



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

“Evaluación del Desempeño de Celdas de Combustible
Microbianas de Sedimentos Marinos de Cinco Puntos
de la Zona Costera de Yucatán”

Tesis que presenta

IBQ. Ana Rosa Maciel Carmona

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán

(Febrero de 2011)

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades, Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán a 28 de Febrero del 2011

I.B.Q Ana Rosa Maciel Carmona

La presente tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable, del Centro de Investigación de Yucatán, A.C., bajo la dirección de la Dra. Liliana Alzate Gaviria y codirección del Dr. Javier Mijangos Cortés.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela
Director Académico
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Lilita Alzate Gaviria por su confianza, tiempo, motivación, apoyo, paciencia y ayuda en la elaboración de este trabajo de investigación.

Al Dr. Javier Mijangos por su amistad, apoyo, motivación, consejos y recomendaciones durante la elaboración de esta tesis. Gracias por su apoyo durante los momentos difíciles.

A la M.C Alicia Cardós Vidal por su tiempo, recomendaciones y observaciones durante el transcurso de la elaboración de la tesis.

A la Dra. Daniella Pacheco y al Dr. Manuel Flota, por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo.

Al CICY y a la Unidad de Energía Renovable por proporcionar las instalaciones para llevar a cabo la parte experimental del presente proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No.224387 otorgada para los estudios de maestría.

Al Fondo Sectorial CONAFOVI-CONACYT por el apoyo financiero otorgado para este trabajo a través del proyecto CONAFOVI-2008-C01-101284.

Al M.C Jorge Dominguez Maldonado por su amistad, apoyo y consejos otorgados durante la realización de esta tesis.

A Isaura España por siempre estar a mi lado apoyándome y brindándome su amistad sincera e incondicional, gracias por tu ayuda con las correcciones.

Y de manera muy especial a todos mis compañeros que compartieron conmigo esta etapa de conocimientos y aprendizaje.

DEDICATORIA

A mi padre por buscar siempre mi bienestar, y por estar siempre a mi lado aconsejándome sabiamente.

A mi madre por ser mi amiga y compañera, por tus palabras de aliento, consejos, enseñanzas e infinito amor.

A mis hermanos por estar siempre presentes, acompañándome y escuchándome. Gracias por estar en otro momento importante de mi vida.

A Naomi gracias por alegrarme con tu presencia.

A mis tíos Mayte Carmona y Jose Luis Christfield, por todo su cariño y apoyo brindado.

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| Resumen | viii |
| Abstract | ix |
| Introducción | 1 |
| Objetivos | 4 |
| CAPITULO 1: Antecedentes | 5 |
| 1.1 Tipos de Celdas de Combustible Biológicas | 5 |
| 1.2 Antecedentes de las CCM | 6 |
| 1.3 Celdas de Combustible Microbianas (CCM) | 8 |
| 1.3.1 Definición | 8 |
| 1.3.2 Componentes | 8 |
| 1.3.2.1 Electroodos | 9 |
| 1.3.2.2 Membrana intercambiadora de protones (PEM) | 10 |
| 1.3.2.3 Biocatalizadores | 11 |
| 1.3.2.4 Sustratos | 13 |
| 1.3.3 Funcionamiento | 13 |
| 1.3.4 Mecanismos de transferencia de electrones | 14 |
| 1.3.4.1 Transferencia por contacto directo | 15 |
| 1.3.4.2 Transferencia por mediadores | 15 |
| 1.3.4.3 Transferencia por medio de los nanocables bacterianos o pilis | 16 |
| 1.3.5 Factores que afectan la generación de energía en un CCM | 17 |
| 1.3.5.1 Potencial de Hidrógeno (pH) | 18 |
| 1.3.5.2 Velocidad de degradación del sustrato | 18 |
| 1.3.5.3 Sobrepotencial | 19 |
| 1.3.5.4 Pérdidas por activación | 19 |
| 1.3.5.5 Pérdidas óhmicas | 20 |
| 1.3.5.6 Pérdidas por transferencia de masa | 20 |
| 1.3.6 Aplicaciones de las CCM | 21 |
| 1.4 Celdas de Combustible Microbianas de Sedimento (CCMS) | 22 |

| | |
|---|----|
| 1.4.1 Funcionamiento de las CCMS | 27 |
| 1.4.2 Factores que afectan el desempeño de las CCMS | 29 |
| CAPÍTULO 2: Materiales y Métodos | 34 |
| 2.1 Selección de los sitios de muestreo para los sedimentos marinos | 35 |
| 2.1.1 Colecta de los sedimentos marinos y agua de mar | 35 |
| 2.1.2 Caracterización de sedimentos marinos | 36 |
| 2.2 Parámetros evaluados | 37 |
| 2.2.1 Determinación de Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV) | 37 |
| 2.2.2 Determinación de la DQO en el agua de mar | 39 |
| 2.2.3 Determinación de la DBO en el agua de mar | 40 |
| 2.3 Diseño de experimento y evaluación de las CCMS | 40 |
| 2.3.1 Variación en el área catódica | 40 |
| 2.3.2 Variación en la distancia entre electrodos | 41 |
| 2.3.3 Blanco con sedimentos y agua de mar estéril | 42 |
| 2.3.4 Prueba estadística | 42 |
| CAPÍTULO 3: Resultados y Discusiones | 43 |
| 3.1 Caracterización inicial de los sedimentos marinos y el agua de mar | 43 |
| 3.2 Determinación de las densidades de potencia y corriente generadas en las CCMS a partir de los 5 diferentes sedimentos marinos | 45 |
| 3.3 Remoción de carga orgánica en las CCMS | 49 |
| 3.4 Selección de las dos muestras con mayor potencial para generar energía | 51 |
| 3.5 Efecto del área del electrodo en las CCMS con los dos sedimentos marinos elegidos | 52 |
| 3.5.1 Caracterización de los dos sedimentos marinos seleccionados | 52 |
| 3.5.2 Densidades de potencia para diferentes áreas catódicas | 53 |
| 3.5.3 Densidades de corriente para diferentes áreas catódicas | 55 |
| 3.5.4 Caracterización de los sedimentos marinos después de 17 días de operación batch en las CCMS Telchac y Dzilam de Bravo | 56 |
| 3.6 Efecto de la distancia entre electrodos en las CCMS con un sedimento marino (Telchac) | 57 |
| 3.6.1 Densidades de corriente y potencia generadas en las CCMS para tres diferentes distancias entre los electrodos | 57 |

| | |
|---|----|
| 3.6.2 Caracterización de los sedimentos marinos después de 17 días de operación en batch para CCMS a diferentes distancias entre electrodos | 59 |
| 3.6.3 Densidades de corriente y potencia generadas por las celdas estériles | 60 |
| 3.6.4 Presencia de microorganismos en la superficie de los electrodos de tela de carbón | 60 |
| Conclusiones | 62 |
| Perspectivas | 63 |
| Bibliografía | 64 |

LISTADO DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1 Comparación entre celdas de combustible catalíticas y microbianas | 6 |
| Tabla 1.2 Microorganismos utilizados en el ánodo de las CCM | 11 |
| Tabla 1.3 Parámetros que definen el desempeño de las CCM | 17 |
| Tabla 1.4 Distintas aplicaciones de las CCM | 22 |
| Tabla 1.5 Producción de corriente con diferentes áreas de electrodos | 27 |
| Tabla 1.6 Comparación de parámetros de desempeño en CCMS | 32 |
| Tabla 2.1 Sitios de muestreo | 36 |
| Tabla 3.1 Caracterización de sedimentos y agua de mar para los 5 sitios de muestreo en la zona costera de Yucatán. (Julio) | 43 |
| Tabla 3.2 Caracterización del agua de mar y sedimentos de Telchac y Dzilam de Bravo. (Octubre) | 53 |
| Tabla 3.3 Contenido de materia orgánica final en sedimentos y agua de mar después del tiempo de operación batch de las CCMS con tres diferentes áreas catódicas | 57 |
| Tabla 3.4 Contenido de materia orgánica en sedimentos (SV) y agua de mar (DQO) después del tiempo de operación de las CCMS con tres distancias entre electrodos | 60 |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Diagrama esquemático del principio de funcionamiento de una CCM | 8 |
| Figura 1.2 Conversión de energía en una CCM | 14 |
| Figura 1.3 Representación esquemática de las pérdidas de potencial catódicas | 21 |
| Figura 1.4 Diseño experimental de las CCMS utilizado en el estudio de Mohan <i>et al.</i> (2008), colocadas en cuerpos de corrientes y sin corrientes | 24 |
| Figura 1.5 Componentes de una estación meteorológica en altamar utilizando una celda de combustible microbiana para la generación de energía | 25 |
| Figura 1.6. CCMS utilizando un cátodo de tipo rotatorio con el objetivo de aumentar la concentración de OD | 25 |
| Figura 1.7 Esquema de una Celda de Combustible Microbiana de Sedimentos (CCMS) | 27 |
| Figura 1.8 Representación esquemática del principio de operación de los mediadores en una CCMS | 28 |
| Figura 2.1 Diagrama resumen de la metodología realizada en este estudio | 34 |
| Figura 2.2 Nucleador utilizado para el muestreo de sedimentos en este estudio | 35 |
| Figura 2.3 CCMS tipo “H” utilizada durante la Fase 1 de la estrategia experimental | 37 |
| Figura 2.4 Ilustración correspondiente a la determinación de sólidos totales | 38 |
| Figura 2.5 Ilustración correspondiente a la determinación de sólidos volátiles | 39 |
| Figura 2.6 Ilustración del equipo utilizado para la determinación del DQO | 39 |
| Figura 2.7 CCMS de una sola cámara, con 3 diferentes áreas catódicas (2, 4 y 6 cm ²) utilizadas durante la Fase 2 de la estrategia experimental | 41 |
| Figura 2.8 CCMS de una sola cámara, con 3 diferentes distancias entre electrodos (5 cm, 10 cm y 15 cm) utilizadas durante la Fase 3 de la estrategia experimental. | 42 |
| Figura 3.1 Potenciales generados en las CCMS para los 5 sedimentos marinos (Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal) | 46 |
| Figura 3.2 Densidades de corriente generadas en las CCMS para los 5 sedimentos marinos (Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal) | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.3 Densidades de potencia generadas en las CCMS para los 5 sedimentos marinos (Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal) | 47 |
| Figura 3.4 Demanda Química de Oxígeno en el agua de mar al inicio y al final del tratamiento en las CCMS para los 5 sedimentos marinos | 49 |
| Figura 3.5 Porcentaje de Sólidos Volátiles antes y después del tiempo de operación en las CCMS para los 5 sedimentos marinos | 50 |
| Figura 3.6 Conductividad del agua de mar antes y después del tiempo de operación en las CCMS | 51 |
| Figura 3.7 Densidades de potencia generada para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Dzilam de Bravo | 53 |
| Figura 3.8 Densidades de potencia generada para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Telchac | 54 |
| Figura 3.9 Densidades de corriente generadas para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Dzilam de Bravo | 55 |
| Figura 3.10 Densidades de corriente generadas para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Telchac | 56 |
| Figura 3.11 Densidades de potencia para tres distancias entre electrodos correspondientes a Telchac | 58 |
| Figura 3.12 Densidades de corriente para tres distancias entre electrodos correspondientes a Telchac | 59 |
| Figura 3.13 Microorganismos sobre la superficie del ánodo de CCMS inmersas en sedimentos marinos de Telchac, Yucatán, México a los 17 días de operación | 61 |

ABREVIATURAS

CCM: Celda de Combustible Microbiana

CCMS: Celda Combustible Microbiana de Sedimento

CEB: Celdas Electro-biocatalizadas

DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno

DQO: Demanda Química de Oxígeno

NAD: Nicotinamida Adenina Dinucleótido

NADH: Forma reducida de la Nicotinamida Adenina Dinucleótido

OD: Oxígeno Disuelto

OPC: Potencial a Circuito Abierto

PEM: Membrana Intercambiadora de Protones

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

ST: Sólidos Totales

SV: Sólidos Volátiles

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron cinco sedimentos marinos provenientes de la Península de Yucatán para ser utilizados como sustrato en una Celda de Combustible Microbiana de Sedimentos (CCMS). Los sedimentos marinos evaluados fueron: Progreso, Telchac, Dzilam de Bravo, Sisal y Celestún. Presentando un porcentaje de SV de 2.62, 3.20, 2.29, 3.54 y 2.02 respectivamente.

Las CCMS fueron evaluadas a nivel laboratorio con la finalidad de observar el potencial de esta tecnología para generación de electricidad y remoción de materia orgánica de los sedimentos. La configuración de las CCMS fue de una sola cámara, sin la utilización de una membrana de intercambio protónico debido a que las condiciones anaerobias requeridas por los microorganismos en el compartimiento del ánodo se logran al estar enterrado en los sedimentos.

Las CCMS Dzilam de Bravo y Telchac generaron densidades de potencia de 9.92 mW/m^2 y 17.30 mW/m^2 respectivamente durante la Fase 1. Estos resultados demostraron que los sedimentos Dzilam de Bravo y Telchac tienen potencial de ser usados como sustrato para generar energía, inclusive los resultados mostrados son mejores a valores reportados por otros investigadores. Al mismo tiempo se observó una disminución de la materia orgánica y de los sólidos volátiles en los sedimentos marinos y en el agua de mar.

Durante la Fase 2 se observó que el área catódica afectó la generación de potencia de las CCMS tanto en Telchac como Dzilam de Bravo se observó un aumento en las mismas con un área catódica de 6 cm^2 . Las densidades de potencia generadas fueron de 35.73 mW/m^2 para Dzilam de Bravo y de 132.61 mW/m^2 para Telchac. Durante la Fase 3 se observó que la distancia entre ánodo y cátodo óptima fue la de 5 cm generándose una potencia de salida de 94.59 mW/m^2 al utilizar el sedimento de Telchac. Mediante un análisis estadístico tipo ANOVA se mostró que no existieron diferencias significativas en los sedimentos y agua de mar antes y después del tiempo de operación de las CCMS. Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se observó la presencia de biopelículas en la superficie de los electrodos de tela de carbón, utilizados en las CCMS con sedimento proveniente de Telchac.

ABSTRACT

In this work we evaluated the potential of five marine sediments all from Peninsula of Yucatan to be used as a substrate in a SMFC's. Marine sediments were: Progreso, Telchac, Dzilam de Bravo, Sisal y Celestún. These showed a SV percentage of 2.62, 3.20, 2.29, 3.54 y 2.02 respectively.

The SMFC's were evaluated at laboratory scale in order to observe the potential of this technology for electricity generation and removal of organic matter in sediments. The configuration of the CCMS was a single camera without a proton exchange membrane (PEM), because the anaerobic conditions required by the microorganisms in the anode compartment are accomplished by being buried in sediments.

The SMFC's Telchac and Dzilam de Bravo generated power densities of 9.92 mW/m² and 17.30 mW/m², respectively during Phase 1. An statistical design (t-student) that there were statistical differences before and after the operation time of the SMFC's which indicated that these systems reduce the concentrations of organic matter in it. Results demonstrated that the sediments Telchac and Dzilam de Bravo have potential to be used as a substrate for energy, including the results shown are better than values reported by other researchers.

During Phase 2 showed that the cathode area affected the power generation of both SMFC's Dzilam Bravo Telchac, as there was an increase in the same with a cathode area of 6 cm². Power densities were generated for Dzilam de Bravo 35.73 mW/m² and 132.61 mW/m² by Telchac. During Phase 3 it was observed that the optimum distance between anode and cathode was 5 cm generating a power output of 94.59 mW/m². Through a statistic analysis ANOVA was showed that there were no significant differences in sediment and sea water before and after the time of operation of the SMFC's. An analysis in scanning electron microscopy showed the presence of biofilms on the surface of carbon cloth electrodes used in SMFC's with sediment from Telchac.

INTRODUCCIÓN

Cada año la demanda de energía a nivel global está en aumento, mientras que los productos provenientes del petróleo, los cuales actualmente abastecen dicha demanda, contribuyen al incremento de los gases de efecto invernadero, siendo éstos la principal causa del calentamiento global actual y futuro de nuestro planeta [1, 2]. Para mitigar los efectos adversos de una crisis energética mundial y disminuir la contaminación que contribuye al cambio climático, es necesario desarrollar fuentes de energía sostenibles que no generen emisiones de CO₂ al ambiente como una alternativa a los combustibles fósiles [2, 3]. De esta manera, la biomasa se perfila como una opción ya que la energía contenida en la misma puede ser obtenida sin la necesidad de utilizar un proceso de combustión, sino con la ayuda de microorganismos los cuales a través de su metabolismo pueden obtener electrones de alta energía [4, 5]. Dentro de las principales formas de obtener energía con la ayuda del metabolismo microbiano se encuentran las siguientes: metanogénesis (CH₄), el biohidrógeno (H₂) y actualmente las Celdas de Combustible Microbianas (CCM), las cuales han cobrado auge en los últimos años como una opción de conversión de una amplia gama de desechos orgánicos en electricidad [6, 7].

Una CCM es un sistema bioquímico catalizador, el cual genera electricidad a partir de la oxidación de la fracción biodegradable de la materia orgánica, en presencia de microorganismos o enzimas [8, 9, 10, 11]. Durante los últimos 10 años esta tecnología ha surgido como una alternativa para generación de energía de forma limpia, ya que se han logrado avances importantes para incrementar la eficiencia de estos dispositivos tanto para la generación de electricidad como para la generación de hidrógeno por medio de Celdas de Electrólisis Biocatalizadas. Una posible aplicación de la tecnología de las CCM es en cuerpos de agua, donde, la energía eléctrica puede ser obtenida de los sedimentos acuáticos ricos en materia orgánica y sin la necesidad de ser reemplazadas como ocurre con las fuentes de potencia convencionales de energía como las baterías [12]. Reimers *et al.* (2001) fue el primero en desarrollar un nuevo concepto de CCM, a la que denominó Celda de Combustible Microbiana de Sedimento (CCMS), donde las bacterias presentes en los sedimentos eran capaces de mantener una generación constante de energía [13]. Dicho sistema consiste en colocar un ánodo en los sedimentos, creando las condiciones anaeróbicas deseadas, mientras que el cátodo es sumergido en la columna del agua y colocado por encima del ánodo [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Las bacterias electrogénicas

presentes en los sedimentos transfieren los electrones producidos durante la oxidación de la materia orgánica hacia el ánodo y el oxígeno es reducido en la columna de agua al aceptar los electrones que llegan al cátodo, dando como resultado corriente eléctrica [13]. En la mayoría de las pruebas llevadas a cabo en ambientes marinos, los microorganismos presentes sobre el ánodo han sido principalmente de dos tipos, el primero se encuentra dentro de la familia de las *Geobacteraceae*, muy similar a la *Desulfuromonas acetoxidans* [15,20], la cual es conocida por llevar a cabo la oxidación del acetato. El segundo tipo de microorganismos encontrados en la superficie del ánodo es la bacteria *Desulfobulbus* o *Desulfucapsa*, la cual oxida el azufre elemental presente en los sedimentos marinos a sulfuro [15, 20, 21, 22, 23].

