito para almacenamiento de energía

El circuito que se empleó en esta experimentación fue diseñado previamente en el Centro de investigación científica de Yucatán (CICY) a través del proyecto FINNOVA; y está constituido por cuatro componentes (Figura 2.5) los cuales son: capacitores de almacenamiento (16 V y 4,700  $\mu$ F), interruptores analógicos modelo NX3L2467 (MOSFET funcionando como transistor, debido a que un relevador tiene una parte mecánica como bobina que consume energía y el transistor es una masa sólida de material semiconductor), circuito oscilador o circuito generador de pulsos (el cual funciona como un generador de señal que da la orden que se almacene la energía de los capacitores al momento que se

apaga el circuito oscilador o que se encienda la señal cuando se ponen en serie los capacitores) y por último la batería de almacenamiento (o capacitor) el cual es la energía que consume el circuito. Este circuito estará conectado a un LED que permitirá ver el consumo de energía.



**Figura 2.5.** Tarjeta HESYS propiedad de CICY (Patente PCT-IB2015-059184).

## **2.4. Evaluación Físicoquímica del sedimento**

Se realizaron mediciones de potencial redox y análisis de contenido de materia orgánica con pruebas de sólidos volátiles (SV) según el Standard Methods [113] a cada una de las CCMB en la evaluación de distancias entre electrodos y profundidad de sedimento, y en el stack. Se realizó la extracción de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos para análisis de comportamiento de compuestos aromáticos y alifáticos según el protocolo de Kononova *et al.* (1966) [114] al sedimento inicial y a la mezcla del sedimento final de las CCMB en la evaluación a distancias entre electrodos y profundidad de sedimento y al sedimento del stack, realizando el análisis  $E_4/E_6$  en las absorbancias 465 y 665 nm, para la identificación de los AH y AF del sedimento [115] y finalmente análisis de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes en el sedimento y su variación a través del tiempo en todas las CCMB a escala laboratorio y escala real [91].

### **2.4.1. Extracción de AH y AF para análisis de compuestos aromáticos y alifáticos**

Las muestras se trataron con una solución 0.25 M de NaOH (40 g de muestra y 800 mL de solución extractante) se colocaron a una agitación constante bajo una atmósfera de nitrógeno en vasos de precipitado de 1,000 mL por 12 horas en una cámara de extracción.

Después se centrifugaron por 15 minutos a 3,000 rpm, el sobrenadante se removió y ajustó a pH 2 con HCl concentrado. Los precipitados formados a pH 2, convencionalmente conocidos como ácidos húmicos (AH), se dejaron coagular por 24 horas a 4°C y luego se separaron de los ácidos fúlvicos por centrifugación a 3,000 rpm. Posteriormente los AH se lavaron dos veces con una solución 0.1 M HCl y una vez con agua desionizada; los ácidos húmicos que quedaron se lavaron con 0.5% de HCl-HF (5 mL HCl y 5 mL HF por litro) solución por 36 horas. La suspensión se centrifugó por 15 minutos a 3,000 rpm, y el sólido se lavó dos veces con HCl 0.1M y una vez con agua desionizada y finalmente se almacenó en el cuarto frío (ácidos húmicos purificados). Una extracción se hizo para cada muestra [115].

### **UV-Visible**

Para la obtención de las relaciones ópticas E4/E6, en la absorbancia a 465 nm y 665 nm, utilizada para análisis del grado de condensación de cadenas de carbón aromático, contenido de carbón y peso molecular de sustancias húmicas (Chen *et al.* 1977) se medió usando un espectrofotómetro uv-vis [91]. Para el análisis ambas muestras de AH y AF se ajustarán a pH 8.2 con solución de NaHCO<sub>3</sub> [116, 117].

### **Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

El FTIR se utilizó para identificar grupos funcionales que absorben radiación en el sector IR, es una herramienta útil para comprender la naturaleza, reactividad y arreglo estructural de la misma. Permite detectar la presencia de proteínas y carbohidratos o de impurezas inorgánicas, es una técnica altamente efectiva pero su información es cualitativa [116]. El análisis se realizó en un equipo Infrarrojo Thermo Scientific NICOLET 8700 con un detector de reflectancia atenuada (ATR), con una ventana de Selenuro de Zinc (ZnSe) de 4,000 a 400 cm<sup>-1</sup> con 100 barridos con compensación de agua y CO<sub>2</sub>, se liofilizaron 50 mL de la muestra de ácidos fúlvicos en frascos de vidrio y 500 mg de ácido húmico para poder ser leídas las muestras [118, 119].

### **2.5. Evaluación fisicoquímica del agua**

Se realizaron análisis al contenido de materia orgánica en el agua con pruebas de demanda química de oxígeno (DQO) [113]; al inicio y al final de cada montaje [108].

### **2.5.1. Determinación de DQO**

La DQO es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en el agua, tanto orgánicos como inorgánicos, por medio de la acción de agentes fuertemente oxidantes como el  $K_2CrO_7$  (dicromato de potasio) en medio ácido ( $H_2SO_4$ ). La DQO se expresa en partes por millón de oxígeno:  $mg\ O_2/L$ . Para calcular la DQO de acuerdo al método estandarizado DR-890/8000 del Colorímetro Hach, este método puede tener interferencias por cloruros, debido a esto se adicionó al vial de DQO 0.5 g de sulfato de mercurio debido a la elevada cantidad de cloruros en la muestra de agua de mar, una vez puesto el reactivo se procedió a agitarse el vial vigorosamente, posterior a ello se tomaron 200  $\mu L$  de muestra de agua de mar con una micropipeta, esta toma se colocó en un reactivo de DQO de alta concentración conteniendo el agente oxidante  $K_2CrO_7$  en medio ácido ( $H_2SO_4$ ). Los tubos se colocaron en un termoreactor para digestión de DQO marca HACH DRB-200 durante 2 horas a una temperatura de  $150^\circ C$ . Finalmente, se realizaron las respectivas lecturas de DQO expresadas en  $mg/L$ , empleando un colorímetro DR/890 [108].

### **2.6. Evaluación electroquímica**

Se realizaron curvas de polarización y pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica a las CCMB conectando como electrodo de trabajo el electrodo anódico y como contraelectrodo-electrodo de referencia al cátodo, para observar el máximo de densidad de corriente y potencia a través del tiempo y obtener la resistencia interna del sistema respectivamente, usando la misma configuración en la conexión en el potenciostato [26]. Estas pruebas se realizaron a CCMB escala laboratorio y escala real.

#### **2.6.1 Curvas de polarización**

Las curvas de polarización de cada celda se realizaron obteniendo el potencial a circuito abierto como potencial negativo  $E_0$  y  $E_1$  con el mismo potencial en positivo, colocando como electrodo de trabajo el electrodo anódico y como contraelectrodo-electrodo de referencia el cátodo, el barrido que se utilizará para las curvas fue  $1\ mV/s$ , a mayor voltaje de barrido la literatura sugiere daños irreversibles en la biopelícula Logan *et al.* (2006) [45].

#### **2.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica**

Se evaluó por medio de la técnica de Espectroscopía de impedancia con un potencial de inicio  $E_0$ , obtenido a través del potencial a circuito abierto medido con el multímetro, la

frecuencia que se utilizó en la evaluación semanal del sistema siendo de 500 kHz a 5 mHz con una velocidad de barrido de 10mV, con el propósito de evaluar la resistencia interna de la celda [120], se utilizó como electrodo de trabajo al ánodo y como contraelectrodo-electrodo de referencia el cátodo obteniendo la resistencia interna de la CCMB completa [35], representada en un gráfico de Nyquist, donde el valor es identificado con el corte del eje "X" en la parte final del semicírculo [45].

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Evaluación de Distancias entre electrodos y Profundidad de Sedimento

#### 3.1.1. Determinación de Materia orgánica en nortes (octubre-febrero) y lluvias (junio-septiembre)

En este estudio se obtuvo en la temporada de nortes un porcentaje de MO de 5 % y en temporada de lluvias de 13%, con un promedio de MO de  $9 \pm 4.61\%$ , mayor al reportado por Chio y Kile *et al.* (2000), Rezaei *et al.* (2007) y An *et al.* (2015) del 0.4-2% máximo en sitios sin contaminación, esto atribuido a la actividad antropogénica, por la desembocadura de aguas negras de la ciudad de Campeche directamente a la bahía, afectando así la actividad turística, económica y ecológica del ambiente, por lo que la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y la comisión para la protección contra riesgos sanitarios (Copriscam), señalan que la falta de planta de tratamientos de aguas residuales hacen que se eleven estos niveles de contaminación a la bahía [72, 121, 122].

El bajo contenido de MO podría ser una limitante en la transferencia de masa en una CCMB, disminuyendo la densidad de corriente y potencia generadas [121]. Debido al nivel de importancia que posee el contenido de MO para un mejor funcionamiento de las CCMB algunos grupos de investigación como los de Lowy y Tender *et al.* (2008) trataron los electrodos anódicos con antraquinona 1,6 ácido disulfónico para mejorar la reacción redox de los sulfuros y sulfatos, así como Rezaei *et al.* (2007) agregaron quitina en el sustrato para compensar la baja cantidad de MO, la actividad microbiana en los sedimentos a menudo se ve limitada por la falta de sustratos orgánicos [122].

Algunos sistemas como el de Morris *et al.* (2012) reportan que a través de las CCMB lograron remover un porcentaje de hidrocarburos totales del petróleo de hasta 24% evaluando el sistema durante 66 días generando una máxima densidad de potencia de 37 mW/m<sup>2</sup>, menor a lo removido y generado en este estudio en 30 días de evaluación [92]. El grupo de investigación de Xia *et al.* (2015) estudiaron la operación de CCMB en sedimentos contaminados y analizaron la degradación química, encontrando que las celdas estimulan la degradación de químicos orgánicos de alta polaridad, observando que los compuestos con mayor número de carbonos de C11 a C49 removieron hasta 48% de hidrocarburos contenidos en las sustancias húmicas de la MO, generando una máxima densidad de potencia de 4.32 mW/m<sup>2</sup> [73]. Sherafatmand *et al.* (2015) utilizaron CCMB para

bioremediación de hidrocarburos policíclicos aromáticos, el resultado consistió en una baja generación de potencia máxima de  $6.02 \text{ mW/m}^2$ , dándole mayor importancia al porcentaje de contaminantes removidos de hasta 76.9% de naftaleno, observando en este estudio que el hardware del sistema favoreció a una buena remoción de materia orgánica y una densidad de potencia mayor a lo obtenido en otros estudios [123].

Así mismo en este estudio fue degradado entre 51-54% de MO, observando que se obtuvo mayor remoción de MO en las CCMB con ánodos a 5 cm de profundidad, sin embargo no existe una diferencia significativa en el porcentaje de remoción con el electrodo anódico a 10 cm de profundidad ya que esta obtuvo una remoción máxima de 52.89%, por lo cual se concluye que en ambas profundidades se remueve gran cantidad de MO como se observa en la Tabla 3.1. Este porcentaje elevado (51-54%) sugiere la presencia de donadores o aceptores de electrones de metanol, sales férricas, nitratos y sulfatos, los cuales aumentan la eficiencia en la remoción [1, 124, 125]. En un estudio anteriormente realizado se evaluaron sedimentos de Yucatán en la zona del puerto de abrigo de Yucalpetén (zona de carga y descarga de barcos) con una MO de 6.74 a 13.13% colocando el ánodo a 5 cm de profundidad, removiendo un máximo de 10% con cátodos acuosos, indicando una bioremediación en el sedimento marino por medio de CCMB [126].