Los primeros reportes de las CCMS produjeron una densidad de potencia entre 10 y 20 mW/m² [23, 12, 14, 17], con contenidos de materia entre 2 y 6% [12, 17]. La gran mayoría de esta materia orgánica proviene principalmente de fitoplancton muerto o detritus vegetativo [24].

A partir de que se sabe que los sedimentos pueden ser utilizados como sustrato para las CCMS el interés en este tipo de sistemas ha ido en aumento, siendo utilizadas para suministrar potencia a sensores ambientales (temperatura del aire, humedad relativa y temperatura del agua), o para transmisores de datos en medio del océano. Este principio ha sido recientemente demostrado con una CCMS que contiene un bio-ánodo, el cual provee de energía a una boya meteorológica y a un transmisor de datos con un intervalo de potencia consumida de 18 mW [25].

Al igual que las CCM convencionales, las CCMS se ven afectadas por una serie de factores; dentro de los que podemos mencionar, el área del electrodo, la distancia entre los mismos, la conductividad del electrolito, el pH, la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto, la cantidad de materia orgánica, así como la naturaleza del cuerpo de agua y las características de la misma [26, 27]. Se ha observado que las CCMS operadas en cuerpos de agua salada han generado mejores potencias de salida, atribuyendo este desempeño a las diferencias en la conductividad del agua de mar (50,000 μ S), que cuando estas son colocadas en cuerpos de agua dulce versus 50 μ S a una temperatura de 20°C [13]. Sin embargo, esto no implica que dichos sistemas no puedan ser operados en cuerpos de agua dulce, donde se ha mostrado que la generación de potencia puede ser mejorada configurando las CCMS en paralelo y utilizando más de un electrodo (ánodo) [26]. Una ventaja adicional de estos sistemas es que no necesitan ser aireados

de forma artificial, debido a que el oxígeno disuelto necesario para llevar a cabo la reacción catódica, se encuentra de manera natural en la columna de agua; además de no necesitar una membrana de intercambio protónico pues los protones migran de manera natural hacia el cátodo debido al potencial generado en el agua [13].

En el presente trabajo se estudia el desempeño de CCMS a escala laboratorio utilizando como sustrato la materia orgánica presente en sedimentos marinos provenientes de Yucatán (Progreso, Telchac, Dzilam de Bravo, Sisal y Celestún).

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el potencial de 5 sedimentos marinos provenientes de la zona costera de Yucatán (Progreso, Telchac, Dzilam de Bravo, Sisal y Celestún) para ser utilizados como sustrato en Celdas de Combustible Microbianas de Sedimento.

Objetivos Particulares

- Caracterizar los sedimentos marinos y el agua de mar proveniente de los diferentes sitios de muestreo con base a parámetros fisicoquímicos (pH, Oxígeno Disuelto, Conductividad, Sólidos Volátiles y DQO).
- Evaluar el desempeño de las CCMS en términos de densidad de potencia y densidad de corriente.
- Evaluar el desempeño de las CCMS utilizando diferentes áreas del cátodo y distancias entre electrodos.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

El abastecimiento de energía es uno de los principales problemas actuales a nivel mundial y las investigaciones recientes se han enfocado principalmente en la obtención de energía a partir de fuentes renovables. Una tecnología utilizada son las Celdas de Combustible Microbianas (CCM), las cuales convierten la energía almacenada en los enlaces químicos de los compuestos orgánicos en energía eléctrica a través de reacciones catalíticas llevadas a cabo por microorganismos [3].

1.1 Tipos de Celdas de Combustible Biológicas.

Éstas pueden ser clasificadas en celdas enzimáticas y celdas de combustible microbianas (CCM). Las primeras utilizan enzimas como catalizadores para generar energía; sin embargo, debido a su tamaño solo logran obtener un pequeño porcentaje de los electrones disponibles en los compuestos orgánicos; mientras que las CCM solo utilizan microorganismos como catalizadores para convertir la energía química de un sustrato en electricidad [28, 29].

La electricidad generada por una CCM puede obtenerse de una gran variedad de compuestos orgánicos [3, 4, 8, 26, 30]. Estos sistemas pueden obtener hasta un 90 % de eficiencia coulombica (cantidad de electrones contenidos en los compuestos orgánicos) y pueden ser autosuficientes cuando la población microbiana logra conservar la energía desde el proceso de transferencia de electrones hasta su aceptor final (electrodo) [31]. Además, las CCM pueden ser una fuente de energía particularmente atractiva en lugares alejados y en regiones o países en desarrollo que aún no se encuentran preparados con redes eléctricas centralizadas.

Dentro de las CCM se encuentra una variante que utiliza los sedimentos marinos como combustible para generar energía a la cual se le ha denominado CCMS [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 26, 27].

Como se puede observar en la Tabla 1.1, las CCM presentan ventajas únicas en comparación con las celdas catalíticas, debido a que éstas últimas requieren de catalizadores costosos para promover la oxidación de los electrones donadores, altas temperaturas de operación (por arriba de los 80°C) y uso de combustibles (metanol,

etanol, H₂, entre otros.) que requieren ser purificados para evitar el envenenamiento de los electrodos, lo que aumenta el costo de las mismas [32].

Tabla 1.1 Comparación entre celdas de combustible catalíticas y microbianas

| | Celdas de Combustible Catalíticas | Celdas de Combustible Microbianas |
|----------------------------|--|--|
| Catalizadores | Metales Nobles | Enzimas o Microorganismos |
| Ph | Soluciones ácidas (pH < 1) | Soluciones neutras (pH 7) |
| Temperatura (°C) | Sobre 80°C | Temperatura Ambiente |
| Electrolito | Ácido fosfórico, Ácido sulfúrico, etc. | Solución de fosfato |
| Eficiencia (%) | 40-60 | Alrededor del 90 |
| Voltaje(V) | ~1 | ~1 |
| Tipo de Combustible | Metanol, H ₂ | Carbohidratos, materia orgánica, etc. |

1.2 Antecedentes de las CCM.

La conexión entre la electricidad y la biología fue explorada por Luigi Galvani, éste fue el primero en observar el fenómeno bioeléctrico cuando una rana se movía después de pasar una corriente eléctrica a través de una extremidad inferior. A partir de este experimento se observó que muchas vías biológicas pueden tener una faceta bioelectroquímica la cual puede ser utilizada para generar electricidad [11, 32].

No fue hasta 1910 cuando Michael Potter profesor de botánica en la Universidad de Durman, que llegó a la conclusión de que a partir de la degradación microbiana de compuestos orgánicos se podía generar energía eléctrica [2, 11, 32]. Veinte años más tarde, Cohen confirmó esos resultados al construir una CCM en serie que generaba un voltaje de 35 V al aplicarle una corriente de 0.2 mA [29, 32]. Aunque estos resultados pueden considerarse como el nacimiento de las CCM, no fue hasta los años 60's que la idea original fue retomada en el marco del programa espacial de la NASA, como oportunidad para generar energía eléctrica a partir de residuos humanos durante los vuelos espaciales. Durante este tiempo, se observó que la complejidad de los procesos bioelectroquímicos tenía que ser investigada en programas a largo plazo. En 1963, las CCM tenían el potencial para ser utilizadas como una fuente generadora de energía para

radios, luces de señalización, y aparatos marinos. Sin embargo, no tuvieron el éxito esperado debido a los avances en otras tecnologías de energía alternativa, como la energía solar fotovoltaica, lo que condujo a que el interés en ellas disminuyera.

Más tarde, durante la crisis petrolera entre los 70's y 80's el interés en la tecnología de las CCM volvió a resurgir. Karube *et al.* (1986) utilizaron algas y bacterias siendo así los primeros organismos utilizados en estos sistemas [32, 33].

Williams *et al.* (1966) demostraron que al utilizar cáscara de arroz como combustible en una CCM se podía producir una corriente de 40 mA a 6 V [34]. Yao *et al.* (1969) observaron que la glucosa podía utilizarse como combustible en una CCM en presencia de platino. Más tarde, Karube *et al.* (1986) obtuvieron la generación de una corriente de 300 mA a partir de una CCM que contenía cyanobacterias (*Anabaena* spp.) utilizando como electrolito una solución de ácido fosfórico [35].

Posteriormente, Bennetto *et al.* (1981, 1983 y 1985) lograron contribuciones notables a las CCM añadiendo mediadores a las mismas, los cuales son compuestos que pueden entrar en la célula, aceptan electrones de varios acarreadores intracelulares, salir de la misma célula en estado reducido y donar los electrones al ánodo; mejorando así la transferencia de electrones y la velocidad de reacción [36, 37, 38]. Los mediadores juegan un papel fundamental en la transferencia de electrones, en aquellos microorganismos que son incapaces de transferir electrones al ánodo de manera directa [39].

A principios de los 90's, las celdas de combustible comenzaron a ser más importantes y el trabajo de investigación sobre las CCM se incrementó. Durante este tiempo Rohbark *et al.* (1982) diseñaron una CCM, en la cual, se utilizó *Clostridium Butyricum* como material biológico para generar hidrógeno a partir de la fermentación de glucosa [40].

A finales de los 90's hubo un resurgimiento y un crecimiento más notable de esta tecnología impulsado por el aumento en la demanda energética, las consecuencias ambientales debido al uso excesivo de combustibles fósiles y al mismo tiempo la necesidad de desarrollar tecnologías que contribuyeran a alcanzar la sustentabilidad ambiental.

1.3 Celdas de Combustible Microbianas (CCM).

1.3.1 Definición.

Una Celda de Combustible Microbiana es un dispositivo que convierte la energía química en eléctrica con ayuda de reacciones metabólicas llevadas a cabo por microorganismos.

Como se puede observar en la figura 1.1, la estructura básica de una CCM para la producción de electricidad consta de tres componentes físicos: el ánodo, el cátodo, y una membrana de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés), ésta última tiene la función de dividir el compartimiento anódico del catódico. Sin embargo, ésta no es la única configuración, ya que en la literatura se observan una amplia variedad de ellas; entre las que se encuentran: celdas de dos compartimientos, de un compartimiento (con o sin PEM), de flujo ascendente, tubulares, entre otras [6, 7, 41].

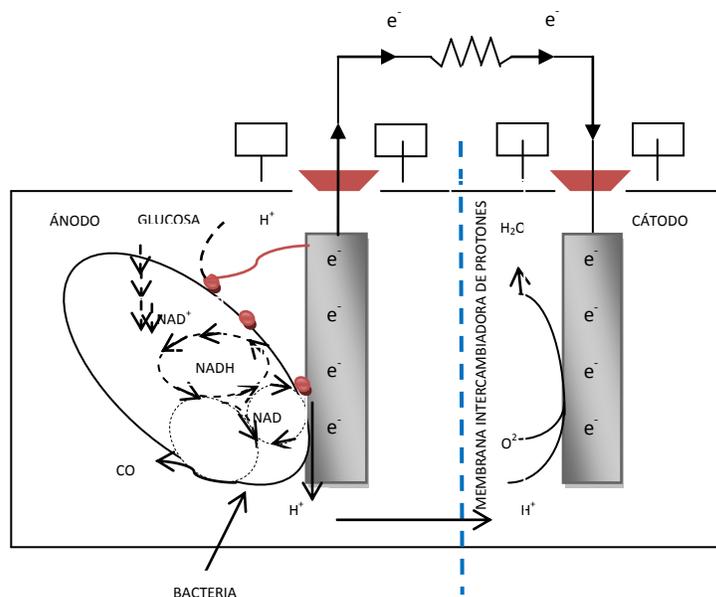


Figura 1.1 Diagrama esquemático del principio de funcionamiento de una CCM [6]

1.3.2 Componentes.

Una CCM típica consiste de una cámara anódica y una cámara catódica separada por una Membrana Intercambiadora de Protones (PEM por sus siglas en inglés), el ánodo y el cátodo se encuentran unidos a través de un circuito externo donde fluyen los electrones como se puede observar en la figura 1.1. Comparado con otras celdas

incluyendo las celdas enzimáticas biológicas, y las celdas de metanol directo, las CCM pueden utilizar una amplia gama de sustratos [42].

1.3.2.1 Electrodo.

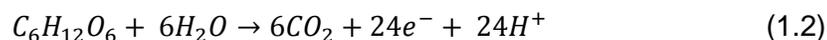
a) Ánodo.

El ánodo actúa como un aceptor de los electrones provenientes del metabolismo microbiano, los cuales viajan a través de un circuito externo hacia el ánodo. La reacción que se lleva a cabo en este electrodo varía dependiendo del tipo de sustrato utilizado, siendo las presentadas en las ecuaciones 1.1 y 1.2 cuando glucosa y acetato son utilizados respectivamente [43, 44].

Con acetato:



Con glucosa:

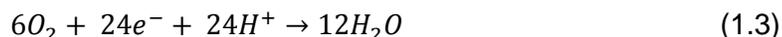


Los materiales anódicos deben ser conductivos, biocompatibles y químicamente estables en la solución de la CCM. Entre los más utilizados se encuentran las placas o barras de grafito, ya que son materiales relativamente baratos y fáciles de manejar; además de que presentan una superficie definida. De igual forma, se puede utilizar carbón en forma de: tela, papel, granular y vítreo, debido a su estabilidad en los cultivos microbianos, altas conductividades y áreas de superficie amplias [6].

El material y la estructura del ánodo pueden afectar la fijación de los microorganismos, la transferencia de electrones, y en algunos casos la oxidación del sustrato e incluso con el fin de incrementar la producción de energía se ha modificado la composición del ánodo añadiendo metales u óxidos de metales [4].

b) Cátodo.

En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno que es el aceptor de electrones más adecuado para una CCM (ecuación 1.3), debido a su alto potencial de oxidación, disponibilidad y bajo costo [43,44].



Existen otros aceptores de electrones alternativos como: el hexacianoferrato, ferricianida, permanganato y peróxido de hidrógeno [4, 45]. La eficiencia de reacción de

un cátodo es dependiente de la concentración y de las especies oxidantes (electrón aceptor), disponibilidad de electrones y estructura del electrodo [46].

Los materiales del cátodo tienen un gran impacto sobre la capacidad de potencia de una CCM, los cuales deben de tener un alto potencial redox y una fácil captura de protones [46].

Para mejorar el desempeño de las celdas, se han modificado los cátodos añadiendo catalizadores con una alta actividad catalítica. El platino ha sido el más empleado, debido a que tiene un sobrepotencial bajo, el cual es favorable para llevar a cabo la reducción del oxígeno. Sin embargo, a pesar de su excelente capacidad catalítica su alto costo limita su aplicación, por lo que se han realizado estudios para resolver este problema reduciendo la carga de platino de 2 a 0.1 mg/ cm² [47].

1.3.2.2 Membrana intercambiadora de protones (PEM).

La PEM provee la separación entre el combustible y el oxidante, pero al mismo tiempo facilita el transporte de cargas positivas para compensar el transporte de electrones [48]. Aunque es sensible a incrustaciones de diferentes protones como el amonio, K⁺ y Na⁺, la PEM más comúnmente utilizada es el Nafion[®] (Dupont Co, USA); sin embargo, existen otras opciones como la Ultrex CMI-7000.

Rozendal *et al.* (2006) examinaron el efecto de los cationes a través de una membrana de Nafion[®]117, afectando el desempeño de una CCM. En este estudio el número de cationes con cargas positivas transportados al cátodo fue igual que el número de electrones a lo largo del circuito externo. El análisis de la membrana mostró iones K⁺ y Na⁺, ocupando alrededor del 75% de los espacios sulfonados de la membrana. El transporte de cationes llevado a cabo en el estudio de Rozendal *et al.* (2006) indicaba que el transporte no fue impulsado por el gradiente de concentración, sino por un proceso de electrodiálisis, demostrando que no hubo una difusión de protones, sino que la electroneutralidad fue sostenida mayormente por el transporte de cationes y no por el de protones. Este fenómeno causó problemas electroquímicos y microbiológicos para la eficiencia de operación de la CCM de este estudio [48].

El mercado de las PEM se encuentra en constante crecimiento, y se requieren más estudios para evaluar los efectos de la misma en el desempeño y la estabilidad de las CCM a largo plazo [6, 8]. Sin embargo, la tendencia actual es eliminarla de los diseños

de las CCMS, debido a su alto costo y por la contaminación ambiental que implica su elaboración.

Jang *et al.* (2004), Liu y Logan (2004) y Ghangrekar y Shinde (2007) observaron que al utilizar una celda sin membrana se obtenía un mejor desempeño cuando los electrodos eran colocados lo más cerca posible. [49, 50, 51]. De igual forma, Jang *et al.* (2004) demostraron que la corriente se incrementaba cuando el compartimiento catódico recibía una solución ácida o salada. Esto demostró que la difusión de protones es un proceso lento en una fase acuosa y que la difusión de protones puede ser enriquecida con un electrolito de sales elevada en una CCM sin membrana [49].

1.3.2.3 Biocatalizadores.

A los microorganismos que se encuentran en las CCM se les conocen como biocatalizadores, debido a que aceleran la oxidación del combustible y la transferencia de electrones desde el sustrato hacia el ánodo; por lo tanto, la selección de un consorcio con alto desempeño es de crucial importancia. En la Tabla 1.2 se pueden observar los más utilizados en ánodos de diferentes estudios de CCM con sus respectivos sustratos.

Tabla 1.2 Microorganismos utilizados en el ánodo de las CCM

| Microorganismos | Sustrato | Referencia |
|---|-------------------------|-------------------|
| <i>Bacillus subtilis</i> | Glucosa | [52] |
| <i>Clostridium butyricum</i> | Glucosa | [53] |
| <i>Ennterobacter cloacae</i> | Lactosa | [54] |
| <i>Escherichia coli</i> | Glucosa | [55] |
| <i>Geobacter metallireducens</i> | Acetato | [56] |
| <i>Geobacter sulfurreducens</i> | Acetato | [57,58] |
| <i>Klebsiella pneumoniae</i> | Glucosa, almidón | [59] |
| <i>Lactococcus lactis</i> | Glucosa | [60] |
| <i>Rhodoferrax ferrireducens</i> | Glucosa | [61] |
| <i>Shewanella japonica</i> | Glucosa | [62] |
| <i>Shewanella oneidensis</i> | Lactato | [63] |
| <i>Shewanella putrefaciens</i> | Lactato, | [64] |
| Cultivo mixto proveniente de agua de mar | Acetato | [15] |
| Cultivo mixto proveniente de lodos activados | Acetato, glucosa, lodos | [65] |

Los microorganismos que almacenan la energía permitiendo el crecimiento, por la oxidación de compuestos orgánicos a dióxido de carbono por medio de una transferencia directa de electrones a los ánodos de las CCM, se les llaman exoelectrógenos, los cuales también son conocidos como anodófilos, entre los más estudiados se encuentran los

Geobacter y Rhodoferrax, los cuales, poseen mecanismos de transporte de electrones internos y no requieren la ayuda de mediadores para liberar dichos electrones al ánodo. Una ventaja de utilizar exoelectrógenos es su sustentabilidad a través del tiempo, ya que se han reportado CCM que han sido operadas por más de 2 años sin bajar su producción de electricidad [7].

Los sedimentos marinos, el suelo, aguas residuales, sedimentos provenientes de agua dulce y lodos activados son una fuente rica en microorganismos. Publicaciones recientes discuten la búsqueda e identificación de microorganismos, así como la construcción de una librería cromosomal para aquellos que son capaces de generar electricidad a partir de compuestos orgánicos. De igual forma, se ha observado que los cultivos mixtos presentan mayores ventajas que los cultivos puros cuando éstos son empleados en las CCM [41].

En la actualidad, se ha descubierto que los microorganismos también pueden ser utilizados como catalizadores o mediadores en el cátodo, debido a que, pueden recuperar electrones directamente del cátodo o a través de mediadores impregnados en su superficie, mediante mecanismos que aún no se entienden con claridad [28].

Bergel *et al.* (2005) encontraron un mayor rendimiento utilizando un cátodo de acero inoxidable el cual estaba colonizado con una bacteria marina, en comparación con otro sin ningún tipo de microorganismos, sugiriendo que la reducción de oxígeno en el cátodo es directamente catalizada por la biopelícula [66].

A este cátodo colonizado por bacterias se le conoce como biocátodo y son clasificados en dos tipos: 1) aeróbico, el cual utiliza oxígeno como oxidante y los microorganismos realizan la oxidación de compuestos con metales de transición para entregar electrones al oxígeno, como Mn (II) o Fe (II), 2) anaerobio, donde se usa compuestos como nitrato, sulfato, fierro, manganeso, selenato, arsenato, urinato, fumarato y dióxido de carbono como aceptores terminales de electrones [67].

El uso de biocátodos puede ser ventajoso sobre los cátodos abióticos por diversas razones; en primer lugar el costo de la CCM puede ser menor, los catalizadores metálicos o mediadores de electrones artificiales pueden ser innecesarios en las CCM con biocátodos. En segundo lugar existen microorganismos, como las algas las cuales pueden producir el oxígeno a través de reacciones fotosintéticas, omitiendo el costo que conlleva el suministro externo de oxígeno y en tercer lugar el metabolismo microbiano puede ser utilizado para la producción de compuestos útiles o quitar compuestos no deseados [68].

1.3.2.4 Sustratos

El sustrato es importante para cualquier proceso biológico, debido a que es una fuente de carbono (nutriente) y de energía. Una gran variedad de sustratos pueden ser utilizados en las CCM para la producción de energía eléctrica, entre los que se encuentran compuestos puros o mezclas complejas de materia orgánica presente en aguas residuales, lixiviados y sedimentos marinos [5, 12, 30].

El compuesto puro comúnmente estudiado en las CCM es el acetato, el cual incrementa la fuerza iónica y por lo tanto decrece la resistencia interna dentro de la misma. De igual forma, los monosacáridos como la xilosa y la glucosa han sido evaluados. Cuando la glucosa, xilosa y acetato son comparados entre ellos como sustratos es importante entender las rutas metabólicas involucradas. La formación de subproductos como acetato, propionato, etanol y ácido láctico puede ocurrir, ocasionando que el rendimiento de electricidad se reduzca, si la bacteria activa no puede convertir el piruvato formado a CO_2 y electrones [69].

El interés por investigar la utilización de mezclas complejas de materia orgánica como sustrato para las CCM, ha llevado a estudiar el desempeño de las mismas utilizando aguas residuales domésticas e industriales obtenidas de diversos procesos como: empacado de carnes, producción de etanol, producción de yogurth, obtención de cereal, entre otros [27, 30, 41, 70]. De acuerdo a datos encontrados en la literatura, la composición en aguas residuales, lixiviados y sedimentos marinos es muy variable, dependiendo del lugar de muestreo o el proceso de producción [30, 71, 72, 73].

Se ha observado que el sustrato no solamente influye la composición integral de la comunidad bacteriana en la biopelícula del ánodo, sino también sobre el desempeño de la CCM incluyendo la densidad de potencia y la eficiencia coulombica [74].

1.3.3 Funcionamiento.

Las CCM llevan a cabo su operación cuando los electrones son liberados de la oxidación de los compuestos orgánicos son transferidos hacia un aceptor de electrones, para conservar la energía electroquímica. En las CCM los electrones liberados son inicialmente aceptados por transportadores de electrones intracelulares y posteriormente son transferidos a aceptores de electrones externos a través de la cadena transportadora de electrones respiratoria [41].

Se han distinguido algunas rutas metabólicas basadas en el potencial anódico: el metabolismo oxidativo redox elevado, el metabolismo redox de medio a bajo y la fermentación. A elevados potenciales anódicos, las bacterias pueden utilizar la cadena respiratoria como metabolismo oxidativo. Los electrones y por consiguiente los protones, son transportados a través de la NADH deshidrogenasa, ubiquinona, coenzima Q y citocromos. En la figura 1.2 se observa el mecanismo de la conversión de energía en una CCM, asumiendo que los electrones provenientes del sustrato son transferidos por nucleótidos de piridina con un potencial redox de -0.32 V y que el oxígeno es utilizado como aceptor de electrones, alrededor de $1/3 \{ \Delta G^{\circ} = nF [0 - (-0.32)] \}$ de la energía contenida en el sustrato es usada por los microorganismos, y el remanente $2/3 \{ \Delta G = nF [0.82 - 0] \}$ es convertido en electricidad. Estudios preliminares muestran que el rendimiento es una CCM es alrededor de $1/5$ de la energía al utilizar un cultivo aeróbico, demostrando que una CCM puede reducir los costos en el tratamiento de aguas residuales [11].

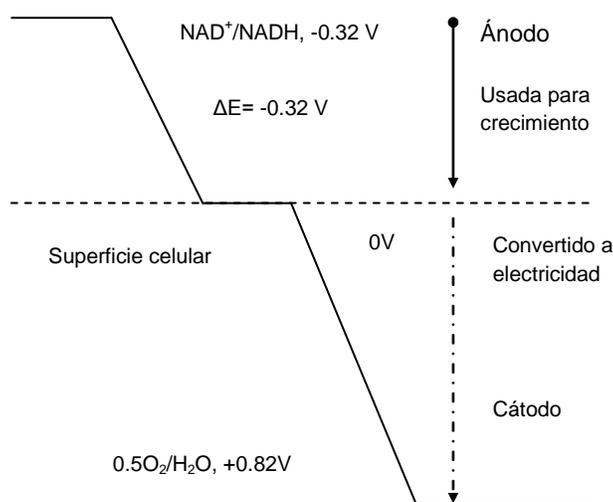


Figura 1.2 Conversión de energía en una CCM [11].

1.3.4 Mecanismos de transferencia de electrones.

La transferencia extracelular de electrones se puede definir como el proceso en el cual, los electrones derivados de la oxidación de compuestos orgánicos son transferidos a la superficie externa de la célula para reducir un aceptor terminal de electrones extracelular [29]. Los electrones pueden ser transferidos hacia los electrodos a través de 3 mecanismos: a) por contacto directo, b) transferencia con ayuda de

mediadores externos o producidos por el mismo organismo y c) transferencia por medio de los nanocables bacterianos o pilis [6, 7, 29, 45, 75].

1.3.4.1 Transferencia por contacto directo.

La transferencia por contacto directo se lleva a cabo a través de contacto físico entre la membrana celular de la bacteria y el ánodo de la CCM. La transferencia directa de electrones, requiere que los microorganismos posean una unión entre la membrana y la cadena de proteínas transportadora de electrones permitiendo la transferencia de electrones desde el interior de la célula hasta el exterior de la misma. Las proteínas redox favorecen que los electrones liberados del metabolismo microbiano sean aceptados por el ánodo que es aceptor externo sólido [6, 29].

1.3.4.2 Transferencia por mediadores.

Este mecanismo de transferencia es utilizado cuando los microorganismos no son capaces de transferir los electrones al ánodo de manera directa. Los mediadores son compuestos que pueden entrar en la célula, que aceptan electrones de varias proteínas transportadoras de electrones, y que salgan de la célula en estado reducido para posteriormente donar los electrones al ánodo. Estos se clasifican en internos y externos [6, 7].

a) Mediadores internos.

Los mediadores internos son aquellos que se encuentran dentro de la célula (citocromos, quinonas, proteínas, etc). Los microorganismos que tienen la capacidad de reducir Fe (III) se enfrentan al reto de como tener acceso a un aceptor de electrones de manera efectiva, de forma que este no puede difundirse a la célula. Las bacterias del género *Shewanella* han resuelto este problema, ya que mediante la liberación de quinonas solubles se pueden acarrear electrones de la superficie celular al óxido de Fe (III). Aunque éste se encuentre a una distancia considerable de la célula, se ha reportado que dicho microorganismo tiene la capacidad de transferir electrones a metales localizados a más de 50 μm de la superficie celular; sin embargo, el mecanismo de transferencia hasta la superficie del electrodo por esta bacteria no ha sido aclarado, pero son de vital importancia los citocromos localizados en la membrana externa y algunas rutas de secreción [6, 7, 29].

b) Mediadores externos.

En el caso de los microorganismos que no son capaces de producir sus propios mediadores, éstos requieren de la adición de mediadores externos que sean capaces de transportar electrones al ánodo. Las propiedades que buscan para que un compuesto sea utilizado como un buen mediador son: un potencial diferente al del organismo para facilitar la transferencia de electrones, mientras se mantiene un alto potencial electroquímico en la celda; un alto coeficiente de difusión en el electrolito y en la membrana celular, rápida transferencia de electrones del organismo al electrodo, capacidad para repetidos ciclos redox, no citotoxicidad y buenos perfiles de absorción-adsorción-resorción en el organismo, electrodo y otras superficies de la CCM, de forma que permanezca en la solución y se encuentre siempre disponible para el proceso [29].

Algunos ejemplos de este tipo de mediadores son: rojo neutro, fenazinas, fenotiazinas, benzilviolágeno, entre otros [29]. Existen varios problemas y desventajas en el uso de mediadores, dentro de los que se encuentra el hecho de que los compuestos pueden ser tóxicos para los seres humanos, por lo que, se deben evitar utilizarlos en los procesos de producción de electricidad en lugares donde se exponga el medio ambiente a ellos, como lo son las plantas de tratamiento de aguas residuales, sedimentos acuáticos, entre otros [7].

1.3.4.3 Transferencia por medio de los nanocables bacterianos o pilis.

En estudios recientes se ha observado la presencia de nanocables en algunos microorganismos exoelectrógenos. Estos pilis se han identificado específicamente en bacterias como *Geobacter sulfurreducens*, *Shewanella oneidensis*, en una cianobacteria fototrófica *Synechocystis* y en un microorganismo fermentador termófilico *Pelotomaculum thermopropionicum* [7, 76]. Se cree que estos pilis son los encargados de realizar la conexión eléctrica entre la célula y los óxidos de Fe (III) los cuales deben estar en contacto directo con el ánodo de la CCM o formando una red entre las células para facilitar la transferencia de electrones a través de la biopelícula lo mejor posible, pues se sabe por ejemplo, que *Geobacter* crece en monocapas y los pili proveen un soporte estructural en la formación de dicha biopelícula siendo esenciales en la generación de corriente [63].

Reguera *et al.* (2005) evaluaron la conductividad eléctrica a través de los pilis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), los resultados

observados en este estudio demuestran que los pilis de *Geobacter sulfurreducens* son altamente conductivos e indican que requiere de estas estructuras para poder reducir óxidos de Fe (III) en el ambiente [77].

1.3.5 Factores que afectan la generación de energía en una CCM.

La energía que puede ser generada en una CCM depende tanto de parámetros biológicos como electroquímicos [4], los cuales se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Parámetros que definen el desempeño de las CCM [4]

| Parámetro | Unidad | Descripción |
|---|-----------------------|--|
| Velocidad de carga | Kg/m ³ día | Es la cantidad de materia orgánica introducida por unidad de volumen y tiempo. Valores bajos implican baja concentración en el influente y/o elevado tiempo de retención. |
| Eficiencia del tratamiento | % | Se refiere a la Demanda Química de Oxígeno (DQO) removida en el sistema. |
| Densidad de potencia (por volumen) | W/m ³ | La potencia de salida está normalizada por el volumen del ánodo, o la suma del volumen del ánodo y el volumen del cátodo |
| Densidad de potencia (por área) | W/m ² | La potencia de salida está normalizada por área de cátodo o ánodo. El valor de P _{máx} es algunas veces usado. Cuando la estructura del electrodo es compleja (fieltro, tela) se utiliza un área proyectada más que un área de superficie real. |
| Densidad de corriente | A/m ² | La corriente generada está normalizada por área de ánodo. Esto se considera como el índice relacionado con la actividad catabólica de los microorganismos en la cámara anódica. |
| Potencial a circuito abierto (OPC) | V | Es el potencial medido entre ánodo y cátodo en ausencia de corriente. |
| Resistencia interna | Ω | Esta es obtenida de la pendiente de la curva de polarización, y es útil para evaluar la resistencia total interna de las CCM. |
| Eficiencia Coulómbica | % | Se refiere a los coulombs medidos como la corriente del total de los mismos contenidos en el sustrato (estimados a partir de la DQO). |
| Eficiencia | % | Este parámetro se considera importante pues evalúa el proceso de energía recuperada de una CCM. |

De igual forma, una CCM puede verse afectada por otros factores dentro de los cuales se encuentran: el tipo de microorganismo, los materiales empleados en los electrodos, la biomasa utilizada como combustible, la velocidad de degradación de sustrato, la fuerza iónica, el pH, la temperatura, la configuración del reactor, sobrepotencial, pérdidas por activación, pérdidas óhmicas, pérdidas por transferencia de masas, entre otros [48, 74, 78]. A continuación se presentan algunos de los factores que afectan la generación de energía en las CCM.

1.3.5.1 Potencial de Hidrógeno (pH).

El pH del electrolito es crucial en la potencia de salida en un CCM. Generalmente las bacterias requieren un pH neutro para lograr un crecimiento óptimo, mientras que la reducción de oxígeno en el cátodo resulta en un pH alcalino [79].

Es importante que exista una diferencia entre el pH de la cámara anódica y catódica, para que los protones se difundan de una cámara a otra. Sin embargo, cuando la tasa de producción de protones es igual a la velocidad de reacción de los electrones, protones y oxígeno en el cátodo, no existirá un cambio en el pH. Se ha observado que la utilización de la PEM en una CCM se ha asociado con problemas de funcionamiento. Durante el funcionamiento de una CCM de dos cámaras, Gil *et al.* (2003) observaron una disminución en el compartimiento del ánodo y un aumento de pH en el mismo, debido a que el transporte de protones a través de la membrana era más lenta que la tasa de producción de protones en el ánodo y que la tasa de consumo de protones en el cátodo [80]. En otro estudio Liu y Logan (2004) construyeron una celda de una sola cámara con y sin PEM observando una disminución en la salida de potencia de la CCM cuando la PEM estaba presente [48,50].

1.3.5.2 Velocidad de degradación del sustrato.

Ésta depende de los siguientes factores: la cantidad de microorganismos, el contacto de los mismos con el sustrato, los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo dentro del reactor, la velocidad de crecimiento específico de las bacterias ($\mu_{\text{máx}}$), la afinidad de la bacteria con el sustrato (K_s), la carga orgánica del sustrato (g de sustrato por día). Todos éstos afectan el transporte de protones a través de la PEM y como consecuencia el potencial de la CCM [6].

1.3.5.3 Sobrepotencial.

El sobrepotencial se refiere a la energía perdida entre el potencial en condiciones de equilibrio y el potencial real [6]. Los parámetros que pueden influir el sobrepotencial son la superficie del electrodo, las características y el potencial del mismo, así como la cinética microbiana, junto con el mecanismo de transferencia de electrones y la corriente de las CCM [6, 72, 81].

De igual forma, la reacción catódica limita el desempeño de las CCM, debido a que ocurre una reducción entre el oxígeno gaseoso y el cátodo, lo que resulta en una reacción imperfecta. Las fugas de oxígeno al ánodo pueden producir una disminución en la generación de energía, debido a que la presencia de oxígeno afecta las condiciones anaerobias del compartimiento anódico. El oxígeno es un buen candidato, para garantizar la sostenibilidad de una CCM. Sin embargo, con el fin de garantizar el contacto entre el oxígeno y el cátodo se han utilizado nuevos materiales electrocatalíticos junto con el carbón, asimismo se trabaja en cátodos tipo “*open air*”, siendo éstos un enfoque prometedor para mejorar la reacción catódica [13, 79]. Si el cátodo es empleado para generar hidrógeno, se requiere una aplicación de voltaje al sistema para disminuir el potencial del cátodo, en el que la formación de hidrógeno es factible [6] para disminuir los sobrepotenciales los investigadores han utilizado soluciones de hexacianoferrato, que no es completamente re-oxidado por el oxígeno, por lo que se le considera más un mediador que un aceptor de electrón [45].

1.3.5.4 Pérdidas por activación.

La producción de corriente en las CCM depende ampliamente de la cinética de reducción que se lleva a cabo en el cátodo. La cinética de la reacción está limitada por una barrera en la energía de activación la cual impide la conversión del oxidante en su forma reducida. Cuando se genera corriente en una CCM, una parte del potencial catódico se pierde, y es lo que se conoce como una pérdida de activación catódica (figura 1.3). A medida que se extrae más corriente de una CCM estas pérdidas aumentan dando como resultado una disminución en el potencial de la misma. Estas pérdidas son especialmente aparentes a bajas densidades de corriente. La magnitud de las pérdidas por activación puede ser mejorada disminuyendo la barrera de activación, e incrementando el área de reacción de la interface, temperatura y concentración del oxidante [6, 28].