El contenido de MO en el sedimento del estudio realizado por An *et al.* (2013) fue de 7.2%, ellos evaluaron el ánodo a 5 diferentes distancias de 2-10 cm observando que al colocar una CCMB en un sedimento con alta carga orgánica a una profundidad máxima de 10 cm, se obtiene un potencial máximo a circuito cerrado de 0.26 V usando  $1 \text{ k}\Omega$ , obteniendo la máxima densidad de potencia y corriente a esta profundidad, similar a lo obtenido en este estudio, atribuyendo el resultado a que el potencial redox del sedimento disminuye con la profundidad, siendo el ánodo termodinámicamente y cinéticamente favorable a las especies anodófilas y electrófilas [64].

Wang *et al.* (2012) lograron remover del sedimento marino 29% de la MO colocando el electrodo anódico a una profundidad de 3 cm, este valor menor se sugiere que es debido a la ausencia de bacterias con menor potencial redox (-191 mV con respecto a hidrógeno) presentes en la profundidad en la cual se introdujo el electrodo anódico al sedimento marino, ya que estas favorecen una mayor remoción y generación de energía [14, 36].

Concluyendo que para este estudio el hardware construido favoreció a la bioremediación de sedimentos marinos con densidad de potencia y corriente similares al colocar el

electrodo anódico en ambas profundidades (5 cm y 10 cm de  $101.8 \pm 10.9 \text{ mW/m}^2$  y  $893.6 \pm 51.1 \text{ mA/m}^2$ ). Así mismo, se observó que la distancia del cátodo a 100 cm no interfirió en gran medida con respecto a la remoción de MO, por lo que se propone usar esta separación para futuros sistemas a escala real.

**Tabla 3.1.** Remoción de la Materia Orgánica Sedimentaria

Tipo de MO	Profundidad (cm)	Distancia (cm)	Inicial %	Final %	Remoción %	Referencia
Sedimento marino	5	5	9±5.65	4.11±0.48	54.2	Este estudio
		10		4.11±0.04	54.24	
		50		4.20±0.09	53.32	
		100		4.16±0.29	53.82	
	10	5	9±5.65	4.32±0.01	51.89	Este estudio
		10		4.39±0.14	51.16	
		50		4.23±0.27	52.89	
		100		4.35±0.39	51.65	
Sedimento marino	Membrana de separación	Membrana de separación	12.64	8.46	33.1	[143]
Sedimento marino	5	5	13.13	10.76	18.01	[92]
Hidrocarburos totales	20	95	85.10	64.34	24	[137]
Hidrocarburos policíclicos (naftaleno)	5.5	5.5	12.6	9.70	76.99	[138]

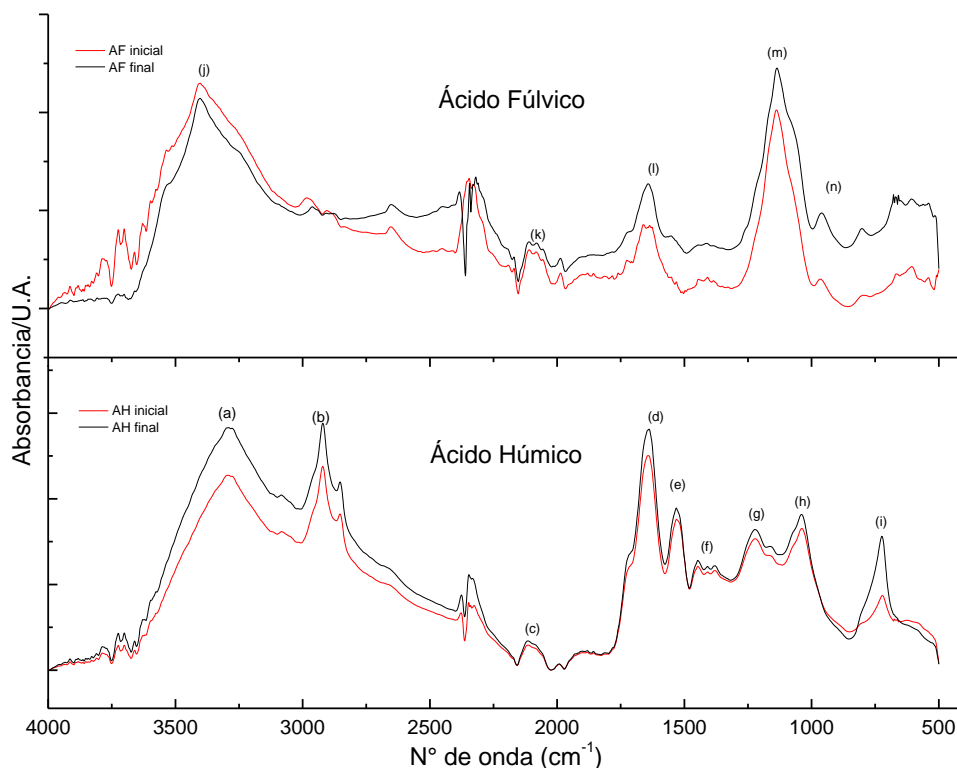
### 3.1.2 Relación E4/E6 y Espectroscopía infraroja con transformada de Fourier (FTIR)

El AH fue de 5.9 y AF de 3.8 en el sedimento inicial con la relación  $E_4/E_6$ , lo cual sugiere que es un suelo podzol (característico de climas húmedos) [117]. En el sedimento final se observó un incremento en AH de 7.07 y en AF de 10 en la relación  $E_4/E_6$ , después de que el sedimento fue tratado con las CCMB, indicando la degradación de compuestos aromáticos de acuerdo a lo reportado por Bravo et al. (2007), este incremento es debido a la presencia de las CCMB y a que en los 30 días de evaluación los microorganismos anodófilos consumen fácilmente la MO como menciona Theng *et al.* (2012). [96, 127, 128].



En un estudio previo se observó este comportamiento en las CCMB evaluadas con sedimento del puerto de abrigo de Yucalpetén (zona de carga y descarga de barcos), donde ocurrió un incremento en la relación de 6.7 en AH y 5.8 en AF durante 120 días de evaluación teniendo el ánodo a 5 cm de profundidad, obteniendo la degradación de compuestos aromáticos en sedimentos, indicando una composición de estructuras alifáticas [126].

Los espectros de FTIR presentados en la Figura 3.1, mostraron picos de AH entre 3700 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de O-H y N-H, presentes en los sedimentos que son ricos en nitrógeno, con alto contenido de compuestos alifáticos y grupos carboxílicos [119] y se observaron picos en 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  (a) representando las uniones de O-H debidos a la presencia de fenoles, grupos de ácidos y bandas asociadas a hidrógeno [129]. Los picos de absorbancia cercanos a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , 1475-1445  $\text{cm}^{-1}$  y 730-710  $\text{cm}^{-1}$  (b), (f), (i), son debidos a las vibraciones de bandas alifáticas de C-H de grupos funcionales  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  presentes en el sedimento y ligeramente más definidas después de haber sido sometido a las CCMB. Las bandas pronunciadas indican que la MO del sedimento posee propiedades de humificación comparadas con las bandas iniciales [91]. La oxidación anaerobia de la MO fue visible en los picos de 1200  $\text{cm}^{-1}$  (g) asignados a los grupos carboxilos y fenólicos. El incremento en las bandas es debido a la oxidación microbiana de la MO. Los picos entre 1725 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (d) y (e) son ligeramente más fuertes que las iniciales, presentandose este cambio típicamente cuando hay más partículas de alto peso molecular (AH). La presencia de señal en los picos del 1650 al 1600  $\text{cm}^{-1}$  (d) es atribuido al incremento en la aromatización, resultando en un cambio en la MO por microorganismos endógenos bajo altas condiciones de reducción. Hong *et al.* (2010) indicaron que estas propiedades físicas y químicas de la MO indican un sedimento más humificado [91]. Las bandas cercanas a 1074 y 600  $\text{cm}^{-1}$  (h), (m) y (n) se atribuyen a la presencia de polisacáridos o impurezas de silicatos, Si-O y vibraciones asociadas a minerales. Se puede observar que después de 30 días de evaluación, los picos incrementan, indicando la mineralización de la MO [130].



**Figura 3.1.** FTIR de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m y n son incisos).

En los espectros de AF, cercanos a las bandas entre  $3400$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  (j) son asociadas a alcoholes y fenoles. Los picos de  $2300\text{ cm}^{-1}$  (k) representan bandas de nitrilo. Los picos de  $1650\text{ cm}^{-1}$  (l) corresponden al incremento en estructuras aromáticas después del tratamiento del sedimento con CCMB [119]. Debido a los resultados obtenidos en este estudio, se observó que la distancia entre electrodos no tiene influencia en la composición de la MO sedimentaria y que una CCMB con un ánodo en profundidades de 5 y de 10 cm, favorece la formación de estructuras alifáticas.

### 3.1.3. Contenido de materia orgánica en el agua marina

En este estudio se identificó que el agua marina de la bahía de Campeche tiene una DQO de  $1,290\text{ mg/L}$ , mayor a lo reportado en las aguas negras y grises de  $1,010$  y  $370\text{ mg/L}$  respectivamente y del agua residual doméstica en  $440\text{ mg/L}$  [131]; para el uso y disposición del agua según la NOM-001 se debe de contar con una DQO de  $100$  a  $120\text{ mg/L}$  según lo reportado en las normas de saneamiento (NOM-001-SEMARNAT que establece los límites

máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales), lo que permite dar una gran oportunidad en la instalación de CCMB por ser conocidos como sistemas de bioremediación.

La concentración de DQO puede variar significativamente en los sitios cercanos a las costas que en los sitios cercanos a mar abierto. Las concentraciones de DQO pueden ser más elevadas en temporada de primavera-verano que en otoño-invierno esto atribuido a las precipitaciones que se presentan en la última temporada del año [132].

La remoción de la MO en el agua salina con los cátodos a diferentes distancias alcanzó hasta un 9.02 % de DQO comportandose de igual manera en todas las CCMB sin observar influencia de la profundidad del ánodo en el sedimento, llegando hasta 1,170 mg/L.

Kiram Kumar *et al.* (2012) evaluaron DQO y su comportamiento en celdas de una sola cámara obteniendo una remoción de 7.8% de materia orgánica usando como alimento glucosa, generando 46.56 mW/m<sup>2</sup> de máxima densidad de potencia, similar al resultado obtenido en este estudio [133].

Sajana *et al.* (2015) realizó un estudio en un estanque de agua de una acuícola teniendo una DQO inicial de 192 mg/L removiendo 2.07 % de la MO del estanque, llegando a 188.01 mg/L en 28 días de evaluación, similar a lo reportado en este estudio a diferentes distancias, observando que en el primer mes de evaluación [2].