1.3.5.5 Pérdidas óhmicas.

Conocidas como resistencias internas, las cuales se deben a la pérdida del voltaje requerido para el transporte de electrones y protones en el sistema. Dado que los materiales conductores de las CCM no son ideales, estos tienen una resistencia intrínseca al flujo de carga. Como se puede observar en la figura 1.3, el sobrepotencial óhmico (η_{ohmico}) representa el potencial que se pierde para completar el transporte de carga, este sigue generalmente la ley de Ohm.:

$$\eta_{\text{ohmico}} = iR_{\text{ohmico}} \quad (1.4)$$

Donde i es la corriente (Amperes), R_{ohmico} es la resistencia óhmica (Ω) de la CCM. La resistencia catódica óhmica es la combinación de la R_{ohmica} , $R_{\text{iónica}}$, así como la resistencia originada por el electrolito, los electrodos y las interconexiones. La resistencia interna está usualmente dominada por la resistencia del electrolito, siempre y cuando la conductividad iónica sea menor en orden de magnitud que la conductividad eléctrica de los materiales del electrodo. La resistencia óhmica del electrolito puede ser expresada por [17 ó 19]:

$$R_{\text{iónica}} = \frac{l}{AK} \quad (1.5)$$

Donde l es la distancia (cm), A es el área de la sección transversal sobre la cual ocurre la conductividad iónica (cm^2), y K es la conductividad específica del electrolito ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) [28].

Las pérdidas óhmicas pueden minimizarse por incremento en la conductividad del electrolito y de la membrana protónica, así como reducir la distancia en ánodo y cátodo ya que los protones tienen que recorrer menores distancias [6].

1.3.5.6 Pérdidas por transferencia de masa

El proceso de suministrar oxidante (O_2) y remover productos en el cátodo (H_2O) de una CCM está gobernado por el transporte de masa, si este es insuficiente causa una disminución en el reactante y una acumulación del producto, lo que afecta el voltaje de la celda y la velocidad de reacción, dando lugar a una pérdida en el rendimiento de la CCM. Las pérdidas por transferencia de masa ($\eta_{\text{conc.}}_{\text{cátodo}}$) son directamente proporcionales a la densidad de corriente (figura 1.3), si esta magnitud se incrementa las pérdidas también. Las limitaciones por el transporte de masa debido al transporte del oxidante en el compartimiento del cátodo son más severas que las limitaciones por transporte de masa en el compartimiento del ánodo. La transferencia de masa en el compartimiento del cátodo depende principalmente de la convección y difusión. El transporte de masa en la

solución del catolito está dominado por convección. En contraste, el transporte de masa en la superficie del cátodo está dominado por la difusión. Manteniendo altas concentraciones en la solución e incluso la distribución del oxidante a lo largo del compartimiento del cátodo, se pueden reducir las pérdidas por transferencia de masa, al mismo tiempo diferentes técnicas han sido exploradas en varios estudios para mejorar el desempeño del cátodo disminuyendo el sobrepotencial catódico debido al oxígeno; que implica el empleo de mediadores externos, la modificación del electrodo con biocatalizadores, así como la optimización de las condiciones de operación del cátodo [28].

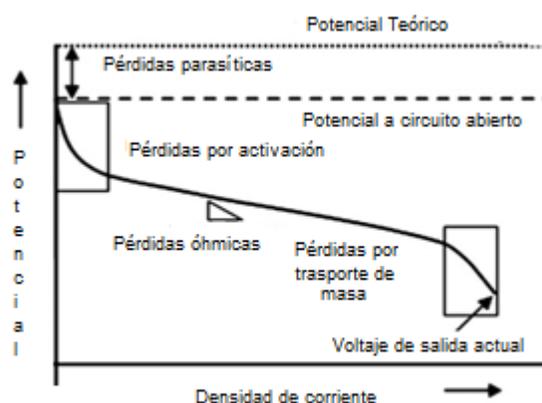


Figura 1.3 Representación esquemática de las pérdidas de potencial catódicas [28].

1.3.6 Aplicaciones de las CCM

Desde que se observó que un metabolismo microbiano puede generar electricidad, hace ya 40 años, creció el interés por diversos grupos de investigación a nivel mundial en estudiar este campo, logrando grandes avances en el desarrollo de las CCM, encontrando una gran diversidad de aplicaciones e incluso la depuración de pasivos ecológicos considerados como un problema a nivel mundial.

Un diseño eficiente y una buena operación de las CCM permiten que éstas sean aplicables en diversos campos sin modificaciones sustanciales. Además del aspecto económico, las CCM se consideran una tecnología adaptable a una gran variedad de aplicaciones debido a que son capaces de convertir una amplia gama de sustratos en energía [10]. En la Tabla 1.4, se muestran las diferentes aplicaciones que ha tenido este tipo de tecnología.

Tabla 1.4 Distintas aplicaciones de las CCM

| Aplicación | Referencias |
|--|--------------------|
| Producción de Biohidrógeno en CEB* | [3,6, 7] |
| Tratamiento de aguas residuales | [3,6,7,41] |
| Biosensores | [3,6, 7.41] |
| Biorremediación | [6] |
| Robótica (Gastrorobots) | [32] |
| Celdas de combustible microbianas de sedimentos en cuerpos de agua dulce o salada | [12,13,14,18,26] |

*Celdas Electro-Biocatalizadas

1.4 Celdas de Combustible Microbianas de Sedimento (CCMS).

La atención en el uso de las CCM se ha centrado principalmente como una tecnología para el tratamiento de aguas residuales, o bien, como método de producción de electricidad por medio de una fuente de energía renovable o realizando una modificación de operación en el cátodo para la generación de hidrógeno. Sin embargo, estos dispositivos tienen otra aplicación recientemente investigada por Reimers *et al.* 2001, conocida como Celda de Combustible Microbiana de Sedimento, la cual ha demostrado que a partir de la materia orgánica y de los microorganismos presentes en los sedimentos marinos tanto de agua dulce como salada, puede generarse energía, lo cual ha hecho que se lleve a cabo avances en la potencia de salida mediante la modificación de los materiales y el diseño de los electrodos [14, 15, 16, 17].

La oxidación microbiana del carbón orgánico presente en los lechos marinos produce especies ricas en electrones (como Fe^{2+} y HS^-) que crean un gradiente de voltaje entre los sedimentos y la columna de agua [43]. En los reportes iniciales realizados por Reimers *et al.* (2001), se usaron electrodos de Pt (ánodo y cátodo) produciendo densidades de potencia de 15 mW/m^2 [14, 43]. Al mismo tiempo, se realizaron pruebas usando electrodos de fibra de carbón, los cuales fueron colocados entre dos placas de fibra de vidrio y de plexiglass, la densidad de potencia generada estuvo arriba de 42 mW/m^2 con una caída de potencia constante durante los siguientes 80 días de 10 mW/m^2 . Posteriormente, la potencia fue sostenida en un nivel de $4\text{-}10 \text{ mW/m}^2$ en pruebas conducidas durante los siguientes 160 días [43].

Reimers *et al.* (2006) realizaron pruebas in situ, donde las CCMS utilizadas consistían de una barra de grafito como ánodo (8.4 cm de diámetro, 91.4 cm de largo) que

fueron sumergidos en los sedimentos, el cátodo fue un cepillo de alambre fabricado de fibras de carbón/alambre de titanio de 1 m de largo, las celdas fueron instaladas con la ayuda de un Vehículo Oceanográfico Remoto en Monterey Canyon, California, y monitoreadas por 125 días. Los registros de energía mostraron una generación de potencia de 34 mW/m² durante los primeros 26 días de operación, los siguientes 72 días, la densidad de potencia disminuyó a 6 mW/m² [43,82].

Tender y Chandler (2002) instalaron dos CCMS, en sitios diferentes, una en la Bahía de Yanquina, cerca de Newport, Oregon; el carbón orgánico contenido en los sedimentos fue de 2 a 6% (peso seco). La segunda celda fue ubicada en un pantano cercano a Tuckerton, NJ; con un contenido de carbón orgánico de 4 a 6% (peso seco). Los electrodos utilizados en esta celda fueron discos de grafito de 48.3 cm de diámetro y 1.3 cm de espesor, los cuales estaban perforados con 790 agujeros, y ensamblados a una distancia de 0.64 cm entre ellos, dando como resultado un área de electrodo de 0.183 m². Los electrodos de la celda instalada en Tuckerton se colocaron dentro de tubos de PVC, los cuales contenían 80 agujeros de 5.1 cm de diámetro para permitir la entrada del agua de mar. La densidad de potencia generada por la celda de Newport fue 32 mW/m², mientras que la celda de Tuckerton generó 18 mW/m² [43]. El mismo tipo de CCMS fue probada por Ryckelynck *et al.* (2005) en la bahía de Yanquina, Oregon, la cual, fue instalada a 5 m de profundidad, los electrodos utilizados fueron discos de grafito, con un área de 0.542 m², la potencia generada por esta celda fue 11mW/m² [83].

Posteriormente, Mohan *et al.* (2008) evaluaron el potencial de diferentes cuerpos de agua dulce utilizando CCMS con diferente configuración en el ánodo, en dicho estudio las CCMS fueron instaladas en aguas sin corriente (lagos) y en aguas con corriente (ríos). En aguas sin corriente se utilizó 9 combinaciones y el diseño de experimentos consistió de 3 celdas con el cátodo sumergido 25 cm por debajo de la superficie del agua, 3 celdas con el cátodo sobre la superficie del agua, y otras 3 con el cátodo sobre la superficie, pero con crecimiento algal. En los ríos se utilizaron 6 combinaciones a saber, 3 con el cátodo sumergido 25 cm por debajo de la superficie y 3 con el cátodo sobre la superficie. El diseño experimental se puede observar en la figura 1.4. En todos los casos, las CCMS tenían de 1 a 3 ánodos conectados en serie, con la finalidad de observar que efecto tenía dicha configuración en la generación de potencia y si a mayor número de ánodos la corriente aumentaba [26].

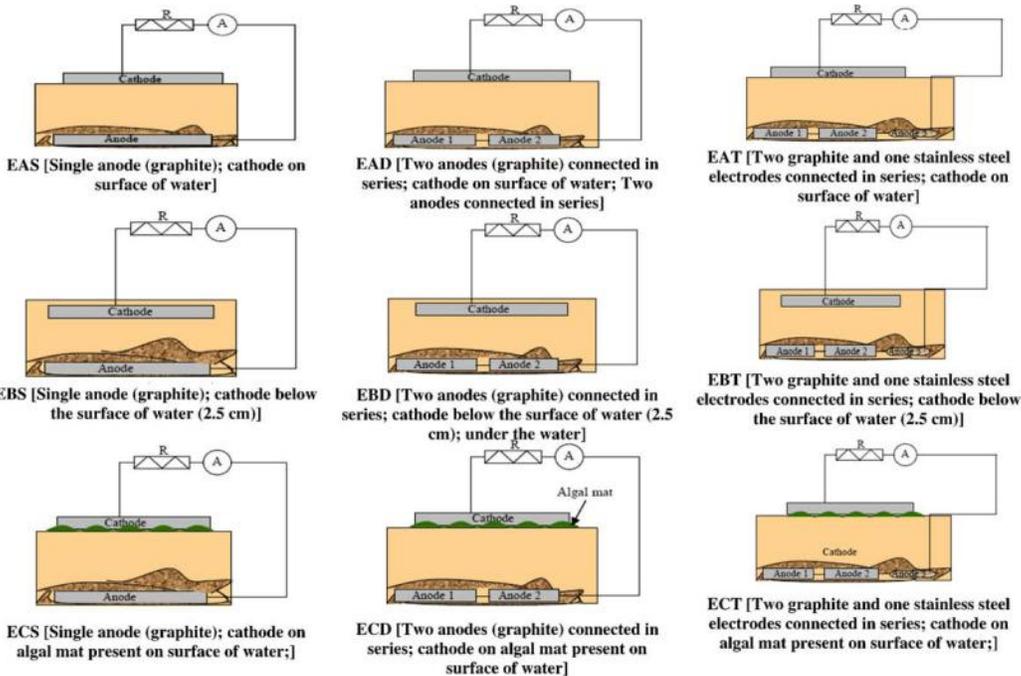


Figura 1.4 Diseño experimental de las CCMS utilizado en el estudio de Mohan *et al.* (2008), colocadas en cuerpos con corrientes y sin corrientes [26].

Las celdas instaladas en los cuerpos de agua estancada y con crecimiento algal, presentaron una densidad de potencia de 35.08 mW/m^2 mientras que las celdas instaladas en los cuerpos de agua con corrientes fue de 15.56 mW/m^2 . Se atribuyó que la generación de la potencia producida en las CCMS instaladas en los cuerpos estancados fue más alta debido a la presencia de algas en la superficie del cátodo, las cuales aumentaron la concentración de O_2 necesario para la reacción catódica, así como una mayor acumulación de materia carbonacea, mejorando así el desempeño de la celda [26].

Hong *et al.* (2008) evaluaron una CCMS utilizando como sustrato sedimento proveniente de un cuerpo de agua dulce, utilizando dos diferentes diseños de electrodos (ánodo y cátodo), grafito poroso y no poroso para ambos casos. La potencia máxima obtenida con los electrodos porosos fue de 0.11 mW/m^2 y de 0.15 mW/m^2 para los electrodos no porosos [18]. Tender *et al.* (2008) en colaboración con la Armada Norteamericana (Naval Research Laboratory, por sus siglas en inglés) utilizaron un dispositivo denominado BMFC (Benthic Microbial Fuel Cell por sus siglas en inglés), la cual funciona bajo el mismo principio que una CCMS; utilizaron la energía generada por la

BMFC para abastecer de energía una boya meteorológica en alta mar y la densidad de potencia generada por esta celda se mantuvo en 24 mW/m^2 . En la figura 1.5 se muestra el prototipo de CCMS utilizado por Tender *et al.* (2008) y la boya meteorológica alimentada por la CCMS [25].

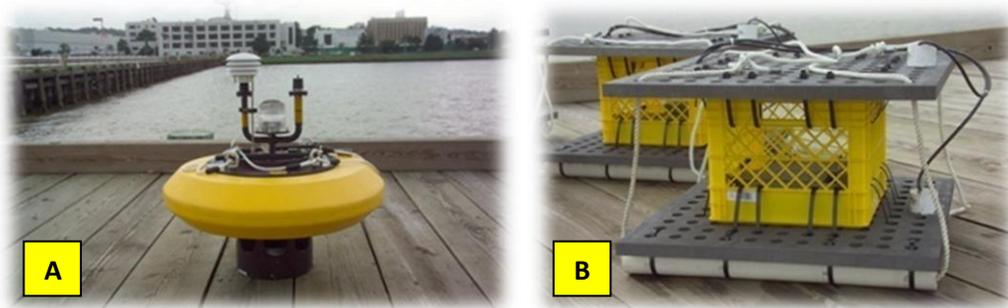


Figura 1.5 Componentes de una estación meteorológica en altamar utilizando una celda de combustible microbiana para la generación de energía: A) Boya meteorológica, B) BMFC [25].

He *et al.* (2007) utilizaron un cátodo rotatorio para suplir oxígeno adicional. Comparado con un cátodo inmóvil, la densidad de potencia de salida de la CCMS mejoró de 29 a 49 mW/m^2 con el cátodo rotatorio. En este trabajo concluyeron que la utilización de este tipo de cátodos resulta promisorio cuando una CCMS es colocada en los sedimentos marinos debido a que las corrientes marinas harán que este gire aumentando la cantidad de oxígeno en el sistema (figura 1.6) [13]

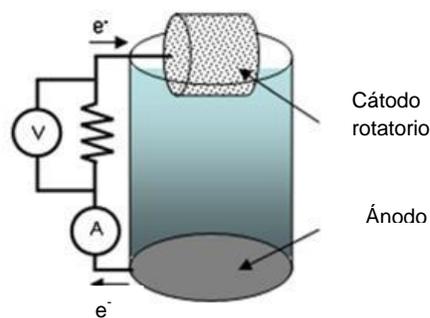


Figura 1.6 CCMS utilizando un cátodo de tipo rotatorio con el objetivo de aumentar la concentración de OD.

Scott *et al.* (2008), evaluaron la potencia generada por una CCMS utilizando diferentes materiales en el ánodo (esponja de carbón, tela de carbón, fibra de carbón y carbón vítreo reticulado), se observó que las mayores densidades de potencia fueron generadas por las celdas con electrodo de carbón en esponja, mientras que las menores densidades de potencia las generaron las celdas con electrodos convencionales de carbón (55 mW/m² y 20 mW/m² respectivamente). El desempeño de las CCMS se vio afectado cuando la temperatura fue menor a 5 °C [84].

La tecnología de las CCMS también ha sido utilizada para obtener energía a partir de cultivo de arroz, debido a que el crecimiento de dichas plantas genera compuestos orgánicos los cuales se transfieren al suelo y pueden ser utilizados como una fuente de energía renovable. Una vez que los cultivos están inundados, el suelo se convierte en un ambiente anaerobio lo que propicia la proliferación de comunidades microbianas principalmente bacterias reductoras de hierro, bacterias fermentativas y metanogénicas. A partir de una diferencia de potencial entre el suelo y la columna de agua se anticipa que una CCMS puede operar en los arrozales. Los estudios realizados en este ámbito han mostrado densidades de potencia de 6mW/m² y de 33 mW/m² utilizando electrodos de grafito [85, 86]

Dumas *et al.* (2007), realizaron un prototipo de CCMS en condiciones de operación reales, el cual generó una densidad de potencia de 4 mW/m², a pesar que presentó problemas al estar instalada en el mar. El prototipo de celda que se ensambló en el laboratorio generó una densidad de corriente de 140 mA/m² con un electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este caso, la densidad de la potencia fue de 23 mW/m² la cual estuvo limitada por la baja efectividad del ánodo [19].

Hong *et al.* (2009), evaluaron los factores que pueden afectar el desempeño de las CCMS, en dicho estudio observaron que a una distancia de 12 cm entre electrodos la densidad de corriente aumentaba en comparación con distancias de 20, 40, 80 y 100 cm. La densidad de corriente máxima obtenida fue a una distancia de 12 cm (11.5 mA/m² y una densidad de potencia de 1.01 mW/m²). Al mismo tiempo observaron que el área de la superficie del electrodo tenía un efecto sobre la producción de corriente de las CCMS, en la Tabla 1.5 se muestran las diferentes áreas de electrodos utilizadas en el estudio [27].