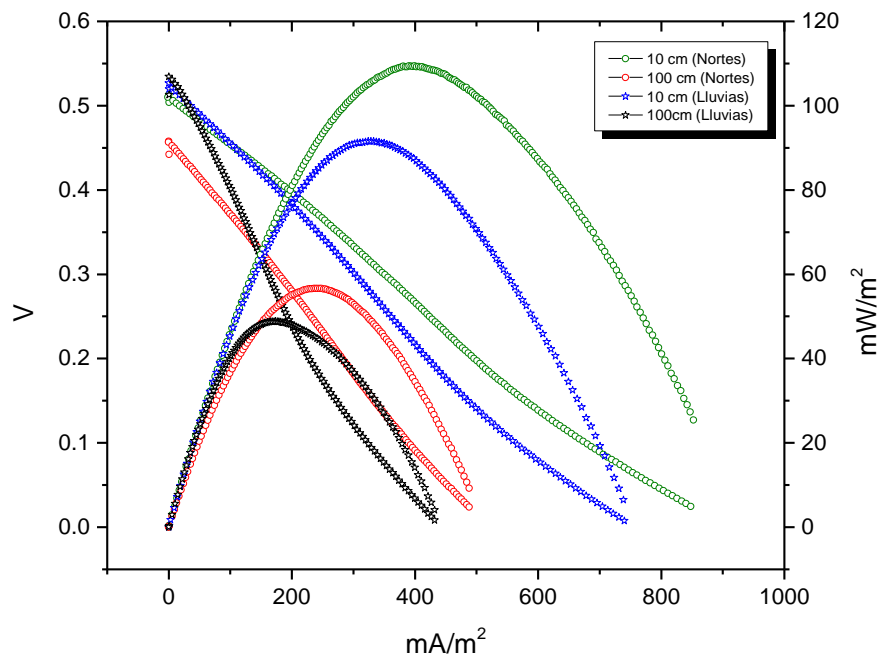
Sajana *et al.* (2017) removieron 79 % de DQO en una CCMB, esta evaluada en el espacio que se encuentra entre el sedimento y el agua de mar, generando una densidad de potencia de 0.015 mW/m<sup>2</sup>, estudiando la MO precipitada en la columna de agua hacia el sedimento, coincidiendo con lo propuesto por Lein *et al.* (2012) donde observaron que en aguas y océanos, la energía y la materia son transformadas principalmente en los límites de la columna de agua y el fondo del sedimento. La materia particulada suspendida y componentes disueltos en el agua de mar entran en lo más alto de la columna de agua y tienen su terminación en la sedimentación. La fuente de energía para los procesos biogeoquímicos en la unión sedimento-agua es dada por la MO la cual es derivada de las partículas suspendidas y los compuestos reducidos derivados del sedimento [134, 135].

La remoción en la DQO de una CCMB puede ir desde un 90 % hasta un 2.07% por lo que en este estudio se encontró una DQO removida dentro de los márgenes reportados para sistemas de biorremediación [136, 137].

#### 3.1.4. Curvas de Polarización

El máximo valor de densidad de potencia fue 109.6 mW/m<sup>2</sup> y densidad de corriente de 929.7 mA/m<sup>2</sup> en las CCMB a 10 cm de profundidad y 10 cm de separación del cátodo (Figura 3.2). Los valores altos observados en la evaluación de las distancias entre electrodos en temporada de nortes (octubre-febrero) y lluvias (junio-septiembre), son presentados en la Tabla 3.2, este resultado indica que el potencial del ánodo es más negativo con respecto a la profundidad del electrodo, similar al cambio del potencial redox existente en la naturaleza del sedimento [64, 138, 139].

Las pérdidas por activación se vieron minorizadas en este estudio, Logan *et al.* (2008) propuso que puede presentarse este comportamiento al mejorar el tipo de catalizadores utilizados en el cátodo, a las bacterias presentes en el ánodo y a la buena transferencia de electrones entre la bacteria y el ánodo. Se observó ausencia de pérdidas por transferencia de masa sugiriendo Logan *et al.* (2008) que esto ocurre cuando existe una adecuada difusión de protones hacia el cátodo [45].



**Figura 3.2.** Curvas de polarización de máxima densidad de potencia y corriente de la evaluación de CCMB a 10 cm de profundidad del sedimento.

Una alta densidad de corriente y de potencia fue observada en las CCMB en la temporada de Nortes, esto debido a que el suelo es moderadamente eutrófico o hipereutrófico durante estas temporadas (Tabla 3.2).

Los valores obtenidos de densidad de corriente de 337.7- 929.7 mA/m<sup>2</sup> y potencia de 38.6- 109.6 mW/m<sup>2</sup> observados en la tabla 3.2, son mayores a los reportados por Erable *et al.* (2013), donde evaluaron biocátodos de acero inoxidable a diferentes distancias (10-100 cm), obteniendo la máxima densidad de potencia de 31.8 mW/m<sup>2</sup> a 10 cm de profundidad del ánodo y 10 cm de separación del sedimento a la superficie del agua, observando en este estudio que en la separación de 100 cm la obtención de densidad de potencia y corriente podría ser utilizada, debido a que también fue buena la respuesta de las CCMB [36].

An *et al.* (2013) propone que alta densidad de potencia se genera al situar el ánodo a 10 cm de profundidad del sedimento, donde existe mayor cantidad de bacterias electroactivas

y anodófilas generando un potencial más electronegativo, sugiriendo que el ambiente del ánodo es termodinámicamente y cinéticamente favorable para los microorganismos anodófilos y electrófilos a 10 cm de profundidad [64].

Se ha reportado que las potencias máximas obtenidas en CCMB son desde 170 mW/m<sup>2</sup> hasta 665 mW/m<sup>2</sup> usando platino como catalizador para la reacción de reducción del oxígeno, obteniendo en este estudio un valor similar y con un catalizador de carbón activado y carbón vulcan de menor costo [93].

An *et al.* (2015) evaluaron en CCMB obteniendo una densidad de potencia máxima 31.3 mW/m<sup>2</sup> y máxima densidad de corriente de 140 mA/m<sup>2</sup> enterrado el electrodo anódico de platos de grafito a 8 cm, estos valores fueron cercanos a lo que se obtuvo en las celdas de este estudio, pero utilizando materiales más económicos y con menos probabilidad de fragmentación en una instalación futura a escala real de las CCMB.

Liu *et al.* (2015) generaron una máxima densidad de potencia de 184 mW/m<sup>2</sup>, encontrando que este valor fue obtenido debido al gran área superficial del material del ánodo donde se pueden adherir los microorganismos con mayor facilidad y obtener sus electrones, utilizando cepillos de carbón, normalizando los valores obtenidos con respecto al valor del cátodo [16].

Morris *et al.* (2012) y Majumber *et al.* (2014) evaluaron CCMB con cátodos aireados de papel carbón con Pt y tela de carbón respectivamente, obteniendo bajas densidades de potencia y corriente con respecto a los valores obtenidos en este estudio, demostrando que al usar cátodos aireados de MAI con CA-CVse mejora la obtención de energía [92, 140].

**Tabla 3.2.** Comparación de máximo de densidad de corriente y máximo de densidad de potencia.

Material del Cátodo	Distancia cátodo	Profundidad ánodo	Densidad de potencia		Densidad de corriente		Referencia
			(Nortes)	(Lluvias)	(Nortes)	(Lluvias)	
	cm	cm	mW/m <sup>2</sup>	mW/m <sup>2</sup>	mA/m <sup>2</sup>	mA/m <sup>2</sup>	
	5		94.1	38.6	857.5	337.7	
Malla de acero inoxidable con carbón activado y carbón vulcan	10	5	59.6	63	463.6	554.7	Este estudio
	50		60.5	60.3	609.4	527.2	
	100	60.3	46.5	589	451.7		
	5	10	58.1	48.6	541.8	444.5	
10	109.6		97.1	929.7	759.2		
50	64.8		40.8	562.1	375.1		
100	55.8		47.8	519.6	444.2		
Papel carbón con Platino (Pt)	20	2	11.1		0.05		
Malla de acero inoxidable	10–100	10	31.8		159		[40]
Tela de carbón con Carbón activado (CA)	0.02	0.01	107.8		2.32		[162]

### 3.1.5. Espectroscopía de Impedancia electroquímica

La resistencia interna de la celda completa se evaluó a través del circuito equivalente como se observa en la Figura 3.3, obteniendo valores de resistencia interna de 76- a 130  $\Omega$  en Escala laboratorio: Evaluación de Distancias entre electrodos y Profundidad de Sedimento, observando un valor más alto al colocar los electrodos a una mayor profundidad y distancia entre ellos como se observa en la Tabla 3.3, y una mayor resistencia de inicio en las CCMB de 100 cm en temporada de lluvias en las CCMB a mayor distancia debido a que el sedimento es mas eutrófico [91]. An *et al.* (2013) evaluaron el electrodo anódico de 2 cm hasta 10 cm, obteniendo mayores densidades de potencia y corriente a mayor profundidad con una resistencia interna de 224  $\Omega$ , proponiendo que el ánodo es termodinámicamente y cinéticamente favorable para especies anodófilas y electrófilas a mayor profundidad (10 cm). La disminución de la resistencia en este estudio es debida principalmente al material del electrodo catódico de malla de acero inoxidable (MAI) + Carbón activado (CA) + Carbón vulcan (CV) la cual osciló entre 30 y 60  $\Omega$  como se muestra en la Figura 3.3 y en la Tabla 3.3, menor a la de los platos de grafito de 100  $\Omega$  [64].

**Tabla 3.3.** Comparacion de resitencia interna.

Material del Cátodo	Distancia cátodo cm	Profundidad ánodo cm	Resistencia interna		Referencia
			(Nortes) $\Omega$	(Lluvias) $\Omega$	
Malla de acero inoxidable con carbón activado y carbón vulcan	5	5	54.2	125.8	Este estudio
	10		122.1	78.5	
	50		95.7	85	
	100		114.6	130.8	
	5	10	76.3	125.1	
	10		85	89	
	50		86.3	92.6	
	100		110.5	116.5	
Papel carbon con Pt	20	2	4,050		[137]
Malla de acero inoxidable	10–100	10	100		[40]
Tela de carbón con CA	0.02	0.01	20		[162]



---

Se observó una pequeña inductancia (L1), siendo esta la línea vertical al inicio del semicírculo debida a la extensión del cableado de los electrodos o a la presencia de bajas frecuencias como mencionan Min *et al.* (2012) y Kim *et al.* (2009). Wang *et al.* (2012) mencionan que las inductancias bajas no interfiere en el flujo de corriente [111, 141, 142].

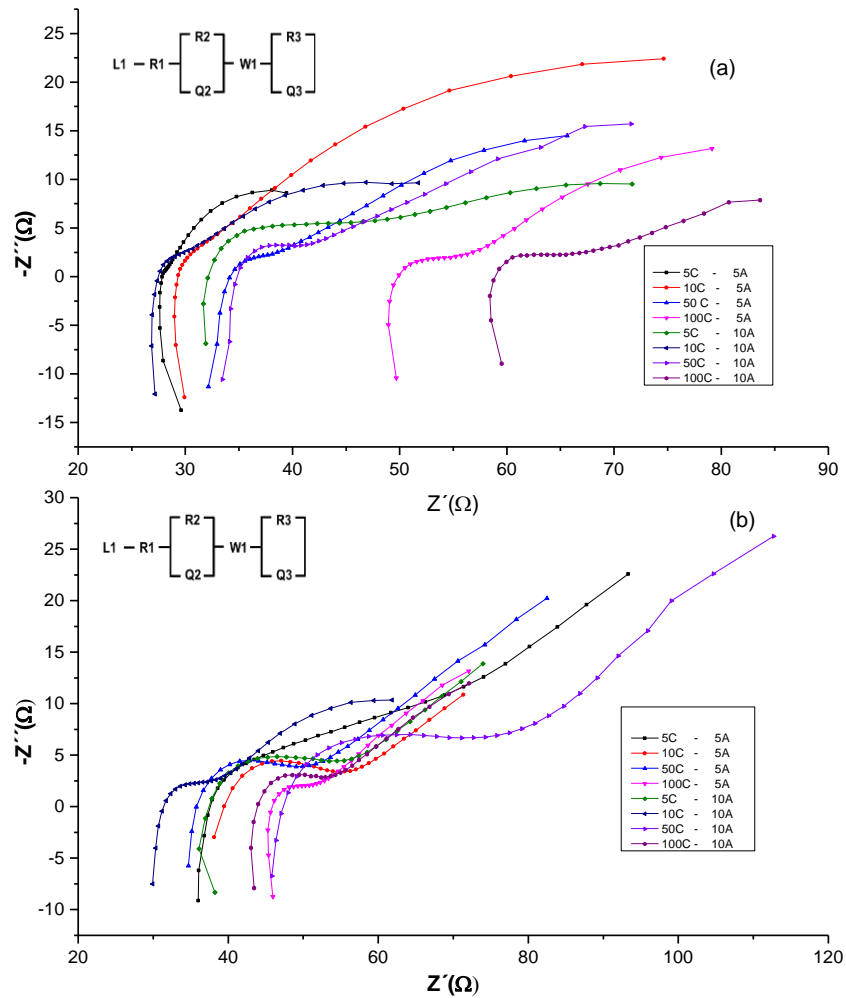
La resistencia inicial (R1) en el circuito equivalente, puede ser causada por el material del electrodo, la capacitancia presente a medianas frecuencias es atribuida a la resistencia de los poros internos debido a la formación de fósforo de hierro (Fe<sub>2</sub>P) el cual es un producto de la corrosión sobre superficies metálicas y es medida en paralelo con una capacitancia característica de la capa de Fe<sub>2</sub>P. La resistencia a la transferencia de carga (R2) y los elementos de fase constante (Q2) son asociados a las reacciones de transferencia de electrones a bajas frecuencias. La interacción del electrolito con la superficie metálica afecta el potencial debido al fosforo de hierro formado en los poros. El elemento de fase constante representa la doble capa capacitiva en la interface entre magnitudes de 1840-1570  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [143].