Tabla 1.5. Producción de corriente con diferentes áreas de electrodos [27]

| Proporción de la superficie de electrodo ánodo/cátodo | Densidad de corriente (mA/m ²) | Observaciones |
|---|--|------------------------|
| 1:1 | 37.4 | Cátodo con Pt |
| 1:1 | 35.1 | Cátodo sin catalizador |
| 1:1/2 | 21.9 | Cátodo sin catalizador |
| 1:1/5 | 11.4 | Cátodo sin catalizador |
| 1:1/10 | 8.0 | Cátodo sin catalizador |

1.4.1 Funcionamiento de las CCMS

La CCMS generalmente consiste de un ánodo el cual es enterrado en sedimentos marinos o de agua dulce bajo condiciones anaerobias, la columna de agua ya sea dulce o salada, contiene el oxígeno disuelto para la reducción en el cátodo (figura 1.7). La salinidad en el agua de mar (50,000 μS , 20 °C), produce una mayor conductividad [13]. Mientras que la materia orgánica que necesitan los microorganismos para producir electricidad se encuentra de manera natural en los sedimentos de agua dulce o salada. Este tipo de celdas no utilizan membrana de intercambio protónico, ya que el agua de mar, ríos, lagunas, lagos etc., crea de manera natural el potencial necesario, para que los protones migren del ánodo hacia el cátodo [13]. Las CCMS se instalan con el cátodo cercano a la superficie del agua o donde los niveles de oxígeno se encuentran por arriba de 0.5 mg/L [13,18, 27].

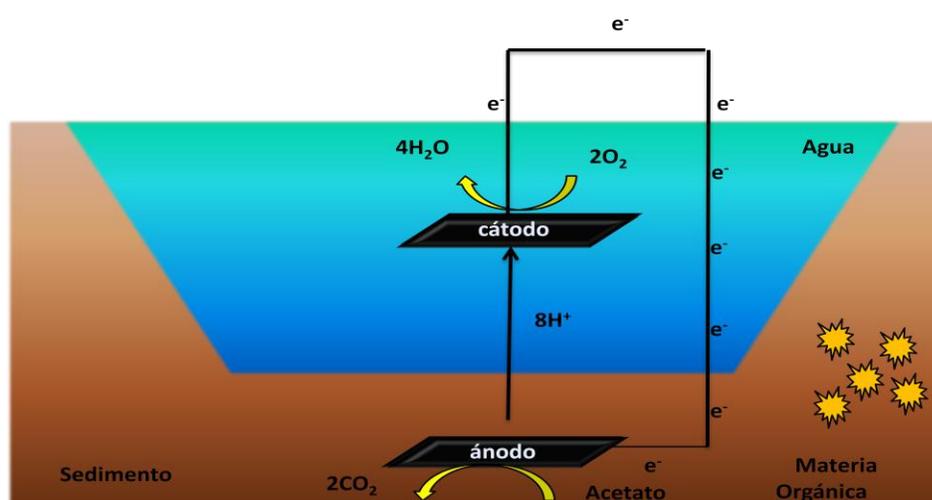


Figura 1.7 Esquema de una Celda de Combustible Microbiana de Sedimentos (CCMS)

La variedad de microorganismos presentes en los sedimentos depende de la profundidad de los mismos y el potencial de oxidación decrece a mayores profundidades del sedimento, dando un potencial menor con una menor energía liberada por materia orgánica degradada. En la figura 1.8 se ilustra el principio de operación de los mediadores en una CCMS, donde se puede observar que los microorganismos presentes en los sedimentos prefieren la capa de la superficie para reducir O_2 y oxidar la materia orgánica, dejando MnO_2 , Fe_2O_3 , y SO_4^{2-} inutilizados. El MnO_2 es después reducido en la siguiente capa, Fe_2O_3 en la tercera capa y finalmente SO_4^{2-} en la cuarta. Como consecuencia, cada capa acumula reductores más potentes (Mn^{2+} , Fe^{2+} , y S^{2-}) y genera un OPC en este tipo de celdas de combustible. Las últimas tres reacciones que ocurren en el ánodo son: 1) Oxidación de S^{2-} a S^0 ; la importancia de los sulfatos en estado sólido y disueltos como donadores de electrones, en los sedimentos anóxicos, ha sido recientemente enfatizado, y la amplificación del ciclo biogeoquímico de sulfuro y hierro en una celda colocada en la Bahía de Yanquina, ha sido ampliamente discutida.; 2) los microorganismos colonizadores del ánodo, pertenecientes a la familia *Geobacteraceae*, oxidan el acetato en los sedimentos y directamente se reduce en el ánodo; 3) los microorganismos del género *Desulfobulbus* o *Desulfucapsa* presentes en el ánodo, oxidan el S^0 a SO_4^{2-} [22].

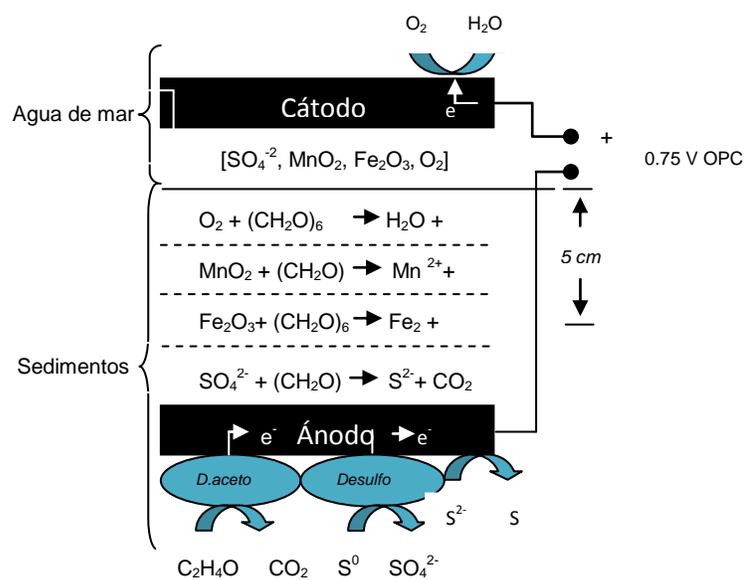


Figura 1.8 Representación esquemática del principio de operación de los mediadores en una CCMS [22].

1.4.2 Factores que afectan el desempeño de las CCMS

Al igual que las CCM convencionales, el desempeño de las CCMS puede verse influenciado por varios parámetros especialmente cuando éstas son instaladas en escenarios reales. A continuación se describen algunos de estos parámetros.

a) Superficie del cátodo.

Este parámetro es de suma importancia en este tipo de tecnologías, debido a que ocasiona resistencias internas en la celda. Es por ello que los cátodos utilizados son de superficie superior al ánodo con la finalidad de capturar mayor cantidad de oxígeno disuelto, siendo reducido con menor sobrepotencial que mejora la eficiencia de transformación de la materia orgánica a energía renovable [43]. Sin embargo, se deben de considerar varios criterios en el diseño del electrodo como son: la porosidad, el espesor, la composición y la geometría del mismo. Lo ideal sería, que al mejorar estas características el flujo hidrodinámico facilitará el transporte de masa, evitando así la acumulación de agua en el cátodo [28].

Hong *et al.* (2009) observaron que al reducir el área del cátodo a la mitad con respecto al ánodo, el valor máximo fue retrasado alrededor de 22 días. Además no se observó ningún pico de corriente en las CCMS con superficies de electrodos de relación 1:1/5 y 1/10 lo cual, fue atribuido a una disminución en la actividad catalítica requerida para llevar a cabo la reducción [27]. De acuerdo a otros trabajos, el desempeño de las CCM en términos de potencia y corriente mejora incrementando la superficie del cátodo y utilizando Pt como catalizador. Es de esperarse que los electrodos cubiertos con Pt y de áreas mayores sean capaces de consumir más electrones provenientes del ánodo en el sedimento durante las etapas iniciales del experimento, resultando en un pico de densidad de corriente mayor. Este consumo puede ser enriquecido por la oxidación de materia orgánica fácilmente bioconvertible y reducir las formas de sulfuro inorgánico [27]. Por otro lado, Reimers *et al.* (2001) emplearon electrodos de tela de grafito para producir corriente a partir de sedimentos de un estuario y un pantano. Los máximos resultados encontrados tanto de densidades de corriente como de potencia fueron 7.4 mA/m² y 1.4 mW/m² respectivamente [14]. Durante el estudio llevado a cabo en condiciones reales, se observó un aumento en la densidad de corriente y en la densidad de potencia (130 mA/m², 32 mW/m²) utilizando electrodos de disco de grafito perforados. Además, de las

modificaciones en el cátodo otros investigadores también han utilizado ánodos modificados.

Lowy *et al.* (2006) evaluaron el comportamiento de una CCMS utilizando varios tipos de ánodos modificados: 1) Adsorción de antraquinona 1-6 ácido disulfónico (AQDS) o 1-4 naftoquinona (NQ), 2) Grafito-cerámico con Mn^{2+} y Ni^{2+} y 3) Grafito modificado con una pasta que contenía Fe_3O_4 y Ni^{2+} . Se concluyó que las densidades de corriente generadas fueron de 1.5 a 2.2 veces al utilizar los ánodos modificados (AQDS, Mn^{2+} y Ni^{2+} , Fe_3O_4 y Ni^{2+}) con respecto a una CCM equipada con un electrodo de grafito plano, la cual fue de igual forma operada “in situ” [22]. En términos generales, existen estudios en los cuales se han utilizado diferentes configuraciones de ánodo; sin embargo, muchos de estos datos no han sido encaminados hacia las CCMS.

b) Distancia entre electrodos.

La resistencia óhmica en una CCMS aumenta con la distancia entre los electrodos (ánodo y cátodo), entonces si el espacio entre los dos electrodos se reduce, los protones viajan una distancia menor, lo que resulta en una resistencia óhmica más baja [27,28]. Utilizando una celda sin membrana, Liu *et al.* (2005) demostraron que al disminuir la distancia entre electrodos de 4 cm a 2 cm disminuyeron las resistencias óhmicas, lo que se vio reflejado en el incremento de un 67 % en la potencia de la celda [78]. De igual forma, si el espacio entre los electrodos es muy cercano uno del otro, la difusión del oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo se ve incrementada, lo cual, puede inhibir la respiración anaeróbica y promover la respiración aeróbica, o causar un “crossover” de oxígeno al compartimiento del ánodo, lo cual es indeseable pues disminuye la eficiencia coulombica de la celda y la producción de la misma debido a que no existe una membrana de intercambio protónico que separe físicamente ambos compartimientos [27, 28].

c) Factores no controlables.

Dentro de los factores no controlables se encuentran: la cantidad de oxígeno disuelto, la conductividad eléctrica, la temperatura, la materia orgánica disponible y recientemente la turbulencia presente en los ambientes marinos [27, 80] los cuales son parámetros físicos y químicos que se ven afectados por las condiciones ambientales.

- Disponibilidad de Oxígeno Disuelto. En las CCM convencionales, el oxígeno es suministrado por aireación externa. En una CCMS se utiliza el oxígeno disuelto en el agua. Como se mencionó anteriormente, éste es utilizado para llevar a cabo la reacción de reducción en el cátodo. Así, la cantidad de potencia generada está correlacionada con la disponibilidad de OD. Hong *et al.* (2008) observaron variaciones en la concentración de oxígeno disuelto en un lago durante diferentes horas del día (mañana, tarde y noche), durante la época de verano, se observaron intervalos entre 8 y 10 mgO₂/L cerca de la superficie del agua, cuando los cátodos fueron colocados durante la tarde; la concentración de OD disminuyó por debajo de 4 mgL/O₂. En dicho estudio, se observó que se requirió una concentración de OD de alrededor de 6.6 mgO₂/L para llevar a cabo la reacción catódica [18]. Mohan *et al.* (2008) observaron que las CCMS instaladas en cuerpos de agua estancada mostraban una mayor generación de potencia versus CCMS instaladas en cuerpos de agua con corrientes (ríos), esto debido a una mayor acumulación de materia orgánica en el sedimento, durante este estudio los cuerpos de agua estancada mostraron una concentración de oxígeno entre 0.76 y 1.2 mgO₂/L [26]. Hong *et al.* (2009) observaron que a una concentración de OD de 0 mgO₂/L no hubo producción de corriente, mientras que a una concentración de OD de 3 mgO₂/L la densidad de corriente disminuía alrededor del 10% al ser comparada con la generada a 5 mgO₂/L, por lo que concluyeron que la densidad de corriente se ve afectada hasta que la concentración de OD cae por debajo de 3 mgO₂/L, el cual es un resultado significativamente menor a la concentración de oxígeno necesaria para llevar a cabo la reacción catódica en las CCM, esto lo atribuyeron a que la velocidad de oxidación del combustible (sedimento marino) en una CCMS es más lento en comparación con una CCM que es alimentada con sustratos orgánicos biodegradables refinados [27].

- Conductividad eléctrica. Las pérdidas óhmicas a través del electrolito pueden verse reducidas incrementando la conductividad eléctrica resultando en una mayor producción de energía. La conductividad del agua de mar (50,000 μS/cm) es 100 veces mayor que la conductividad del agua dulce. Debido a esto las CCMS se han desempeñado mejor con sedimentos provenientes de agua salada [13, 26].

- Temperatura. Se ha observado que la producción de energía en las CCMS no se ve afectada a temperaturas por encima de los 20 °C (zonas templadas, tropicales o subtropicales). Pues a mayores temperaturas, menores concentraciones de oxígeno. Sin

embargo, Liu *et al.* (2005) realizaron un estudio donde las temperaturas van desde 15 a 33 °C, observando que durante la época de invierno cuando las temperaturas se encontraron por debajo de los 10°C, las CCMS se veían afectadas por la disminución en las densidades de corriente [78].

- Materia orgánica. La generación de energía en las CCMS pueden verse limitada por la concentración de materia orgánica en los diferentes sedimentos que se pueden encontrar en los cuerpos de agua, y por la velocidad a la que este sustrato puede ser biodegradado por las bacterias exoelectrógenas. Para incrementar la generación de energía en las CCMS, se han realizado estudios donde se añaden sustratos particulados (quitina y celulosa) en la matriz del ánodo [12] ya que la capacidad de las bacterias para obtener los electrones de la materia orgánica puede verse limitada si dicha fuente se agota, afectando el desempeño de la CCMS. Es importante resaltar que el empleo de materia orgánica particulada puede proveer una fuente de sustrato sostenible en una CCMS, comparado con sustratos solubles que pueden perderse rápidamente por difusión en el agua contenida en el sistema [12, 87].

En la Tabla 1.6, se encuentran la densidad de potencia y la densidad de corriente obtenidas en diferentes estudios, aplicando distintos parámetros de operación.

Tabla 1.6 Comparación de parámetros de desempeño en CCMS [24]

| Características de operación | Densidad potencia (mW/m ²) | Densidad corriente (mA/m ²) | Referencia |
|--|--|---|------------|
| Celda de sedimento en laboratorio. Malla de platino o Fibra de carbón | 10 | ND | [14] |
| Ambiente marino | | | |
| – Estuario (potencial constante) | 28 | 35 | [17, 83] |
| – Pantano (corriente constante) | 26 | 34 | |
| Celda de sedimento en laboratorio Disco de grafito | 16 | ND | [15] |
| Incubación en laboratorio | | | |
| – Sedimento marino | ND | 20 | [21] |
| – Sedimento de pantano | ND | 7 | |
| – Sedimento de agua dulce | ND | 9 | |

ND: Dato no disponible

| Características de operación | Densidad potencia (mW/m ²) | Densidad corriente (mA/m ²) | Referencia |
|--|--|---|------------|
| CCMS operada en costa | | | |
| – Discos de grafito con AQDS | 98 | 560 | [22] |
| – Con Mn ⁺ y Ni ⁺ | 105 | 350 | |
| Celda operada en océano (bajas temperaturas) | | | |
| – Barra de grafito | 1100 | 82 | [82] |
| Estuario | | | |
| – Advección natural | 233 | 466 | [88] |
| – Advección artificial | 140 | 350 | |
| Celda de sedimento en laboratorio | | | |
| – Con adición de sustratos particulados (Quitina) | 51 | 184 | [12] |
| Incubación en laboratorio | | | |
| – Sedimento de río, utilizando un cátodo rotatorio | 25 | 5 | [13] |
| Celda operada en condiciones reales | | | |
| – Marisma | 387 | 105 | [25] |
| Celda operada en cultivo de arroz | 33 | 55 | [85] |
| Celda operada en laboratorio | ND | 20 | [27] |
| Celdas operadas a nivel laboratorio | | | |
| – Temperatura 60°C | 43 | 254 | [89] |
| – Temperatura 22 °C | ND | 22 | |
| – Celdas estériles | ND | 8 | |
| Celdas operadas a nivel laboratorio | | | |
| – Esponja de carbón | 55 | 100 | [84] |
| – Tela de carbón | 30 | 50 | |
| – Fibra de carbón | 4.50 | 5 | |
| – Carbón vitreo reticulado | 0.18 | 0.80 | |
| Celda en condiciones reales | | | |
| – Cuerpos de agua estancada | | | [26] |
| – Cuerpos de agua con corriente | 31.60 | ND | |
| – Cuerpos de agua crecimiento algal (cátodo sobre superficie) | 35.08 12.90 | ND ND | |
| – Cuerpos de agua con crecimiento algal (cátodo por debajo de la superficie) | 15.56 | ND | |
| Celda operada a escala laboratorio | 0.41 | 22.20 | [27] |

ND: Dato no disponible

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la selección de sedimentos marinos provenientes de la zona costera de Yucatán y la metodología para llevar a cabo su evaluación como una fuente de sustrato en Celdas de Combustible Microbianas de Sedimento, obteniendo de esta forma una potencial fuente energía eléctrica a partir de un recurso renovable.

El procedimiento general siguió la metodología presentada en el esquema de la figura 2.1, dividida en tres fases.