Se encontró a través de los circuitos equivalentes que los valores iniciales de resistencias óhmicas (R1) fueron bajos en el ánodo, los cuales producen una buena velocidad para la generación de potencia, los valores de resistencias a la transferencia de carga (R3) y el elemento de fase constante (Q3) fueron elevados, esto podría deberse a la dificultad que tienen los electrones y protones para llegar al electrodo catódico, lo cual podría limitar la velocidad de generación de potencia en la evaluación de las CCMB a diferentes distancias,. La resistencia a la transferencia de carga (R3) fue una de las principales razones para disminuir el rendimiento de las celdas como observa Zhang *et al.* (2014) en su estudio [18].

El elemento de fase constante (Q2 y Q3) es usado en lugar de un capacitor para simular el comportamiento no ideal de una capacitancia distribuida, típicamente observada en electrodos con materiales porosos como se observó en este estudio según lo propuesto por Ramasamy *et al.* (2008) [144].

El elemento Warburg (W1) suele presentarse en las altas frecuencias del sistema, sugiriendo la presencia de una difusión simple, He *et al.* (2009) propone que este elemento podría deberse a la variedad de procesos que ocurren en la biopelícula [145].

En este estudio se observó un comportamiento similar en las gráficas de impedancia de las CCMB a diferentes distancias y profundidades entre electrodos, obteniendo resistencias cercanas o menores a las reportadas en la tabla 3.3, por lo que se sugiere que el diseño es adecuado para posibles escalamientos.



**Figura 3.3.** Espectroscopía de impedancia electroquímica de evaluación a diferentes distancias.(a) Temporada de lluvias, (b) Temporada de nortes.

## 3.2. Evaluación del desempeño de un stack de CCMB

### 3.2.1 Determinación de Materia orgánica

El contenido de MO en el sedimento muestreado fue de 4 % como se observa en la tabla 3.4 donde se compara con otros estudios de escalamiento de CCMB, esta MO del sedimento menor al muestreado en 2015, es debido a que en el 2008 se encontró por la

SEMARNAT elevada contaminación en 12 puntos de la Bahía de Campeche, debido a las descargas de agua residual directas al agua de mar sin tratamiento previo. En el 2012 el grupo de investigación de la Dra. Evelia postuló un proyecto Fomix para el saneamiento de la bahía de San Francisco de Campeche [4]. En el 2015 el fondo mundial para el medio ambiente (FMAM) aprobó un programa para darle saneamiento a la Bahía, por lo que en el muestréo realizado en el 2017, se encontró una disminución del contenido de MO de 4%. La remoción obtenida al mes de evaluación fue de 7.66%, llegando hasta 3.69% de MO valor cercano al que establece la NOAA (administración nacional oceánica y atmosférica del departamento de USA) de 2% como máximo contenido de MO sedimentaria [146].

Zhou reportó una remoción de MO en sedimentos marinos de 9.89% después de 100 días de evaluación, usando sedimentos de una laguna usando electrodos de fieltro de carbón con cátodos acuosos, similar a los resultados obtenidos en este estudio en 30 días de evaluación [147].

**Tabla 3.4.** Remoción de la Materia Orgánica Sedimentaria.

MO	Volumen L	Profundidad (cm)	Distancia (cm)	Inicial %	Final %	Remoción %	Referencia
Sedimento marino	1000	10	100	4	3.63	9.17	Este estudio
Sedimento de un tanque de almacenamiento de diesel (Hidrocarburos totales del petróleo)	50	Sin separación	Sin separación	1.23	0.12	89.7	[148]
Sedimento de río (hidrocarburos policíclicos)	350	15	43	*	*	74	[103]

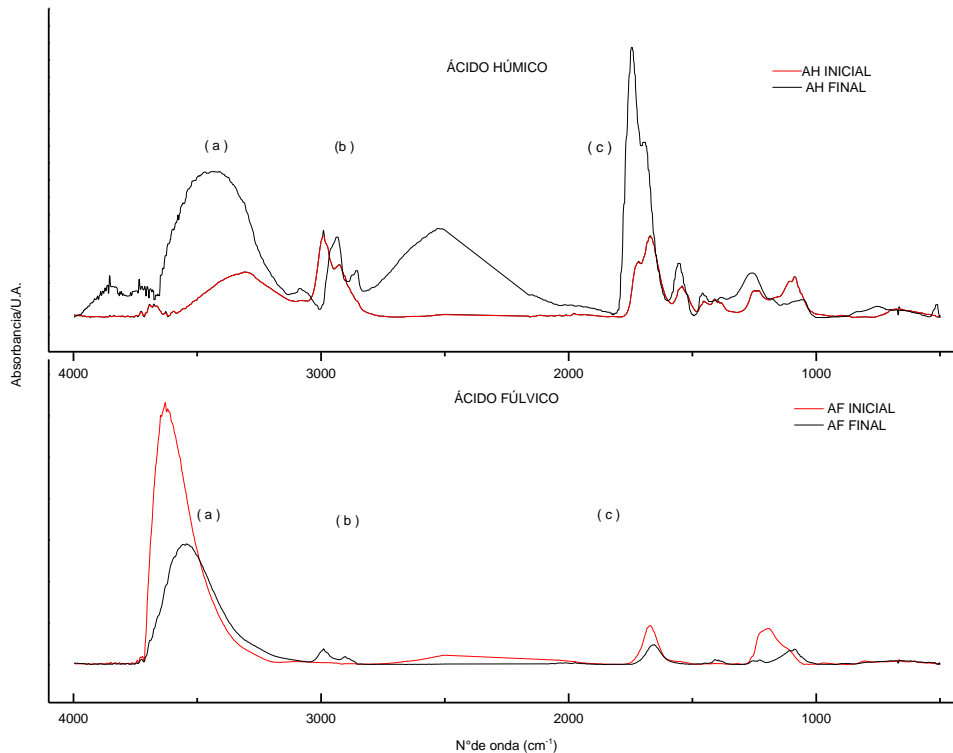
\*= No Reportado

### 3.2.2 Relación E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> y Espectroscopía infraroja con transformada de Fourier (FTIR)

Kononova et al. (1996) menciona que la relación E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> está relacionada con el grado de condensación de las estructuras aromáticas, y un bajo valor indica un alto grado de condensación de la MO [114, 149]. En la evaluación del stack de CCMB se obtuvo una

relación  $E_4/E_6$  de 3.05 en AH y 3 en AF, este resultado similar a lo obtenido por Hong et al. (2009) con un valor de 3.37 indicando un incremento en el grado de humificación, un estatus diagenético y una buena oxidación de la MO por el ánodo como aceptor de electrones coincidiendo con los resultados reportados de SV (remoción de MO de 9.17 %), con una MO más humificada y mayor cantidad de compuestos aromáticos [91]. Se pudo observar que al colocar un stack de CCMB en un sedimento marino se obtiene una mayor calidad de la degradación de la MO ya que es más condensada y con un suelo más humificado mejorando así la composición de la MO.

En la evaluación del stack de CCMB como se observa en la figura 3.4 la banda entre 3700 y 3250  $\text{cm}^{-1}$  (a) corresponde a las vibraciones de O-H y N-H, presentes en los sedimentos ricos en nitrógeno, observándose una señal más definida al final de la evaluación de los AH en el stack de CCMB lo que indica que el sedimento está siendo humificado [91]. En los AF se observó una disminución de la intensidad indicando una remoción de la materia orgánica [119]. Las bandas de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  (b) son debidas a la presencia de bandas alifáticas formadas [91]. Se observó una disminución en los picos de 1750  $\text{cm}^{-1}$  a 1600  $\text{cm}^{-1}$  (c) en los AF y aumentó en los AH, debido a la transformación de la MO en partículas de alto peso molecular [39], lo cual coincide con los resultados de la relación  $E_4/E_6$ , que indican la formación de compuestos aromáticos después de ser sometido el sedimento al stack de CCMB; favoreciendo la humificación del suelo, el enriquecimiento del mismo y la remoción de MO.



**Figura 3.4.** FTIR del stack de CCMB (los incisos descritos en el texto).

### 3.2.3. Contenido de materia orgánica en el agua marina

En la evaluación del stack de CCMB se obtuvo una DQO inicial de 1,830 mg/L como se observa en la tabla 3.5, después del mes de evaluación se obtuvo una DQO de 1,250 mg/L, observando una mayor remoción de DQO en un stack que en las CCMB individuales (9.02% de remoción) analizadas en este estudio, este resultado resalta la observación realizada por Abbas *et al.* (2017) donde mencionan que estos sistemas escalables son principalmente enfocados a la biorremediación de sitios contaminados [150]

El valor de remoción obtenido fue de 31.69%, similar al resultado de Li *et al.* (2017), en su evaluación en un sistema a escala piloto donde remueven un 47.61 % de DQO en agua de un río [103].

La remoción de DQO en el agua de mar según lo reportado por Lein *et al.* (2012) es debida principalmente a la velocidad de precipitación de las partículas de MO hacia el sedimento [151].

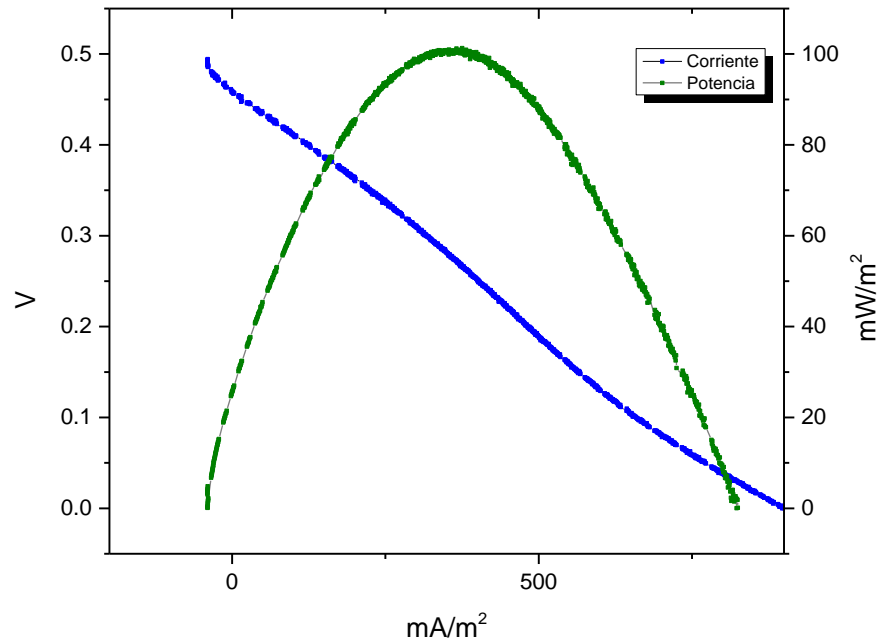
**Tabla 3.5.** Evaluación de la Demanda química de oxígeno (DQO).

Tipo de celda	Volumen L	MO	Inicial mg/L	Final mg/L	Remoción %	Referencia
CCMB	1000	Agua de mar	1,830	1,250	31.69	Este estudio
CCMB	310	Agua de rio	420	200	47.61	[103]
CCMB	1430	Agua de acuicultura	102	21.02	79.3	[152]

### 3.2.4. Curvas de Polarización

Debido a los resultados obtenidos en la evaluación a diferentes distancias y profundidad del electrodo se propuso evaluar el stack de CCMB con la distancia de 100 cm y profundidad de 10 cm, alcanzando una máxima densidad de potencia de 101.28 mW/m<sup>2</sup> y una máxima densidad de corriente de 899.51 mA/m<sup>2</sup>, como se observa en la Figura 3.5 y en la Tabla 3.6.

Al igual que en la evaluación de las CCMB a diferentes distancias las perdidas por activación se vieron minorizadas en este estudio, Logan *et al.* (2008) propuso que puede presentarse este comportamiento al mejorar el tipo de catalizadores utilizados en el cátodo, a las bacterias presentes en el ánodo y a la buena transferencia de electrones entre la bacteria y el ánodo. Se observó ausencia de pérdidas por transferencia de masa sugiriendo Logan *et al.* (2008) que esto ocurre cuando existe una adecuada difusión de protones hacia el cátodo [45].



**Figura 3.5.** Curva de máxima densidad de potencia y corriente de la evaluación del stack de CCMB (10 cm de profundidad del ánodo y 100 cm de separación del cátodo en temporada de lluvias).

El máximo valor obtenido de corriente y potencia en el stack, fue similar al valor máximo obtenido en la evaluación de distancia entre electrodos, esta similitud atribuida a que la aplicación de un circuito electrónico ayuda a incrementar el voltaje de salida de las celdas, debido a la aplicación de capacitores [100]. Se obtuvo una corriente máxima de 6.75 mA al momento de ser instalado el stack (Anexos: Stack escala real), valor mayor a lo reportado por Sharif et al. (2013) donde conectaron 9 CCMB en serie, con el fin de obtener pequeños dispositivos que generen energía para ser empleada en zonas rurales, utilizando electrodos de cepillos de carbón como ánodos y cátodos, alcanzando una corriente de 4.7 mA, usando esta energía para encender un LED y una calculadora científica, con un tiempo de evaluación de 40 días [102]. Concluyendo que el stack podría ser un buen sistema de alimentación de energía para dispositivos de baja corriente y potencia

**Tabla 3.6.** Comparación de máximo de densidad de corriente y máximo de densidad de potencia.

Material del Cátodo	Volumen	Densidad de potencia	Densidad de corriente	Referencia
	L	mW/m <sup>2</sup>	mA/m <sup>2</sup>	
Malla de acero inoxidable con carbón activado y carbón vulcan	1000	101.28	899.51	Este estudio
Malla de acero inoxidable con Platino (Pt)	50	8.8	70.4	[148]
Tela de carbón con carbón activado	1000	672	*	[16]
Filtro de carbón	20	0.01	0.02	[22]

### 3.2.5. Circuito del stack de CCMB

El circuito utilizado en la evaluación del stack de CCMB presentó un voltaje inicial de la batería de 2.2 V, oscilando ligeramente el potencial de la batería después de conectar el circuito al Stack de CCMB entre 2.2 a 2.4 V durante el mes de evaluación como se observó en el estudio realizado por Alzate-Gaviria *et al.* (2016) donde evaluaron un Stack de CCM obteniendo la batería del circuito valores entre 2.2 y 2.4, indicando un adecuado funcionamiento del stack [153].

Se utilizó un LED para observación de generación de potencia del Stack de CCMB con un requerimiento de potencia de 1.8 V, generando energía de forma intermitente cada 3 segundos, como es el caso del estudio de Hsu *et al.* (2017) quienes propusieron utilizar sistemas de almacenamiento de energía intermitente cuando se requiere de energía en periodos cortos de tiempo.



La corriente de las celdas antes de conectarse al circuito y después de conectarse osciló entre  $1.2527 \pm 0.5857$  mA y  $3.3133 \pm 0.7293$  mA respectivamente, se puede observar un aumento en la corriente al conectarse la CCMB al circuito, obteniéndose que en un stack conectado a un circuito de ultrabaja potencia, mejora la generación de energía en las CCMB.

### 3.2.6. Espectroscopía de Impedancia electroquímica

Se observó un comportamiento similar en las 9 CCMB y a la evaluación de distancia entre electrodos, oscilando las resistencias entre 47 y 97  $\Omega$  como se observa en la Figura 3.6 y en la tabla 3.7, siendo aun más baja la resistencia, esto atribuido al rápido consumo de MO y de energía indicado por el LED [154]. Para modelar este sistema se usó el mismo modelo de circuito equivalente observado en la Figura 3.6.

**Tabla 3.7.** Comparación de resistencia interna.

Material del Cátodo	Volumen L	Resistencia interna $\Omega$	Referencia
Malla de acero inoxidable con carbón activado y carbón vulcan	1000	47.59	Este estudio
Malla de acero inoxidable con Platino (Pt)	50	25.6	[148]
Tela de carbón con carbón activado	1000	80	[16]
Filtro de carbón	20	375-444	[22]
Filtro de grafito	240	36.7	[94]

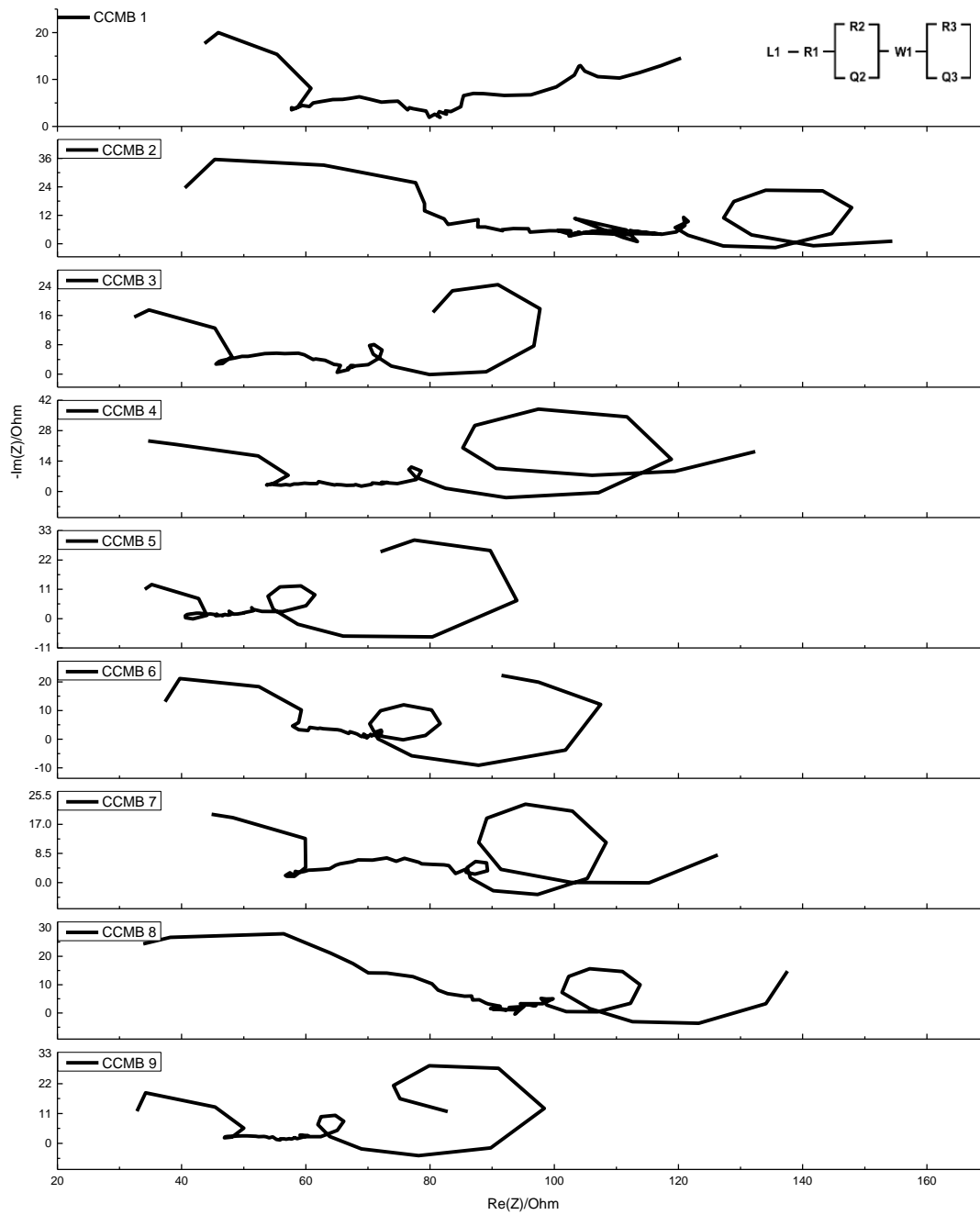
### Circuito equivalente

Se observó que el inicio de la impedancia se da sin un corte en el eje de las X, esto debido a la capacidad de evaluación del potencióstato propiedad de la unidad de Energía renovable del Centro de Investigación científica de Yucatán.

La resistencia inicial (R1) en el circuito equivalente, además de ser causada por el material del electrodo, esta se vio desfasada del origen y a altas frecuencias por la reducción de fosfatos a fosfuro de hierro III (FeP) debido a la producción de sulfuros formados por las bacterias sulfato reductoras en sedimentos marinos. La resistencia a la transferencia de carga (R2) y los elementos de fase constante (Q2) son asociados a las reacciones de transferencia de electrones a bajas frecuencias al igual que en la evaluación de las CCMB a diferentes distancias y profundidades en el sedimento [143]. En el diagrama de Nyquist se observaron bucles (R2) y (R3) que representan reacciones de especies intermedias absorbidas [155], Ieropoulos *et al.* (2008) mencionan que en cámaras anódicas individuales, la transferencia de electrones no causa problema en el sistema, sin embargo en sistemas escalables con grandes distancias el flujo puede ser más resistivo, por lo cual estos comportamientos en las CCMB se atribuyen a que existe la presencia de un conjunto de CCMB [156].

El elemento Warburg (W1) al igual que en la evaluación de CCMB a diferentes distancias representa la presencia de una difusión simple, proponiendo que este elemento podría deberse a la variedad de procesos que ocurren en la biopelícula [145].

Los valores de resistencias a la transferencia de carga (R3) y el elemento de fase constante (Q3) permitieron observar de mejor manera el comportamiento de la resistencia completa representada por la formación del semicírculo, Ma *et al.* (2015) mencionan que este comportamiento es observado cuando hay una buena transferencia de electrones.