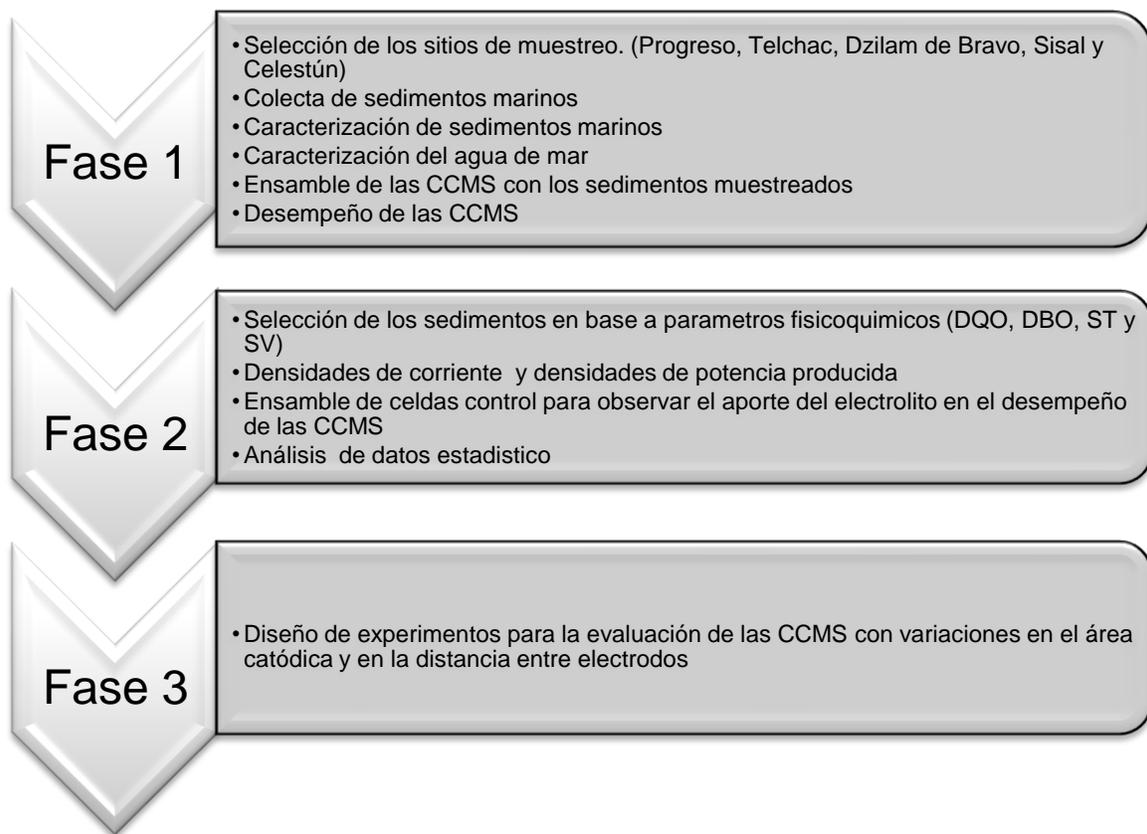


Figura 2.1. Diagrama resumen de la metodología realizada en este estudio

2.1 Selección de los sitios de muestreo para los sedimentos marinos

Durante esta etapa se seleccionaron los sitios costeros donde se llevaría a cabo el muestreo de los sedimentos marinos. Dicha selección fue basada en el Programa de Ordenamiento Ecológico del Territorio Costero del estado de Yucatán (POETCY), el cual es un documento elaborado por un grupo interdisciplinario que se basa en el conocimiento de los ambientes marino-costeros; dicho escrito fue realizado por la comunidad científica del Estado de Yucatán presente en los centros de investigación científica e institutos de educación superior como son el CINVESTAV (Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional), CICY (Centro de Investigación Científica de Yucatán), ITC (Instituto Tecnológico de Conkal), ITM (Instituto Tecnológico de Mérida) y UADY (Universidad Autónoma del Estado de Yucatán) [90]. Los 5 sitios de muestreo seleccionados fueron Progreso, Telchac, Dzilam de Bravo, Sisal y Celestún, debido a que fueron los puertos que presentaron una mayor densidad demográfica.

2.1.1 Colecta de los sedimentos marinos y agua de mar

Una vez identificados los sitios de muestreo, se procedió al muestreo de sedimentos y del agua de mar durante el periodo de Julio a Noviembre de 2009. Como se puede observar en la figura 2.2, para la colecta se construyó un nucleador fabricado con PVC (1 m de altura por 4 pulgadas de diámetro), en la parte superior se colocó un tapón de goma, para hacer el vacío al momento de la colecta del sedimento.



Figura 2.2 Nucleador utilizado para el muestreo de sedimentos en este estudio

La toma de muestra consistió en enterrar el nucleador en los sedimentos marinos, colocando el tapón de goma situado en la parte superior del mismo, lo cual creaba un vacío permitiendo la retención de los sedimentos, que posteriormente eran colocadas en bolsas de plástico de aproximadamente 1 L. Las muestras se preservaron y trasladaron utilizando una hielera; una vez en el laboratorio de energía renovable del CICY, se almacenaron en un cuarto frío a temperaturas de 4 °C, hasta realizar su respectiva caracterización. Durante el muestreo “in situ” de los sedimentos y del agua de mar, se determinaron los siguientes parámetros con la ayuda de un multiparámetros portátil marca HACH Modelo sension 156: Oxígeno Disuelto, pH, Temperatura y Conductividad Eléctrica (CE). Para ubicar las coordenadas geográficas de cada sitio se utilizó un GPS (sistema de posicionamiento global) marca Garmin Magellan. En la Tabla 2.1 se pueden observar los sitios de muestreo con sus respectivas coordenadas geográficas proporcionadas por el GPS.

Tabla 2.1 Sitios de muestreo

| Lugar de Muestreo | Coordenadas |
|------------------------|------------------------------------|
| Progreso | 21° 17' 17.8'' N, 39° 39' 35.6'' S |
| Telchac | 20° 51' 38.2'' N, 90° 24' 4.3'' S |
| Dzilam de Bravo | 21° 10' 4.7'' N, 90° 1.39' 3'' S |
| Sisal | 21° 23' 27'' N, 88° 54' 16.3'' S |
| Celestún | 21° 20' 31.2'' N, 89° 17' 11.8'' S |

2.1.2 Caracterización de sedimentos marinos

La caracterización se le realizó a los 5 sedimentos muestreados en Progreso, Telchac, Dzilam Bravo, Sisal y Celestún. Esta caracterización se realizó previa al ensamble de las CCMS y al final del tiempo de operación de éstas. De igual forma, el agua de mar proveniente de cada sitio se caracterizó de acuerdo al Standard Methods for Wastewater Treatment [91], los cuales son descritos a continuación. El diseño inicial de las CCMS durante la etapa de la selección de sedimentos marinos consistió de celdas tipo “H” (figura 2.3), en la cámara anódica se colocaron 450 g de los sedimentos marinos y 100 ml de agua de mar de manera que el electrodo se cubriera totalmente, en la cámara catódica se colocaron 400 ml de agua de mar, los electrodos fueron elaborados con tela de carbón con un área total de 28 cm².



Figura 2.3 CCMS tipo “H” utilizada durante la Fase 1 de la estrategia experimental

2.2 Parámetros evaluados.

Durante las 3 fases, se realizó la caracterización de los sedimentos marinos y del agua de mar antes y después del ensamble de las CCMS. Los parámetros a medir fueron Sólidos Volátiles (SV), Sólidos Totales (ST), Demanda Química de Oxígeno (DQO), determinación de las densidades de potencia y corriente. Durante la fase 2, se determinó adicionalmente la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) del agua de mar de Telchac y Dzilam de Bravo, debido a su alta carga orgánica, lo cual permitió conocer la materia orgánica biodegradable.

2.2.1 Determinación de Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV).

Este método se aplica en la determinación de sólidos totales, sus fracciones fijas y volátiles para muestras sólidas y semisólidas como sedimentos de ríos o lagos, lodos aislados, en procesos de tratamiento de aguas limpias y residuales y aglomeraciones de lodos del filtrado al vacío, de centrifugación u otros procesos de deshidratación.

La determinación de sólidos, tanto totales como volátiles está sujeta a la pérdida de carbonato, amoníaco y materia orgánica volátil durante la deshidratación de la muestra a peso constante. La masa de materia orgánica recuperada de lodos y sedimentos requiere un tiempo de ignición más prolongado que el especificado para aguas residuales [91].

Para llevar a cabo la determinación de los Sólidos Totales se siguió el procedimiento encontrado en Standard Methods for Wastewater Treatment [91]. Los crisoles se colocaron en una estufa marca Binder a 105°C, por 1 hora, para alcanzar peso

constante. Posteriormente, se tomaron 25 g de sedimento, los cuales fueron deshidratados a una temperatura de 105 °C por un tiempo de 24 hrs (figura 2.4a), pasado este tiempo fueron colocados en un desecador y pesados nuevamente (figura 2.4b). Para el cálculo de los ST se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{Sólidos Totales} = \frac{(A - B)}{(C - B)} \times 100 \quad (2.1)$$

donde:

A: peso del crisol (g) + peso del residuo seco (g)

B: peso del crisol (g)

C: peso de la muestra húmeda + peso del crisol (g)

D: peso del residuo + muestra después de ser sometido a 105 °C



Figura 2.4 Ilustración correspondiente a la determinación de sólidos totales: A) Crisoles a peso constante, B) Muestra deshidratada (105°C por 24 horas).

Para determinar la fracción volátil de los sedimentos marinos, de acuerdo al Standard Methods for Wastewater Treatment [91], los crisoles fueron llevados a una mufla marca Felisa FE-340 por 1 hora, a una temperatura de 550 °C (figura 2.5a). Posteriormente las muestras fueron retiradas, colocadas en un desecador y finalmente fueron pesadas nuevamente (figura 2.5b). El cálculo de los sólidos volátiles se realizó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Sólidos Volátiles} = \frac{(A - D)}{(A - B)} \times 100 \quad (2.2)$$

donde:

A: peso del crisol (g) + peso del residuo seco (g)

B: peso del crisol (g)

C: peso de la muestra húmeda (g)+ peso del crisol (g)

D: peso después de ser sometido a 500 °C

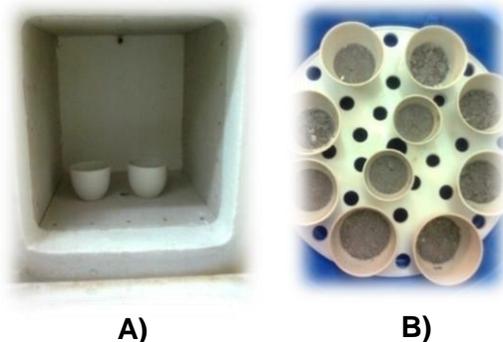


Figura 2.5 Ilustración correspondiente a la determinación de sólidos volátiles: A) Crisoles en mufla, B) Crisoles después de incineración (505°C por 1 hora)

2.2.2. Determinación de la DQO en el agua de mar.

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 un medio ácido (H_2SO_4). La DQO se expresa en partes por millón de oxígeno: $mg\ O_2/L$ [91]. Para calcular la DQO de acuerdo al método estandarizado DR-890/8000 del Colorímetro Hach, se tomó 10 ml de muestra de agua de mar, realizando una dilución de cada muestra en matraces y aforándolos a 100 ml con agua destilada (1:10). Posteriormente, se tomaron 200 μl con una micropipeta, los cuales fueron colocados en el reactivo de DQO de alta concentración que contenía el agente oxidante K_2CrO_7 en medio ácido de H_2SO_4 . Los tubos fueron colocados en un termoreactor para digestión de DQO marca HACH DRB-20 durante un periodo de 2 horas a una temperatura de 150 °C (figura 2.6a). Finalmente, se realizaron las respectivas lecturas de DQO expresadas en mg/L , empleando un colorímetro portátil HACH Dattaloging DR/890, ver figura 2.6b).

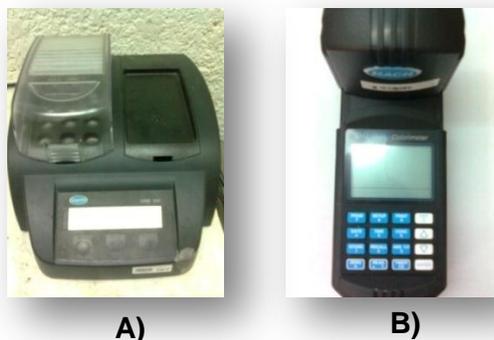


Figura 2.6 Ilustración del equipo utilizado para la determinación del DQO: A) Termoreactor, B) Colorímetro

2.2.3 Determinación de la DBO en el agua de mar.

La DBO es un parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión. Normalmente, se mide transcurridos cinco días de reacción (DBO_5), y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mgO_2/L). El método de ensayo se basa en medir el oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se inhiben los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno favoreciendo el desarrollo de los microorganismos [91]. La determinación de la DBO_5 se realizó únicamente en el agua de mar proveniente de los puntos costeros que presentaron una mayor generación de energía (Telchac y Dzilam de Bravo), las muestras fueron realizadas por el laboratorio acreditado de la UADY “Promotora de Asesoría, Investigación y Tecnología” ubicado en la Facultad de Química.

2.3 Diseño de experimento y evaluación de las CCMS.

El tiempo de retención hidráulica fue 24 horas. Durante esta fase de medición la temperatura de las celdas fue 25 °C. Para las mediciones de voltaje se utilizó un multímetro marca Fluke, a partir de estas mediciones se obtuvo la densidad de potencia y densidad de corriente producida en cada CCMS. La densidad de potencia generada se determinó en mW/m^2 , para los cálculos se empleó la siguiente ecuación:

$$P = \frac{I \cdot V}{A} \quad (2.3)$$

donde:

I es la corriente en Amperes (A)

V es el voltaje (V)

A es el área del electrodo en m^2

2.3.1 Variación en el área catódica.

Para evaluar el efecto que tiene el área sobre la producción de corriente en este estudio, se ensambló por triplicado una serie de CCMS de una sola cámara y con 3 diferentes áreas catódicas (2, 3 y 6 cm^2). Se asume que la reacción catódica en estos sedimentos marinos puede verse limitada debido a los procesos de transferencia de masa, puesto que el contenido de materia orgánica en los mismos es finito, en

comparación a las condiciones de operación de una CCM que puede ser alimentada continuamente con una fuente de carbono orgánica.

Las celdas se construyeron en acrílico y su diseño cilíndrico tuvo una altura de 19 cm por 5 cm de diámetro. Como se comentó anteriormente, los experimentos se realizaron por triplicado para cada área establecida, teniendo un total de 9 CCMS (figura 2.7). Los electrodos del cátodo se elaboraron con tela de carbón utilizando platino como catalizador (Pt 10% en peso/Vulcan XC72 90% en peso, 0.4 mg/cm^2). Dentro de cada celda se colocó 150 g de cada uno de los sedimentos provenientes de los 5 puntos elegidos, y 250 ml de agua de mar de cada sitio respectivamente. La adquisición de datos se realizó diariamente. Al mismo tiempo, se determinaron los parámetros electroquímicos, pH, OD, la temperatura y la conductividad. La caracterización de los sedimentos y del agua de mar proveniente de cada punto de muestreo se realizó antes y después del tiempo de operación de las CCMS, que en promedio estuvo alrededor de 1 mes.

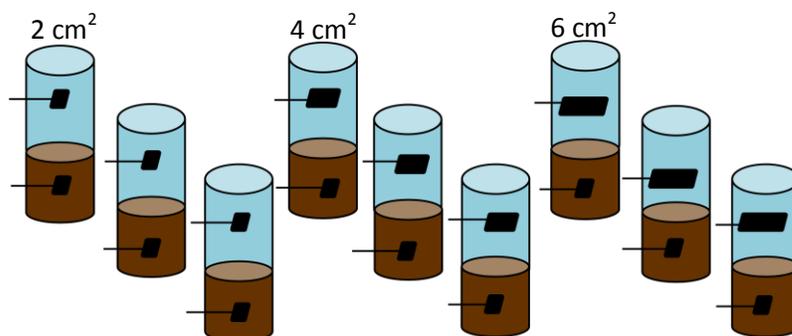


Figura 2.7 CCMS de una sola cámara, con 3 diferentes áreas catódicas (2, 4 y 6 cm²) utilizadas durante la Fase 2 de la estrategia experimental

2.3.2 Variación en la distancia entre electrodos.

Para evaluar el efecto que tiene la distancia en el desempeño de las CCMS se utilizaron 3 diferentes distancias: 5, 10 y 15 cm (figura 2.8). Las celdas utilizadas igualmente se construyeron en acrílico con una altura de 19 cm por 5 cm de diámetro. Los electrodos (cátodo) utilizados fueron elaborados con tela de carbón utilizando platino como catalizador (Pt 10% en peso/Vulcan XC72 90% en peso, 0.4 mg/cm^2); de nuevo los experimentos se realizaron por triplicado para cada distancia establecida, teniendo un total de 9 CCMS. El área anódica se mantuvo constante en un 1 cm^2 , mientras que el área catódica elegida fue 6 cm^2 , debido a que fue el valor que presentó mejor desempeño en el

diseño de experimentos de la variación del área catódica. De igual forma, en cada celda se colocó 150 g de cada sedimento y 250 ml de agua de mar de cada sitio. Las celdas se monitorearon diariamente. La caracterización de los sedimentos y del agua de mar se realizó antes y después del tiempo de operación de las CCMS, que en promedio estuvo alrededor de menos de 1 mes.

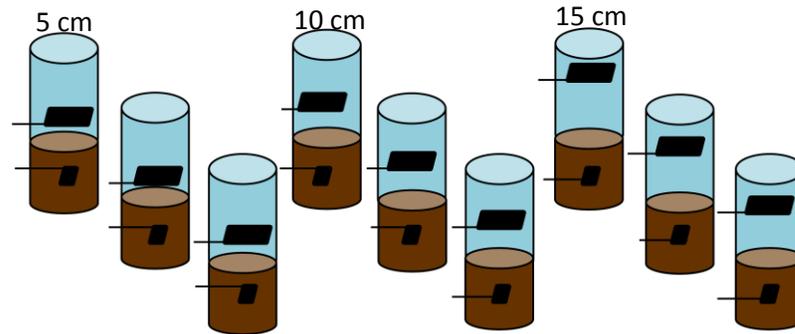


Figura 2.8 CCMS de una sola cámara, con 3 diferentes distancias entre electrodos (5, 10 y 15 cm) utilizadas durante la Fase 3 de la estrategia experimental.

2.3.3 Blanco con sedimentos y agua de mar estéril.

Para observar el efecto base del electrolito sobre el desempeño de las CCMS, se procedió a esterilizar los sedimentos marinos y el agua de mar de cada punto de muestreo elegido, se empleó una autoclave a 120 °C por una hora. Se ensamblaron 3 CCMS una por cada distancia entre electrodos de 5, 10 y 15 cm.

2.3.4 Prueba estadística.

Consistió en un Análisis de Varianza completamente aleatorio cuyo modelo se menciona a continuación:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (2.4)$$

donde:

y_{ij} representa el valor de la variable de respuesta dada.

μ es la media general.

ε_{ij} es el error experimental asociado a la unidad experimental.