**Figura 3.6.** Espectroscopía de impedancia electroquímica en la evaluación del stack.

## **CONCLUSIONES**

- El acero inoxidable 316 en el cátodo aireado es un material adecuado para sistemas en los cuales se trabajan con electrolitos de agua salina, ya que proporciona adecuada conducción y una mejora en el rendimiento de los cátodos aireados.
- Se obtuvo la máxima densidad de potencia y de corriente a 10 cm de profundidad
- Las diferencias en los resultados sobre densidad de potencia y corriente, aunque fue diferente, el resultado a una mayor distancia fue bueno, por lo que se propuso usar los sistemas de 100 cm de separación del sedimento el electrodo catódico aireado para realizar un escalamiento real.
- En ambas profundidades la celda reportó buenos resultados, esto debido al potencial redox presente en la zona, el cual favorece la actividad de microorganismos que mejoran el rendimiento de las CCMB.
- En la evaluación a escala laboratorio se removió hasta un 54% de MO en el sedimento marino, llegando hasta un 4% de MO, durante un mes de evaluación, por lo que se propone este sistema de CCMB como sistema de biorremediación.
- La evaluación a escala real obtuvo resultados elevados de generación de energía al colocar un circuito para dispositivos de baja potencia, por lo que se considera un sistema adecuado para consumo de energía.
- Se obtuvo una mayor humificación de la MO al colocar un stack y una mayor composición de estructuras aromáticas, mejorando la calidad del sedimento.

## **PERSPECTIVAS**

- Se propone realizar una instalación de las CCMB en la bahía de Campeche, colocando un recubrimiento en el PVC para evitar el crecimiento de crustáceos y la disminución en la generación de energía.
- Evaluar a corrientes abiertas el sistema para observar el comportamiento del diseño del stack de CCMB.
- Evaluar diferentes dispositivos que requieran baja corriente, y probar la fuente de alimentación (stack de CCMB).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Wen-Wei Li; Yu H.-Q. (2015) Stimulating sediment bioremediation with benthic microbial fuel cells, *Biotechnology Advances* 33, 1-12.
2. T.K. Sajana; M.M. Ghangrekar; Mitra A. (2014) Effect of presence of cellulose in the freshwater sediment on the performance of sediment microbial fuel cell, *Biosource Technology* 155, 84-90.
3. Botello A. V.; Rendón vos Osten J.; Agraz-Hernández C. en Golfo de México: Contaminación e Impacto Ambiental, Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología.
4. Rivera A.; Alpuche G.; Negrete C.; Nava J.; Lemus E.; Arriaga Z. (2012) Programa de Manejo Costero Integrado para el Saneamiento de la Bahía de San Francisco de Campeche, *México: Universidad Autónoma de Campeche* 24,
5. Bartram J.; Balance R. (1996) Water quality monitoring-A Practical guide to the design and implementation of freshwater, *Quality Studies and Monitoring Programmes, United Nations Environment Programme and the World Health Organization (UNEP/WHO)*
6. Kanzari F; Syakti AD; Asia L; Malleret L; PiraMA; Mille G (2014) Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), *France. Sci Total Environ* 478, 141–151.
7. Hashim M. A.; Mukhopadhyay S.; Sahu J. N.; Sengupta B. (2011) Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of environmental management* 92, 2355-2388.
8. Yeung A. T. (2011) Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation, *Separation and Purification Technology* 79, 124-132.
9. Chisti Y., *Bioremediation—keeping the earth clean*. 2005.
10. Megharaj M.; Ramakrishnan B.; Venkateswarlu K.; Sethunathan N.; Naidu R. (2011) Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective, *Environment international* 37, 1362-1375.
11. Pandey B.; Fulekar M. (2012) Bioremediation technology: a new horizon for environmental clean-up, *Biology and Medicine* 4, 51.
12. Venkata Mohan S.; Velvizhi G.; Vamshi Krishna K.; Lenin Babu M. (2014) Microbial catalyzed electrochemical systems: A bio-factory with multi-facet applications, *Bioresource Technology* 165, 355-364.
13. Yan-Li Zhou; Ying Yang; Mo Chen; Zhi-Wei Zhao; Jiang H.-L. (2014) To improve the performance of sediment microbial fuel cell through amending colloidal iron oxyhydroxide into freshwater sediments, *Biosource Technology* 159, 232-239.
14. Wang A.; Cheng H.; Ren N.; Cui D.; Lin N.; Wu W. (2012) Sediment microbial fuel cell with floating biocathode for organic removal and energy recovery, *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 6, 569-574.
15. Tender L. M.; Gray S. A.; Groveman E.; Lowy D. A.; Kauffman P.; Melhado J.; Tyce R. C.; Flynn D.; Petrecca R.; Dobarro J. (2008) The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy, *Journal of Power Sources* 179, 571-575.
16. Liu B.; Weinstein A.; Kolln M.; Garrett C.; Wang L.; Bagtzoglou A.; Karra U.; Li Y.; Li B. (2015) Distributed multiple-anodes benthic microbial fuel cell as reliable power source for subsea sensors, *Journal of Power Sources* 286, 210-216.

17. Cheng S.; Liu H.; Logan B. E. (2006) Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure, *Electrochemistry Communications* 8, 489-494.
18. Zhang X.; Pant D.; Zhang F.; Liu J.; He W.; Logan B. E. (2014) Long-Term Performance of Chemically and Physically Modified Activated Carbons in Air Cathodes of Microbial Fuel Cells, *ChemElectroChem* 1, 1859-1866.
19. Mohamed A.; Ewing T.; Lindemann S. R.; Fredrickson J. K.; Beyenal H. (2017) Autonomous device for evaluating the field performance of microbial fuel cells in remote areas, *Journal of The Electrochemical Society* 164, H3030-H3036.
20. Dewan A.; Ay S. U.; Karim M. N.; Beyenal H. (2014) Alternative power sources for remote sensors: A review, *Journal of Power Sources* 245, 129-143.
21. Prasad J.; Tripathi R. K. (2018) Scale up sediment microbial fuel cell for powering Led lighting, *International Journal of Renewable Energy Development* 7, 53.
22. Azari M. A. G.; Gheshlaghi R.; Mahdavi M. A.; Abazarian E. (2017) Electricity generation from river sediments using a partitioned open channel sediment microbial fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 5252-5260.
23. Karina G. G. N., *Evaluación de sedimentos procedentes de la ciénaga de puerto progreso y puerto de abrigo de yucalpetén en celdas de combustible microbianas de sedimentos.*, en *unidad de energías renovables*. 2013, Centro de investigación Científica de Yucatán (CICY): Mérida. p. 102.
24. Du Z.; Li H.; Gu T. (2007) A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances* 25, 464-482.
25. Logan B. E.; Hamelers B.; Rozendal R.; Schroder U.; Keller J.; Freguia S.; Aelterman P.; Verstraete W.; Rabaey K. (2006) Microbial fuel cells: Methodology and Technology, *Environ Sci. Technol* 40, 5181-5192.
26. Hidalgo D.; Sacco A.; Hernández S.; Tommasi T. (2015) Electrochemical and impedance characterization of Microbial Fuel Cells based on 2D and 3D anodic electrodes working with seawater microorganisms under continuous operation, *Bioresource Technology* 195, 139-146.
27. Sharma M.; Bajracharya S.; Gildemyn S.; Patil S. A.; Alvarez-Gallego Y.; Pant D.; Rabaey K.; Dominguez-Benetton X. (2014) A critical revisit of the key parameters used to describe microbial electrochemical systems, *Electrochimica Acta* 140, 191-208.
28. Velvizhi G.; Goud R. K.; Venkata Mohan S. (2014) Anoxic bio-electrochemical system for treatment of complex chemical wastewater with simultaneous bioelectricity generation, *Bioresource Technology* 151, 214-220.
29. Pant D.; Singh A.; Van Bogaert G.; Irving Olsen S.; Singh Nigam P.; Diels L.; Vanbroekhoven K. (2012) Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters, *RSC Advances* 2, 1248-1263.
30. Bajracharya S.; ter Heijne A.; Dominguez Benetton X.; Vanbroekhoven K.; Buisman C. J. N.; Strik D. P. B. T. B.; Pant D. (2015) Carbon dioxide reduction by mixed and pure cultures in microbial electrosynthesis using an assembly of graphite felt and stainless steel as a cathode, *Bioresource Technology* 195, 14-24.
31. Lovley D. R. ((2006)) Microbial energizers: Fuel cell that keep on going, *Microbes* 1, 323-329.
32. Reimers C. E.; Tender L. M.; Fering S.; Wang W. (2001) Harvesting energy pro the marine sediment-water interface, *Environ Sci. Technol* 35, 192-195.
33. Bond D. L.; Holmes D. E.; Tender L. M.; Lovley D. R. (2002) Electrode-Reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments, *Science* 295, 483-485.

34. An J.; Lee S. J.; Yong Ng H.; Seop Chang I. ((2010)) Determination of effects of turbulence flow in a cathode environment on electricity generation using a tidal mud-based cylindrical-type sediment, *J ENVIRON MANAG* 91, 2478-2482.
35. Huang Y.; He Z.; Kan J.; Manohar A. K.; Nealson K. H.; Mansfeld F. (2012) Electricity generation from a floating microbial fuel cell, *Bioresource Technology* 114, 308-313.
36. Erable B.; Lacroix R.; Etcheverry L.; Féron D.; Delia M. L.; Bergel A. (2013) Marine floating microbial fuel cell involving aerobic biofilm on stainless steel cathodes, *Bioresource Technology* 142, 510-516.
37. Tender L. M.; Reimers C. E.; Stecher III H. A.; Holmes D. E.; Bond D. R.; Lowy D. A.; Pilobello K.; Fertig S. J.; Lovley D. R. (2002) Harnessing microbially generated power on the seafloor, *NAT BIOTECHNOL* 20, 821-825.
38. Reimers C. E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N. and Whaling, P. en Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep, 123-136.
39. Dumas C.; Mollica A.; Féron D.; Basseguy R.; Basseguy R.; Etcheverry L.; Bergel A. (2008) Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell, *Bioresource Technology* 99, 8887-8894.
40. Yu B.; Tian J.; Feng L. (2017) Remediation of PAH polluted soils using a soil microbial fuel cell: Influence of electrode interval and role of microbial community, *J. Hazard. Mater.* 336, 110-118.
41. Wang A.; Cheng H.; Ren N.; Cui D.; Lin N.; Wu W. (2011) Sediment microbial fuel cell with floating biocathode for organic removal and energy recovery, *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 6, 569-574.
42. Zhang F.; Cheng S.; Pant D.; Van Bogaert G.; Logan B. E. (2009) Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell, *ELECTROCHEM COMMUN* 11, 2177-2179.
43. Zhang X.; Xia X.; Ivanov I.; Huang X.; Logan B. E. (2014) Enhanced Activated Carbon Cathode Performance for Microbial Fuel Cell by Blending Carbon Black, *Environmental Science & Technology* 48, 2075-2081.
44. Zhang X.; He W.; Yang W.; Liu J.; Wang Q.; Liang P.; Huang X.; Logan B. E. (2015) Diffusion layer characteristics for increasing the performance of activated carbon air cathodes in microbial fuel cells, *Environmental Science: Water Research & Technology*
45. Logan B. E. en Microbial Fuel Cells, WILEY-INTERSCIENCE, a John Wiley and Sons, Inc., Publication, Pennsylvania State University.
46. Giorgi L.; Antolini E.; Pozio A.; Passalacqua E. (1998) Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 43, 3675-3680.
47. Pasternak R. A.; Christensen M. V.; Heller J. (1970) Diffusion and Permeation of Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Nitrogen Dioxide through Polytetrafluoroethylene, *Macromolecules* 3, 366-371.
48. Yang W.; Zhang F.; He W.; Liu J.; Hickner M. A.; Logan B. E. (2014) Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) phase inversion coating as a diffusion layer to enhance the cathode performance in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 269, 379-384.
49. Zhang F.; Saito T.; Cheng S.; Hickner M. A.; Logan B. E. (2010) Microbial fuel cell cathodes with poly (dimethylsiloxane) diffusion layers constructed around stainless steel mesh current collectors, *Environmental Science & Technology* 44, 1490-1495.
50. Pant D.; Van Bogaert G.; De Smet M.; Diels L.; Vanbroekhoven K. (2010) Use of novel permeable membrane and air cathodes in acetate microbial fuel cells, *Electrochimica Acta* 55, 7710-7716.

51. Ma M.; You S.; Gong X.; Dai Y.; Zou J.; Fu H. (2015) Silver/iron oxide/graphitic carbon composites as bacteriostatic catalysts for enhancing oxygen reduction in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 283, 74-83.
52. Li X.; Wang X.; Zhang Y.; Ding N.; Zhou Q. (2014) Opening size optimization of metal matrix in rolling-pressed activated carbon air-cathode for microbial fuel cells, *Applied Energy* 123, 13-18.
53. He W.; Liu J.; Li D.; Wang H.; Qu Y.; Wang X.; Feng Y. (2014) The electrochemical behavior of three air cathodes for microbial electrochemical system (MES) under meter scale water pressure, *Journal of Power Sources* 267, 219-226.
54. Cheng S.; Liu W.; Guo J.; Sun D.; Pan B.; Ye Y.; Ding W.; Huang H.; Li F. (2014) Effects of hydraulic pressure on the performance of single chamber air-cathode microbial fuel cells, *Biosensors and Bioelectronics* 56, 264-270.
55. Ozdemir S. S.; Buonomenna M. G.; Drioli E. (2006) Catalytic polymeric membranes: Preparation and application, *Applied Catalysis A: General* 307, 167-183.
56. Dong H.; Yu H.; Wang X.; Zhou Q.; Feng J. (2012) A novel structure of scalable air-cathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells, *Water Research* 46, 5777-5787.
57. Jiang Y.; Su M.; Zhang Y.; Zhan G.; Tao Y.; Li D. (2013) Bioelectrochemical systems for simultaneously production of methane and acetate from carbon dioxide at relatively high rate, *International journal of hydrogen energy* 38, 3497-3502.
58. Su M.; Jiang Y.; Li D. (2013) Production of acetate from carbon dioxide in bioelectrochemical systems based on autotrophic mixed culture, *J. Microbiol. Biotechnol* 23, 1140-1146.
59. Noori M. T.; Ghangrekar M. M.; Mukherjee C. K. (2016) V2O5 microflower decorated cathode for enhancing power generation in air-cathode microbial fuel cell treating fish market wastewater, *International journal of hydrogen energy* 41, 3638-3645.
60. Libes S. en An Introduction to marine biogeochemistry, Jonh Wiley and Sons, Inc.
61. Fu Y.; Xu Q.; Zai X.; Liu Y.; Lu Z. (2014) Low electrical potential anode modified with Fe/ferric oxide and its application in marine benthic microbial fuel cell with higher voltage and power output, *Applied Surface Science* 289, 472-477.
62. Cui H.-F.; Du L.; Guo P.-B.; Zhu B.; Luong J. H. (2015) Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode, *Journal of Power Sources* 283, 46-53.
63. Ewing T.; Ha P. T.; Beyenal H. (2017) Evaluation of long-term performance of sediment microbial fuel cells and the role of natural resources, *App. E.* 192, 490-497.
64. An J.; Kim B.; Nam J.; Ng H. Y.; Chang I. S. (2013) Comparison in performance of sediment microbial fuel cells according to depth of embedded anode, *BIORESOURCETECHNOL* 127, 138-142.
65. Snider R. M.; Strycharz-Glaven S. M.; Tsoi S. D.; Erickson J. S.; Tender L. M. (2012) Long-range electron transport in *Geobacter sulfurreducens* biofilms is redox gradient-driven, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 15467-15472.
66. Bond D. R.; Strycharz- Glaven S. M.; Tender L. M.; Torres C. I. (2012) On electron transport through *Geobacter* biofilms, *ChemSusChem* 5, 1099-1105.
67. Shi L.; Rosso K. M.; Clarke T. A.; Richardson D. J.; Zachara J. M.; Fredrickson J. K. (2012) Molecular underpinnings of Fe (III) oxide reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1, *The microbial ferrous wheel: iron cycling in terrestrial, freshwater, and marine environments* 46.



68. Lowy D. A.; Tender L. M.; Zeikus J. G.; Park D.; Lovley D. R. ((2006)) Harvesting energy from the marine sediment-water interface II kinetic activity of anode materials, *BIOSENS BIOELECTRON* 21, 2058-2063.
69. Karra U.; Huang G.; Umaz R.; Tenaglier C.; Wang L.; Li B. (2013) Stability characterization and modeling of robust distributed benthic microbial fuel cell (DBMFC) system, *Bioresource Technology* 144, 477-484.
70. Lacroix R.; Da Silva S.; Gaig M. V.; Rousseau R.; Délia M.-L.; Bergel A. (2014) Modelling potential/current distribution in microbial electrochemical systems shows how the optimal bioanode architecture depends on electrolyte conductivity, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 22892-22902.
71. Benetton X. D.; Navarro-Ávila S.; Carrera-Figueiras C. (2010) Electrochemical evaluation of Ti/TiO<sub>2</sub>-polyaniline anodes for microbial fuel cells using hypersaline microbial consortia for synthetic-wastewater treatment, *J. New Mater. Electrochem. Sys.* 13, 1-6.
72. An J.; Nam J.; Kim B.; Lee H.-S.; Kim B. H.; Chang I. S. (2015) Performance variation according to anode-embedded orientation in a sediment microbial fuel cell employing a chessboard-like hundred-piece anode, *Bioresource Technology* 190, 175-181.
73. Xia C.; Xu M.; Liu J.; Guo J.; Yang Y. (2015) Sediment microbial fuel cell prefers to degrade organic chemicals with higher polarity, *Bioresource Technology* 190, 420-423.
74. Nagayoshi Ueoka; Naoko Sese; Mayu Sue; Atsushi Kouzuma; Watanabe. K. (2016) Sizes of Anode and Cathode Affect Electricity Generation in Rice Paddy-Field Microbial Fuel Cells, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 6, 10-15.
75. Song Y.-H.; An B.-M.; Shin J.-W.; Park J.-Y. (2015) Ethanolamine degradation and energy recovery using a single air-cathode microbial fuel cell with various separators, *International Biodeterioration & Biodegradation* 102, 392-397.
76. Cristiani P.; Franzetti A.; Gandolfi I.; Guerrini E.; Bestetti G. (2013) Bacterial DGGE fingerprints of biofilms on electrodes of membraneless microbial fuel cells, *International Biodeterioration & Biodegradation* 84, 211-219.
77. Torres E. O. (1978) Química de suelos, AC P, Editor, 1978: Chapingo, México. p. 152.
78. Ian L. Pepper C. P. G. a. T. J. G. (2015) Environmental Microbiology, en *Earth Environmental*, Elsevier, Editor, 2015: United States. p. 705.
79. Matthess G.; Pekdeger A.; J. S. (1988) Persistence and transport of bacteria and viruses in groundwater- a conceptual evaluation, *J.Contam.Hydrol.* 2, 171-188.
80. Lowy D. A.; Tender L. M. (2008) Harvesting energy from the marine sediment-water interface: III. Kinetic activity of quinone-and antimony-based anode materials, *Journal of Power Sources* 185, 70-75.
81. F.J. S. en HUMUS CHEMISTRY, Genesis,Composition, Reactions, University of Illinois, Second Edition.
82. Xu X.; Zhao Q.; Wu M.; Ding J.; Zhang W. (2017) Biodegradation of organic matter and anodic microbial communities analysis in sediment microbial fuel cells with/without Fe(III) oxide addition, *Bioresour. Technol.* 225, 402-408.
83. N. Fierer; Jackson R. B. (2006) The diversity and biogeography of soil bacterial communities, *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A.* 103, 626-631.
84. Nealson K. H. (1997) SEDIMENT BACTERIA: Who's There, What Are They Doing, and What's New?, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 25, 403-434.
85. Fernández C. S., *Electrodes and cable bacteria in Sediemnt Microbial Fuel Cells*, en *Department of Water*. 2017, UNESCO-IHE Intitute for water education Belgica

86. Raphael Rousseau; Xochitl Dominguez-Benetton; Marie-Line Délia; Bergel. A. (2013) Microbial bioanodes with high salinity tolerance for microbial fuel cells and microbial electrolysis cells, *Electrochemistry Communications* 33, 1-4.
87. Karthikeyan R.; Selvam A.; Cheng K. Y.; Wong J. W.-C. (2016) Influence of ionic conductivity in bioelectricity production from saline domestic sewage sludge in microbial fuel cells, *Bioresource technology* 200, 845-852.
88. Sánchez-Marañón M.; Romero-Freire A.; Martín-Peinado F. J. (2015) Soil-color changes by sulfuricization induced from a pyritic surface sediment, *CATENA* 135, 173-183.
89. Fossing H; Gallardo VA; Jorgensen BB; Huettel M; LP. N. (1995) Concentration and transport of nitrate by the mat-forming sulfur bacterium Thioploca., *Nature* 374,
90. M. Lenin Babu S. V. M. (2012) Influence of graphite flake addition to sediment on electrogenesis in a sediment-type fuel cell, *Bioresource Technology* 110, 206-213.
91. Hong S. W.; Kim H. S.; Chung T. H. (2010) Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells, *Environmental Pollution* 158, 185-191.
92. Morris J. M.; Jin S. (2012) Enhanced biodegradation of hydrocarbon-contaminated sediments using microbial fuel cells, *Journal of Hazardous Materials* 213–214, 474-477.
93. Thomas Y. R. J.; Picot M.; Carer A.; Berder O.; Sentieys O.; Barrière F. (2013) A single sediment-microbial fuel cell powering a wireless telecommunication system, *Journal of Power Sources* 241, 703-708.
94. Timothy Ewing; Phuc Thi Ha; Jerome T. Babauta; Nghia Trong Tang; Deukhyoun Heo; Beyenal H. (2014) Scale-up of sediment microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 272, 311-319.
95. Ghangrekar M. M.; Shinde V. B. (2007) Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production, *Bioresource Technology* 98, 2879-2885.
96. Hong S. W.; Chang I. S.; Choi Y. S.; Chung T. H. (2009) Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell, *Bioresource Technology* 100, 3029-3035.
97. Youssef M.; Valdez-Ojeda R.; Ku-Cauich J. R.; Escobedo-GraciaMedrano R. M. (2015) Enhanced protocol for isolation of plant genomic DNA, *Journal of Agriculture and Environmental Sciences* 4, 172-180.
98. Zhang F.; Tian L.; He Z. (2011) Powering a wireless temperature sensor using sediment microbial fuel cells with vertical arrangement of electrodes, *J. Power Sources* 196, 9568-9573.
99. Abazarian E.; Gheshlaghi R.; Mahdavi M. A. (2016) The effect of number and configuration of sediment microbial fuel cells on their performance in an open channel architecture, *J. Power Sources* 325, 739-744.
100. Kim Y.; Logan B. E.; Hatzell M., *Capacitor circuit for arrays of power sources such as microbial fuel cells*. 2013, Google Patents.
101. Alaraj M.; Ren Z. J.; Park J.-D. (2014) Microbial fuel cell energy harvesting using synchronous flyback converter, *Journal of Power Sources* 247, 636-642.
102. Sharif D.; Musa S. M.; Sah R. K.; Rahman S. (2012) Voltage Generated From Mangrove Forest Sediment Microbial Fuel Cell Through MODification Of Fuel Cell Components, *Internation al of Innovative Researchin Science, Engineering and Technology* 2, 7280-86.
103. Li H.; He W.; Qu Y.; Li C.; Tian Y.; Feng Y. (2017) Pilot-scale benthic microbial electrochemical system (BMES) for the bioremediation of polluted river sediment, *Journal of Power Sources* 356, 430-437.