Al mismo tiempo se aplicó la prueba estadística t-student a los parámetros de SV, DQO y OD, al inicio y al final de la caracterización de los sedimentos.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al evaluar 5 sedimentos marinos de la costera de Yucatán como fuente de sustrato para Celdas de Combustibles Microbianas de Sedimentos. De igual forma, se determinó la densidad de potencia y la densidad de corriente con tres áreas de cátodo y tres distancias entre electrodos diferentes, con la finalidad de encontrar los valores óptimos de éstos en los dos sedimentos que presentaron mayor generación de energía.

3.1 Caracterización inicial de los sedimentos marinos y el agua de mar.

Como se mencionó en el Capítulo 2, las propiedades del agua juegan un papel crucial en la generación de potencia de las CCMS. La materia orgánica y otros componentes presentes en las aguas marinas son esenciales para llevar a cabo las reacciones metabólicas microbianas las cuales son requeridas para la generación de potencia. Por lo que se determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH, Oxígeno Disuelto (OD), conductividad eléctrica, temperatura, Sólidos Volátiles (SV) y DQO en el agua de mar; mientras que en los sedimentos marinos fueron los sólidos volátiles y totales (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Caracterización de sedimentos y agua de mar para los 5 sitios de muestreo en la zona costera de Yucatán. (Julio)

| Localidad | pH | OD (mgO ₂ /l) | DQO (g/L) | SV (%) | Temperatura (°C) | Conductividad (mS/cm) |
|-----------------|-----|-----------------------------|--------------|-----------|---------------------|--------------------------|
| Progreso | 7.6 | 5.70 | 3.3 | 2.62 | 31.8 | 56.0 |
| Telchac | 7.6 | 3.67 | 5.7 | 3.20 | 33.0 | 53.6 |
| Sisal | 7.5 | 6.05 | 3.8 | 2.29 | 31.5 | 50.0 |
| Dzilam de Bravo | 7.8 | 2.42 | 4.4 | 3.54 | 34.0 | 50.7 |
| Celestún | 7.4 | 4.33 | 2.2 | 2.02 | 33.8 | 58.5 |

Los valores de conductividad eléctrica (Tabla 3.1) del agua de mar en los diferentes puntos de muestreo, se encontraron ligeramente arriba de los valores

mencionados en la literatura (50 mS/cm) [12], destacándose Progreso y Celestún con conductividades eléctricas de 56.0 y 58.5 mS/cm.

Con respecto a la cantidad de OD, se observó que las muestras de Telchac y Dzilam de Bravo mostraron los valores más bajos 3.67 y 2.42 mgO₂/L respectivamente, estas bajas concentraciones de OD se debe a la presencia de altas cargas orgánicas encontradas en dichos sitios que agotan la concentración del mismo (Tabla 3.1). Sin embargo, no es la única razón para explicar las bajas concentraciones de OD, debido a que la temperatura afecta dicho parámetro. Los datos obtenidos muestran que a menor temperatura la concentración de oxígeno aumenta y coincide con la literatura [92], en la Tabla 3.1, se observa que Progreso y Sisal presentaron ligeramente las menores temperaturas y las concentraciones de OD más elevadas, debido a las mejores condiciones organolépticas del agua que influye en la cantidad de materia orgánica en los sedimentos.

Por otro lado, Telchac y Dzilam de Bravo presentaron las menores concentraciones de OD, debido al deterioro ambiental que se ve a simple vista en el agua de mar, siendo más evidente en Dzilam de Bravo incluso en el área cercana al faro y al puerto de abrigo, donde existen varias empresas empacadoras de productos de mar. Por lo anterior, los 2 puntos de interés para la instalación de CCMS son indudablemente Telchac y Dzilam de Bravo, tanto por sus pasivos ecológicos evidentes como por la corroboración en las mediciones fisicoquímicas de DQO y SV.

Mohan *et al.* (2009) observaron que las concentraciones de OD en cuerpos de agua con corrientes se encontraron dentro del intervalo 0.42-3.9 mgO₂/L, mientras que en el cuerpo de agua estancado se observaron intervalos de OD de 0.76-1.2 mgO₂/L. Las concentraciones de OD son menores en agua estancada, debido a que estas no presentan un flujo continuo de corrientes [26]. Mientras que el agua de mar siempre se encuentra en movimiento debido a la presencia de olas, mareas y corrientes, permitiendo la entrada de O₂. Para este estudio, los valores de OD en el agua de mar de los diferentes sitios de muestreo son mayores a los encontrados por Mohan *et al.* (2009), siendo esto una ventaja importante para las reacciones catódicas en la CCMS.

Las concentraciones de DQO encontradas en el agua de mar de los diferentes puntos de muestreo en este estudio son mayores a lo reportado por Wong *et al.* (2008), quienes encontraron que en sedimentos provenientes de cuerpos de agua dulce (ríos, lagos y lagunas), los valores van desde 0.040 a 0.510 mg/L, debido a sus bajas

concentraciones de materia orgánica que es un reflejo del cumplimiento de normatividad ambiental en dicho entorno [18].

Con respecto a la caracterización inicial de los sedimentos marinos en este estudio se encontraron diferencias significativas entre las localidades, siendo Telchac y Dzilam de Bravo los sedimentos con mayor cantidad de SV (3.20 y 3.54%), en comparación con los encontrados en los sedimentos provenientes de Progreso, Sisal y Celestún (2.62, 2.29 y 2.02%). Akatsiri *et al.* (2009) observaron cantidades de SV en un intervalo entre 2.7 y 16.7% en sedimentos marinos provenientes del Mar Mediterráneo. Como se puede observar el porcentaje de SV encontrados en los cinco sedimentos marinos provenientes de la Península de Yucatán, se encuentra dentro del intervalo reportado por Akatsiri *et al.* (2009) [93].

3.2 Determinación de las densidades de potencia y corriente generadas en las CCMS a partir de los 5 diferentes sedimentos marinos.

Después de la caracterización inicial tanto de los sedimentos marinos como del agua de mar, se procedió a ensamblar las CCMS con el propósito de identificar que sedimentos presentan el mejor desempeño para ser utilizados como fuente de carbono para la producción de energía.

En la figura 3.1, se observan los potenciales promedios generados en las CCMS utilizando los 5 sedimentos marinos muestreados. La CCMS con sedimento proveniente de Telchac generó un potencial máximo de 0.696 V después de 6 días de operación, a partir del día 7 el potencial fue decayendo hasta un mínimo de 0.423 V correspondiente al día 14. Mientras que la CCMS con sedimento de Dzilam de Bravo produjo un potencial máximo de 0.527 V a partir del día 6 y 7, y en el día 14 se produjo un potencial mínimo de 0.375 V.

Como se pudo observar, hasta los días 13 y 14 aproximadamente los sedimentos tanto de Telchac como de Dzilam de Bravo presentaron un diferencial de potencial excedente a la línea base del blanco, que consistió en los sedimentos y agua de mar estériles con un diferencial de potencial de 0.20 V. Mientras que los valores mínimos para Sisal, Progreso y Celestún fueron entre 7 y 8 días, lo que implica que sus condiciones organolépticas y bioquímicas son de baja contaminación orgánica para este período de muestreo.

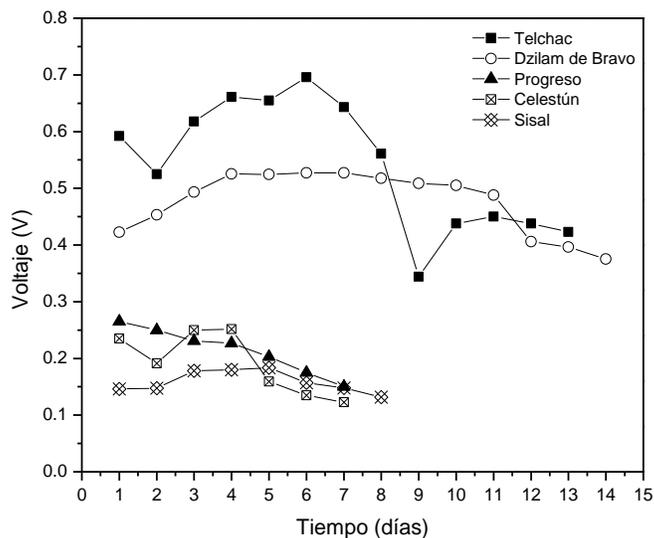


Figura 3.1 Potenciales generados en las CCMS para los 5 sedimentos marinos (Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal)

Con respecto a las densidades de corriente de los sedimentos Telchac y Dzilam de Bravo, éstos generaron 24.86 mA/m^2 y 18.82 mA/m^2 respectivamente, seguido por Progreso, Celestún y Sisal con densidades de corriente de 9.46 mA/m^2 , 8.98 mA/m^2 y 6.55 mA/m^2 (figura 3.2). Los valores generados por Telchac y Dzilam de Bravo son mayores a los reportados por Holmes *et al.* (2004) donde se obtuvieron valores de 20 mA/m^2 , 9 mA/m^2 y de 7 mA/m^2 en celdas incubadas a nivel laboratorio, utilizando sedimentos provenientes del mar, de un pantano y de un lago [21]; mientras que He *et al.* (2007) y Hong *et al.* (2009) obtuvieron una densidad de corriente de 5 mA/m^2 y 15.6 mA/m^2 respectivamente, al utilizar sedimentos provenientes de un río, esta información corrobora que nuestros sedimentos son bastante ricos en materia orgánica y tienen un alto potencial para la generación de energía renovable [13, 27].

Como era de esperarse, las CCMS con sedimentos provenientes de Telchac y Dzilam de Bravo, generaron las mayores densidades de potencia 17.30 mW/m^2 y 9.92 mW/m^2 , respectivamente (figura 3.3), esto debido a que presentaron las mayores concentraciones de DQO y porcentaje de SV.

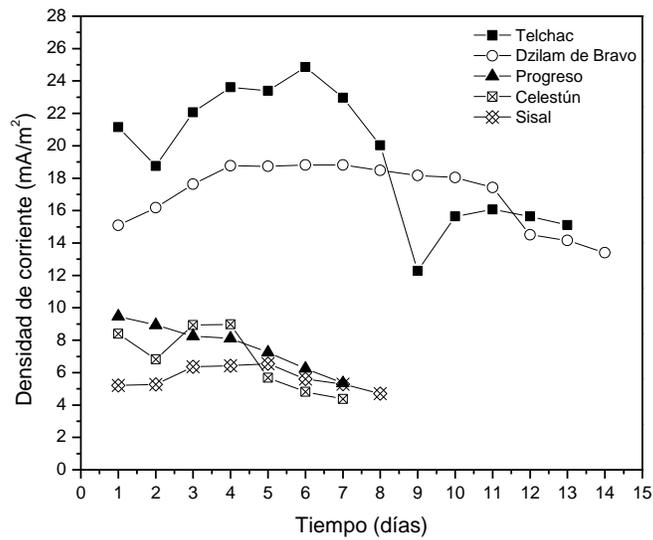


Figura 3.2 Densidades de corriente generadas en las CCMS para los 5 sedimentos marinos (Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal)

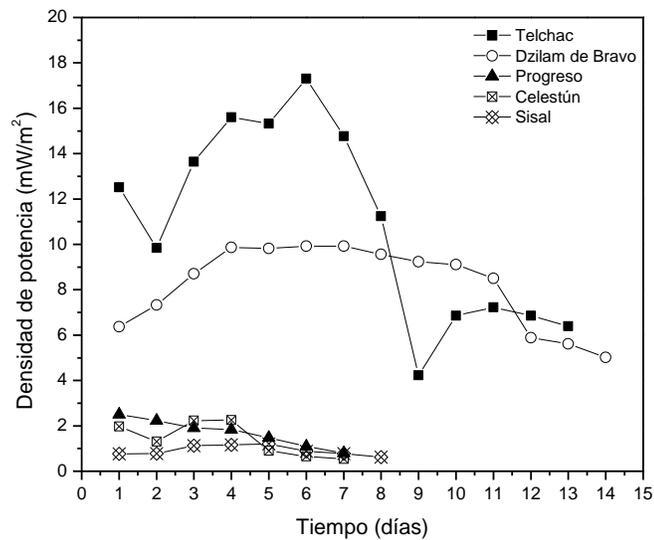


Figura 3.3 Densidades de potencia generadas en las CCMS para los 5 sedimentos marinos (Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal)

Este mismo comportamiento fue observado por Mohan *et al.* (2009) donde los cuerpos de agua dulce con mayores concentraciones de DQO generaron densidades de

potencia máximas de 35.08 mW/m² y 33.46 mW/m², mientras que Rezaei *et al.* (2007) observaron que al añadir una cantidad extra de carbono a la ya existente en los sedimentos marinos en forma de sustrato particulado como quitina, se obtenía una densidad de potencia máxima de 112 mW/m² versus 2 mW/m² a las condiciones iniciales [12, 26].

De acuerdo a los datos encontrados en la literatura, cuando se ha evaluado la densidad de potencia de CCMS a nivel laboratorio, éstas presentan valores que van de los 4.08 a 16 mW/m² [14, 15, 18]. De igual forma a nivel laboratorio, He *et al.* (2007) obtuvieron una densidad de potencia máxima de 49 mW/m² utilizando un cátodo tipo rotatorio [13] y Mohan *et al.* (2009) reportaron una densidad de potencia de 35.08 mW/m² al utilizar una configuración de CCM con tres ánodos [26].

Al comparar las densidades de potencia obtenidas en el presente estudio con CCMS operadas “*in situ*” (escenarios reales) donde se ha observado un intervalo de densidad de potencia de 26 mW/m² a 52 mW/m² [12,17,26], se observa que las generadas con los sedimentos provenientes de Telchac y Dzilam de Bravo son menores, lo cual puede deberse a que no se añadió ningún tipo de fuente de carbono al ya existente y se ha observado que una cantidad de sustrato limitada, genera pérdidas por transferencia de masa, lo que afecta la generación de energía [26, 27]. Sin embargo, al comparar los resultados con CCMS operadas a nivel laboratorio, se puede observar que las densidades de potencia obtenidas en este estudio, se encuentran por arriba de los valores reportados en estudios previos. Solamente se encontraron por debajo de lo presentado por He *et al.* (2007) y Mohan *et al.* (2009) debido a que éstos realizaron modificaciones al ánodo.

Hong *et al.* (2009) mostraron que al aumentar la conductividad eléctrica la producción de energía era mayor [27]; sin embargo, en este estudio se observó que Celestún y Progreso, los cuales presentaron las mayores conductividades con valores de 58.5 y 56.0 mS/cm respectivamente, no generaron la mayor densidad de potencia y de corriente comparado con Telchac y Dzilam de Bravo. Ésto se atribuye a que las concentraciones de materia orgánica fueron menores en Celestún y Progreso, por lo tanto, al tener menor cantidad de sustrato en las CCMS, éstas generan menores densidades de potencia y corriente.

3.3 Remoción de carga orgánica en las CCMS.

Al finalizar el tiempo de operación de las CCMS, se evaluaron nuevamente los parámetros de DQO y SV en los sedimentos y los parámetros de OD y conductividad en el agua de mar, para cada una de los puntos elegidos.

Las concentraciones de DQO "In situ" del agua de mar variaron entre 2.2 y 5.7 mg/L en los 5 puntos; mientras que al final del proceso ensamblado a escala laboratorio, las concentraciones de DQO estuvieron entre 1.20 y 3.05 mg/L en el agua de mar (figura 3.4). El análisis mediante la prueba de t-student indicó que existen diferencias estadísticas antes y después del tratamiento del agua de mar mediante las CCMS en todas las localidades, lo cual indicó que dichos sistemas disminuyen las concentraciones de materia orgánica en el agua de mar. También se observaron porcentajes de remoción de DQO en el agua de mar desde 34% hasta 67%.

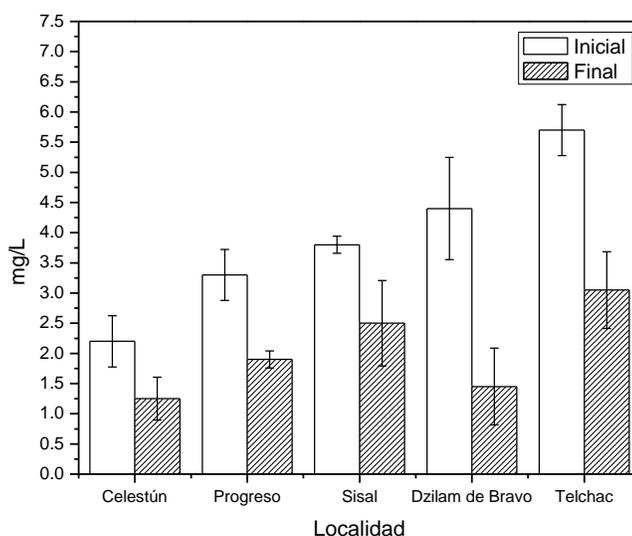


Figura 3.4 Demanda Química de Oxígeno en el agua de mar al inicio y al final del tratamiento en las CCMS para los 5 sedimentos marinos

Con respecto a los SV, al momento del muestreo se observaron porcentajes entre el 2.02 y el 3.54% en los 5 puntos de muestreo; y al finalizar el tiempo de operación de las CCMS los porcentajes fueron de 1.65 a 2.58% (figura 3.5).

Es importante resaltar que los sedimentos marinos de Sisal presentaron un porcentaje de remoción de sólidos volátiles de 8.5 %, mientras que para Dzilam de Bravo

fue 27%. Hong *et al.* (2008) observaron que los SV de los sedimentos “In situ” (lago Ilgam) iniciaron con 10.4% de remoción y decrecieron hasta 8.12% después de 120 días de operación, lo cual sugiere que estos sistemas son un método de biorremediación a través de una oxidación anaeróbica en conjunción con la producción de corriente [18].

Este experimento también demostró que independientemente de la concentración de DQO y SV presentes en el agua de mar y los sedimentos al momento del muestreo, éstos disminuyeron al ser colocados como sustrato en las CCMS. Al finalizar el tiempo de operación, todos los sedimentos presentaron estadísticamente la misma cantidad de DQO y SV, lo que corrobora que existe dentro del sustrato orgánico una fracción recalcitrante o de difícil biodegradación.