104. Arias-Thode Y. M.; Hsu L.; Anderson G.; Babauta J.; Fransham R.; Obraztsova A.; Tukeman G.; Chadwick D. B. (2017) Demonstration of the SeptiStrand benthic microbial fuel cell powering a magnetometer for ship detection, *J. Power Sources* 356, 419-429.
105. Hsu L.; Mohamed A.; Ha P. T.; Bloom J.; Ewing T.; Arias-Thode M.; Chadwick B.; Beyenal H. (2017) The influence of energy harvesting strategies on performance and microbial community for sediment microbial fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 164, H3109-H3114.
106. Minka P. R., *Effect of cathode depth on sediment microbial fuel cell (SMFC) performance and microbial community structure* en *Department of Biology*. 2017, West Chester University: West Chester, Pennsylvania.
107. Abbas S. Z.; Rafatullah M.; Ismail N.; Syakir M. I. (2017) A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective, *International Journal of Energy Research* 41, 1242-1264.
108. Company H. en *Procedures Manual*. Hach DR/890 colorimeter. Handbook, USA, USA.
109. Abou-Krishna M. M.; Rageh H. M.; Matter E. A. (2008) Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media, *Surface and Coatings Technology* 202, 3739-3746.
110. Abou-Krishna M. M. (2005) Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath, *Applied Surface Science* 252, 1035-1048.
111. Wang H.; Ren Z.; Park J.-D. (2012) Power electronic converters for microbial fuel cell energy extraction: Effects of inductance, duty ratio, and switching frequency, *J POWER SOURCES* 220, 89-94.
112. Mitov M.; Bardarov I.; Mandjukov P.; Hubenova Y. (2015) Chemometrical assessment of the electrical parameters obtained by long-term operating freshwater sediment microbial fuel cells, *Bioelectrochemistry* 106, 105-114.
113. en *Standard Methods for examination of water and wastewater*, American public health association.
114. Kononova M. M.; Nowakowsky Z. T.; Newman D. C. A. ((1966)) Its nature, its role in soil formation and in soil fertility., en *Soil organic matter* Press n e P, Editor, (1966): New York, USA.
115. Sánchez Monedero M. A.; Roig A.; Cerraga J.; Bernal M. P.; Paredes C. ((2002)) Effects of HCl-HF purification treatment on chemical composition and structure of humic acids, *Eur.J.Soil Sci* 53, 375-381.
116. Zambrano A. J.; Contreras F. A.; Paolini J. E.; Rivero C. ((2011)) Caracterización espectroscópica de enmiendas orgánicas, *Revista de investigación y difusión científica agropecuaria* 15, 67-85.
117. Chen Y.; Senesi N.; Schnitzer M. (1977) Information provided on humic substances by E4/E6 ratios 1, *Soil science society of America journal* 41, 352-358.
118. Hong S. W.; Kim H. S.; Chung T. H. ((2010)) Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells, *ENVIRON POLLUT* 158, 185-191.
119. Gigliotti G.; Businelli D.; Giusquiani P. (1999) Composition changes of soil humus after massive application of urban waste compost: a comparison between FT-IR spectroscopy and humification parameters, *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 55, 23-28.
120. Antonopolou G.; Stamatelatos K.; Bebelis S.; Lyberatos G. (2010) Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell, *BIOCHEM ENG J* 50, 10-15.

121. Chiou C. T.; Kile D. E. (2000) Contaminant Sorption By Soil and Bed Sediment, *U.S. Department of interior, U.S. Geological Survey, Reston, VA.*
122. Rezaei F.; Richard T. L.; Brennan R. A.; Logan B. E. ((2007)) Substrate-enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems, *Environ Sci. Technol* 41, 4053–4058.
123. Sherafatmand M.; Ng H. Y. (2015) Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Bioresource Technology* 195, 122-130.
124. Perelo L. W. (2010) Review: in situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments, *Journal of Hazardous Materials* 177, 81-89.
125. Chun C. L.; Payne R. B.; Sowers K. R.; May H. D. (2013) Electrical stimulation of microbial PCB degradation in sediment, *Water Research* 47, 141-152.
126. González-Gamboa N. K.; Valdés-Lozano D. S.; Barahona-Pérez L. F.; Alzate-Gaviria L.; Domínguez-Maldonado J. A. (2017) Removal of organic matter and electricity generation of sediments from Progreso, Yucatan, Mexico, in a sediment microbial fuel cell, *Environmental Science and Pollution Research* 24, 5868-5876.
127. Bravo I.; Marquinez L.; Potosi S. (2007) Fraccionamiento del fósforo y correlación con la materia orgánica en dos suelos del Departamento del Cauca, *Rev. Soc. Col. Cien. Suelo. Bogotá-Colombia. Suelos Ecuatoriales* 37, 147-154.
128. Theng B. (2012) Humic substances, en *Developments in Clay Science*, 2012, Elsevier. p. 391-456.
129. Yan Z.; Song N.; Cai H.; Tay J.-H.; Jiang H. (2012) Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide, *Journal of hazardous materials* 199, 217-225.
130. Mosquera C. S.; Bravo I.; Hansen E. W. ((2007)) Comportamiento estructural de los ácidos húmicos obtenidos de un suelo andisol del departamento del cauca *REV COLOMB QUIM* 36, 31-41.
131. Hocaoglu S. M.; Orhon D. (2013) Particle size distribution analysis of chemical oxygen demand fractions with different biodegradation characteristics in black water and gray water, *CLEAN–Soil, Air, Water* 41, 1044-1051.
132. Yin Y.; Zhang Y.; Liu X.; Zhu G.; Qin B.; Shi Z.; Feng L. (2011) Temporal and spatial variations of chemical oxygen demand in Lake Taihu, China, from 2005 to 2009, *Hydrobiologia* 665, 129-141.
133. Kumar A.; Siggins A.; Katuri K.; Mahony T.; O’Flaherty V.; Lens P.; Leech D. (2013) Catalytic response of microbial biofilms grown under fixed anode potentials depends on electrochemical cell configuration, *Chemical Engineering Journal* 230, 532-536.
134. Lein A. Y.; Kravchishina M. D.; Politova N. V.; Savvichev A. S.; Veslopolova E. F.; Mitskevich I. N.; Ul’yanova N. V.; Shevchenko V. P.; Ivanov M. V. (2012) Transformation of particulate organic matter at the water-bottom boundary in the Russian Arctic seas: Evidence from isotope and radioisotope data, *Lithology and Mineral Resources* 47, 99-128.
135. Sajana T. K.; Ghangrekar M. M.; Mitra A. (2017) INFLUENCE OF ELECTRODE MATERIAL ON PERFORMANCE OF SEDIMENT MICROBIAL FUEL CELL REMEDIATING AQUACULTURE WATER, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* 16,
136. Xu B.; Ge Z.; He Z. (2015) Sediment microbial fuel cells for wastewater treatment: challenges and opportunities, *Environmental Science: Water Research & Technology* 1, 279-284.

137. Sajana T. K.; Ghangrekar M. M.; Mitra A. (2014) Effect of operating parameters on the performance of sediment microbial fuel cell treating aquaculture water, *Aquacultural Engineering* 61, 17-26.
138. Froelich P. N.; Klinkhammer G.; Bender M. L.; Luedtke N.; Heath G. R.; Cullen D.; Dauphin P.; Hammond D.; Hartman B.; Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
139. Wang Y.; Francis A. J. (2005) Evaluation of microbial activity for long-term performance assessments of deep geologic nuclear waste repositories, *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* 6, 43-50.
140. Majumder D.; Maity J. P.; Chen C.-Y.; Chen C.-C.; Yang T.-C.; Chang Y.-F.; Hsu D.-W.; Chen H.-R. (2014) Electricity generation with a sediment microbial fuel cell equipped with an air-cathode system using photobacterium, *International journal of hydrogen energy* 39, 21215-21222.
141. Min B.; Poulsen F. W.; Thygesen A.; Angelidaki I. (2012) Electric power generation by a submersible microbial fuel cell equipped with a membrane electrode assembly, *BIORESOURSE TECHNOL* 118, 412-417.
142. Kim J. R.; Premier G. C.; Hawkes F. R.; Dinsdale R. M.; Guwy A. J. (2009) Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode, *J POWER SOURCES* 187, 393-399.
143. Castaneda H.; Benetton X. D. (2008) SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions, *Corrosion Science* 50, 1169-1183.
144. Ramasamy R. P.; Ren Z.; Mench M. M.; Regan J. M. (2008) Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells, *Biotechnology and bioengineering* 101, 101-108.
145. He Z.; Mansfeld F. (2009) Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies, *ENERG ENVIRON SCI* 2, 115-119.
146. Chiou C.; Kile D. (2000) Contaminant Sorption by Soil and Bed Sediment, US Department of the Interior, *US Geological Survey: Reston, VA*
147. Zhou Y.-L.; Jiang H.-L.; Cai H.-Y. (2015) To prevent the occurrence of black water agglomerate through delaying decomposition of cyanobacterial bloom biomass by sediment microbial fuel cell, *Journal of hazardous materials* 287, 7-15.
148. Lu L.; Yazdi H.; Jin S.; Zuo Y.; Fallgren P. H.; Ren Z. J. (2014) Enhanced bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil using pilot-scale bioelectrochemical systems, *Journal of hazardous materials* 274, 8-15.
149. Velasco M. I.; Campitelli P. A.; Ceppi S. B.; Havel ((2004)) Analysis of humic acid from compost of urban wastes and soil by fluorescence spectroscopy, *Agriscientia* 21, 31-38.
150. Syed Zaghum Abbas; Mohd Rafatullah; Norli Ismail; Syakir M. I. (2017) A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective, *International Journal of Energy Research*
151. Lein A. Y.; Kravchishina M.; Politova N.; Savvichev A.; Veslopolova E.; Mitskevich I.; Ul'yanova N.; Shevchenko V.; Ivanov M. (2012) Transformation of particulate organic matter at the water-bottom boundary in the Russian Arctic seas: Evidence from isotope and radioisotope data, *Lithology and Mineral Resources* 47, 99-128.
152. Sajana T.; Ghangrekar M.; Mitra A. (2013) Application of sediment microbial fuel cell for in situ reclamation of aquaculture pond water quality, *Aquacultural engineering* 57, 101-107.

153. Alzate-Gaviria L.; García-Rodríguez O.; Flota-Bañuelos M.; Del Rio Jorge-Rivera F.; Cámara-Chalé G.; Domínguez-Maldonado J. (2016) Stacked-MFC into a typical septic tank used in public housing, *Biofuels* 7, 79-86.
154. Arnold D. P.; Cheng S.; Challa V. R., *Wireless power transfer via electrodynamic coupling*. 2018, Google Patents.
155. Pletcher D.; Greff R.; Peat R.; Peter L.; Robinson J. en *Instrumental methods in electrochemistry*, Elsevier.
156. Ieropoulos I.; Greenman J.; Melhuish C. (2008) Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: stack configuration and scalability, *International Journal of Energy Research* 32, 1228-1240.