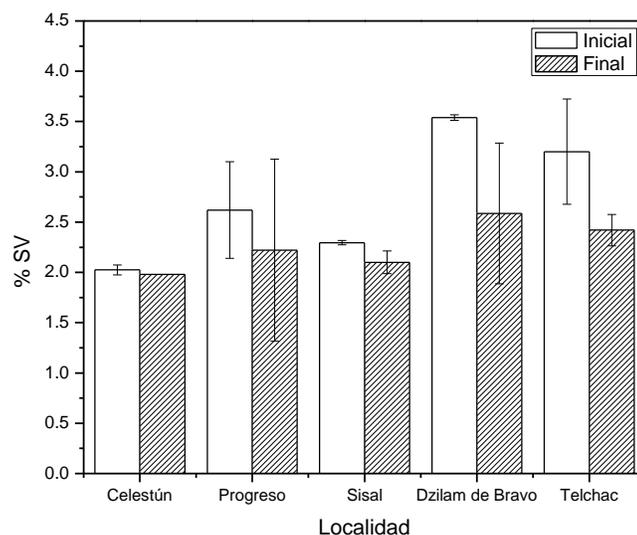


Figura 3.5 Porcentaje de Sólidos Volátiles antes y después del tiempo de operación en las CCMS para los 5 sedimentos marinos

Las concentraciones de oxígeno disuelto en toda la experimentación a escala laboratorio permanecieron aproximadamente constantes a los valores “in situ” entre 3 y 6 mg/L, de acuerdo al punto de muestreo elegido. Respecto a la conductividad eléctrica del agua de mar al momento del muestreo ésta varió de 50.0 a 58.5 mS/cm en todas las muestras. Al finalizar el tiempo de operación de las CCMS, se observaron valores de conductividad eléctrica de 49.5 a 58.5 mS/cm, es decir, casi constantes lo cual se puede ver en la figura 3.6.

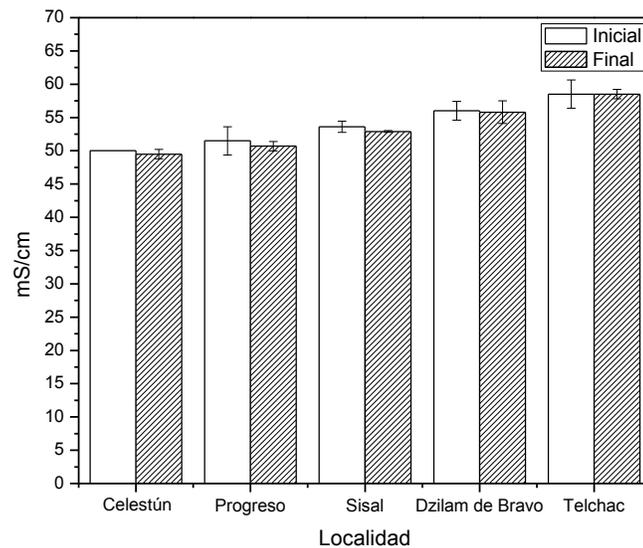


Figura 3.6 Conductividad del agua de mar antes y después del tiempo de operación en las CCMS

3.4 Selección de las dos muestras con mayor potencial para generar energía.

La caracterización inicial de los sedimentos marinos nos proporcionó sus características fisicoquímicas, que a la vez nos permitió seleccionar los mejores sedimentos para utilizar en las pruebas de desempeño relacionadas con los factores principales que pueden afectar la generación de corriente en las CCMS. En función al contenido de materia orgánica, tanto en los SV presentes en los sedimentos como en la DQO del agua de mar, se llegó a la conclusión que las localidades de Dzilam de Bravo y Telchac mostraron los valores más altos y por tanto, fueron los sedimentos de mayor interés para este estudio (figura 3.4 y 3.5). De forma que las densidades de potencia y corrientes máximas fueron generadas por los sedimentos anteriormente mencionados (figura 3.3). Se observó que los sedimentos de Telchac presentaron una mayor cantidad de materia biodegradable lo que se ve reflejado en los valores de DBO 134.85 mg/L en el agua de mar de Telchac y 30.13 mg/L para Dzilam de Bravo.

3.5 Efecto del área del electrodo en las CCMS con los dos sedimentos marinos elegidos.

El efecto que tiene el área catódica sobre la producción de corriente fue llevado a cabo utilizando 3 diferentes áreas catódicas a saber 2 cm², 4 cm² y 6 cm², las cuales se denominaron Dzilam de Bravo A1, A2 y A3 respectivamente. Es importante resaltar que el área anódica se mantuvo constante en 2 cm².

3.5.1 Caracterización de los dos sedimentos marinos seleccionados.

Después de la selección de los sedimentos marinos de Dzilam de Bravo y Telchac, se procedió a ensamblar 9 CCMS utilizando las 3 diferentes áreas catódicas anteriormente mencionadas. En la Tabla 3.2 se muestra la caracterización de los principales parámetros de interés, las muestras fueron tomadas en el mes de octubre de 2010. Como se puede observar los valores son diferentes a la Tabla 3.1, cuyas muestras fueron obtenidas en el mes de julio de 2009. Aunque aparentemente la cantidad de SV son menores en el mes de julio, realmente lo que sugieren los datos es que las cinéticas son más rápidas en los microorganismos presentándose mayor biodegradación de sustrato orgánico que en el mes de octubre, donde bajan las temperaturas, y se presentan diluciones por lluvia o cambios naturales de flujo en el mar. De igual forma, se puede observar que las concentraciones de OD son más bajas en el mes de Julio, debido a que a mayores temperaturas las concentraciones de oxígeno decrecen; siendo corroborado por los valores mayores de DQO observados en el mes de julio, lo que implica una mayor oxidación de materia orgánica. Es importante resaltar que las temperaturas "In situ" son casi las mismas debido a la gran capacidad que tiene el océano para conservar el calor, lo que permite que la temperatura sea más estable en el mar que en el continente, siendo menos marcado los cambios a través de las cuatro estaciones del año. Debido a que los sedimentos provenientes de Telchac y Dzilam de Bravo presentaron las mayores densidades de potencia y corriente, se determinó la DBO de cada punto donde los sedimentos de Telchac presentando mayor contenido de materia fácilmente biodegradable (134.85 mg/L), en comparación con Dzilam de Bravo (30.30 mg/L). Lo que indica que en los sedimentos de Dzilam de Bravo pueden existir compuestos recalcitrantes debido a las descargas de aguas residuales complejas a través de los ríos subterráneos que desembocan en Dzilam de Bravo o comúnmente llamadas Bocas de Dzilam.

Tabla 3.2. Caracterización del agua de mar y sedimentos de Telchac y Dzilam de Bravo. (Octubre)

| Localidad | pH | OD (mgO ₂ /l) | DQO (g/L) | DBO (mg/L) | SV (%) | Temperatura (°C) | Conductividad (mS/cm) |
|-----------------|-----|-----------------------------|--------------|---------------|-----------|---------------------|--------------------------|
| Telchac | 7.7 | 7.7 | 2.2 | 134.85 | 6.26 | 35.0 | 43.6 |
| Dzilam de Bravo | 7.8 | 6.6 | 1.5 | 30.30 | 6.39 | 34.0 | 41.6 |

3.5.2 Densidades de potencia para diferentes áreas catódicas.

Como se puede observar en la figura 3.7, los valores máximos se alcanzaron para Dzilam de Bravo A3 con una densidad de potencia de 35.73 mW/m², para Dzilam de Bravo A2 de 16.26 mW/m² y Dzilam de Bravo A1 de 8.78 mW/m². De acuerdo a esta experimentación, se pudo observar como al disminuir el área catódica en una relación 1 a 3 se obtienen valores menores del 75 % en la densidad de potencia respecto a la inicial. Es por ello, que la literatura hace énfasis en que la superficie de los cátodos sea superior al ánodo con la finalidad de capturar mayor cantidad de oxígeno disuelto con menor sobrepotencial mejorando la eficiencia de transformación de la materia orgánica a energía renovable [43].

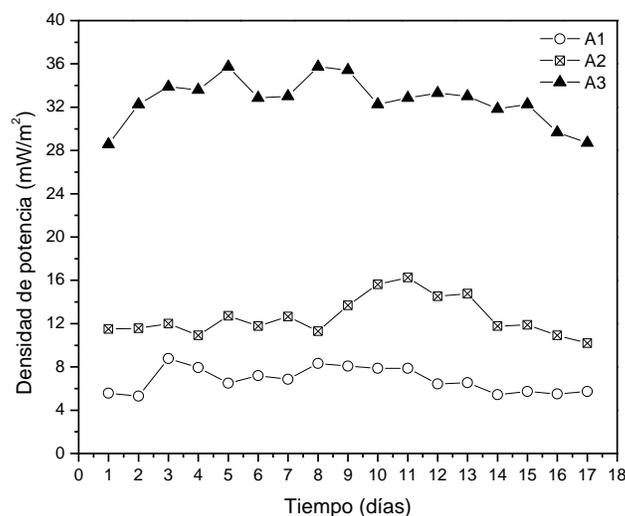


Figura 3.7 Densidades de potencia generada para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Dzilam de Bravo

En la figura 3.8, se observa de igual forma las densidades de potencia generadas con 3 diferentes áreas catódicas (2, 4 y 6 cm²) denominadas en el presente estudio como Telchac A1, A2 y A3, es importante mencionar que el área anódica se mantuvo constante en toda la experimentación (2 cm²). Telchac A3 generó una densidad de potencia máxima de 132.61 mW/m², siendo esta superior a la generada por Telchac A1 y Telchac A2 de 31.01 mW/m² y 115.94 mW/m² respectivamente. Inclusive la densidad de potencia generada por Telchac A1 es mayor a la generada por Dzilam de Bravo A1, lo cual puede atribuirse a que el sedimento de Telchac presentó una mayor disponibilidad de materia orgánica de fácil biodegradación.

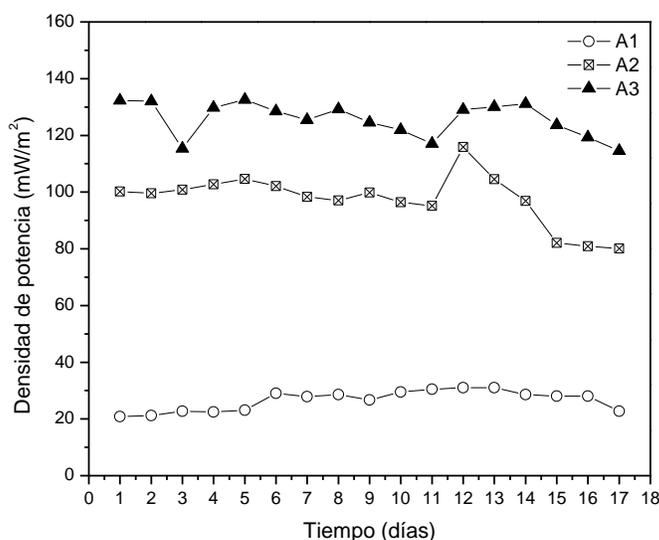


Figura 3.8 Densidades de potencia generada para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Telchac

Bergel *et al.* (2005) obtuvieron una salida de potencia máxima de 325 mW/m² utilizando un área catódica de 1.8 cm², la cual es mayor a la densidad de potencia obtenida en el presente estudio donde se utilizó un área catódica de 6 cm². Ésta diferencia puede deberse a que ellos cubrieron previamente el cátodo con un biofilm marino. Por lo que el diseño de los electrodos en área catódica, porosidad, espesor, composición, geometría y tipo de exoelectrógenos son factores importantes que afectan el desempeño de las CCMS [65].

3.5.3 Densidades de corriente para diferentes áreas catódicas

En la figura 3.9, se pueden observar las densidades de corriente generadas por las CCMS con sedimento proveniente de Dzilam de Bravo, cuando el área del electrodo fue 6 cm² se generó una densidad de corriente máxima de 77.16 mA/m² en el día 5. Con respecto a las CCMS Dzilam de Bravo A1 y A2 presentaron un comportamiento similar a través del tiempo, observándose densidades de corriente máximas de 66.25 mA/m² y 63.75 mA/m² respectivamente.

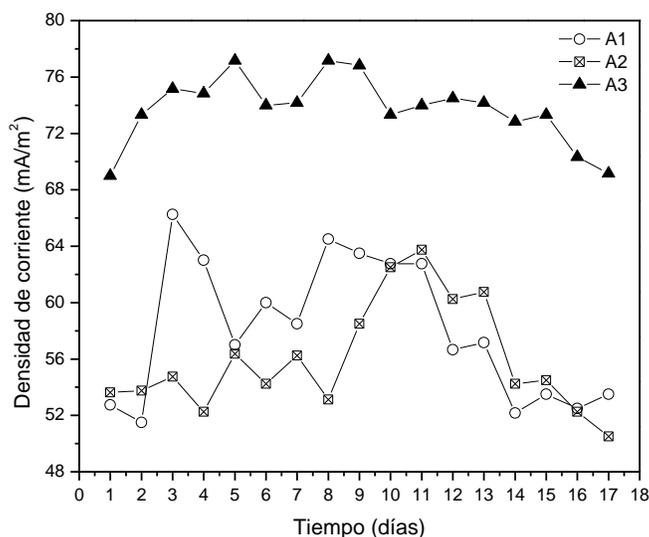


Figura 3.9 Densidades de corriente generadas para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Dzilam de Bravo

Con respecto a las CCMS con sedimentos provenientes de Telchac Puerto A3 se observó una densidad de corriente máxima de 220 mA/m², seguida de Telchac A2 con una densidad de corriente de 195 mA/m² y de 120 mA/m² para la CCMS Telchac A1 (figura 3.10). Este tipo de comportamiento en las densidades de corriente generadas por Telchac y Dzilam de Bravo utilizando 3 diferentes áreas catódicas también fue observado por Hong *et al.* 2009 donde el área del cátodo tuvo las siguientes variaciones de relación 1:1 (utilizando Pt como catalizador), 1:1, 1:1/2, 1:1/5, 1:1/10 (sin catalizador). Para la CCMS 1:1 utilizando Pt como catalizador en el cátodo Hong *et al.* (2009) obtuvieron una densidad de corriente de 37.4 mW/m², mientras que al tener la relación 1:1 1:1/2, 1:1/5 y

1:1/10 se generaron densidades de corriente de 35.1 mA/m^2 , 21.9 mA/m^2 , 11.4 mA/m^2 y 8 mA/m^2 , las cuales son menores a las generadas en el presente estudio, esto puede deberse a que al no utilizar el Pt como catalizador en el cátodo, la velocidad de reducción del oxígeno se ve afectada en comparación a cuando este es depositado en la superficie del cátodo, lo cual se ve reflejado en el desempeño de la CCMS. Además, es de esperarse que los cátodos cubiertos con Pt y con mayores áreas sean capaces de capturar más electrones provenientes del ánodo [27].

Sin embargo, la estabilidad de este catalizador es continuamente investigada, así como la búsqueda de catalizadores menos costosos, que se ven compensado con el incremento de la superficie del cátodo.

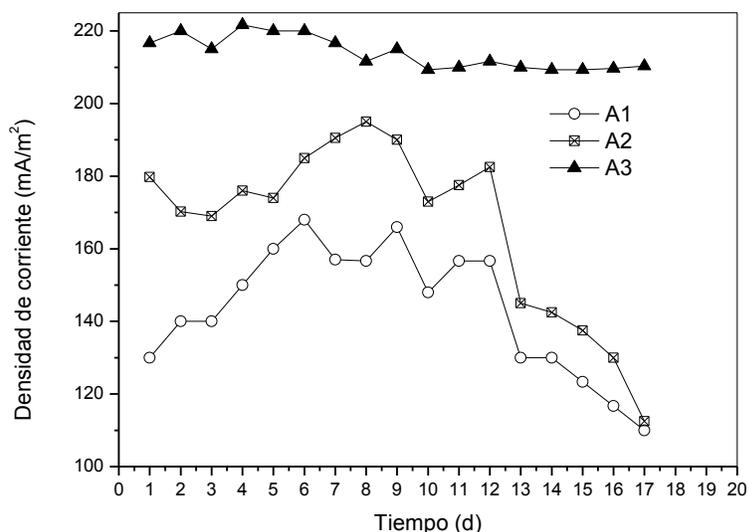


Figura 3.10 Densidades de corriente generadas para tres diferentes áreas catódicas en el sedimento de Telchac

3.5.4 Caracterización de los sedimentos marinos después de 17 días de operación batch en las CCMS Telchac y Dzilam de Bravo.

Al finalizar el tiempo de operación batch de las CCMS, los sedimentos marinos fueron caracterizados nuevamente midiendo los parámetros de DQO y SV para cada una de las dos localidades finalmente seleccionadas Telchac y Dzilam de Bravo, de acuerdo a

su alto potencial de generación de electricidad. Se observó que el área del electrodo (cátodo) tuvo un efecto en la remoción de DQO y SV. En la Tabla 3.3, se puede observar como las CCMS con área catódica de 3 cm² removieron mayor cantidad de DQO y de SV tanto para los sedimentos de Dzilam de Bravo como de Telchac.

Tabla 3.3 Contenido de materia orgánica final en sedimentos y agua de mar después del tiempo de operación batch de las CCMS con tres diferentes áreas catódicas

| Área de electrodo | DQO (g/L) | SV (%) |
|-------------------|-----------|--------|
| DBA1 | 0.46 | 5.19 |
| DBA2 | 0.31 | 4.83 |
| DBA3 | 0.21 | 4.25 |
| TA1 | 0.37 | 2.99 |
| TA2 | 0.30 | 3.48 |
| TA3 | 0.28 | 3.46 |

3.6 Efecto de la distancia entre electrodos en las CCMS con un sedimento marino (Telchac).

El sedimento que presentó el mejor potencial para la generación de electricidad fue el de Telchac, se evaluaron 3 diferentes distancias entre los electrodos (5, 10 y 15 cm) para observar el efecto que tiene dicho parámetro en el desempeño de las CCMS, el área catódica que presentó el mejor desempeño fue de 3 cm², el área anódica se mantuvo en 2 cm².

3.6.1 Densidades de corriente y potencia generadas en las CCMS para tres diferentes distancias entre electrodos.

En la figura 3.11, se puede observar que la densidad de potencia máxima se obtuvo con la menor distancia evaluada (5 cm), con un valor de 94.59 mW/m². Este comportamiento también fue observado por Liu *et al.* (2005) quienes demostraron que al disminuir la distancia entre electrodos de 4 a 2 cm, las resistencias óhmicas del sistema eran menores, debido a que los protones recorren menores distancias, lo cual se veía reflejado en un incremento del 67 % en la potencia de salida de la celda [78]. Las corrientes marinas presentes de manera natural permiten la difusión de OD al interior del cuerpo de agua, por ello, si se ubican los ánodos cerca de la interfase entre los

sedimentos y el agua las condiciones anaerobias del ánodo disminuyen ocasionando una reducción en la producción de potencia de la CCMS. Ghangrekar *et al.* (2007) observaron que a distancias de 20, 24 y 28 cm entre ánodo y cátodo en un CCM de una sola cámara, se generaban densidades de potencia de 10.9, 8.6, y 7.4 mW/m² respectivamente, corroborándose de nuevo que a menores distancias hay mayor potencia [51].

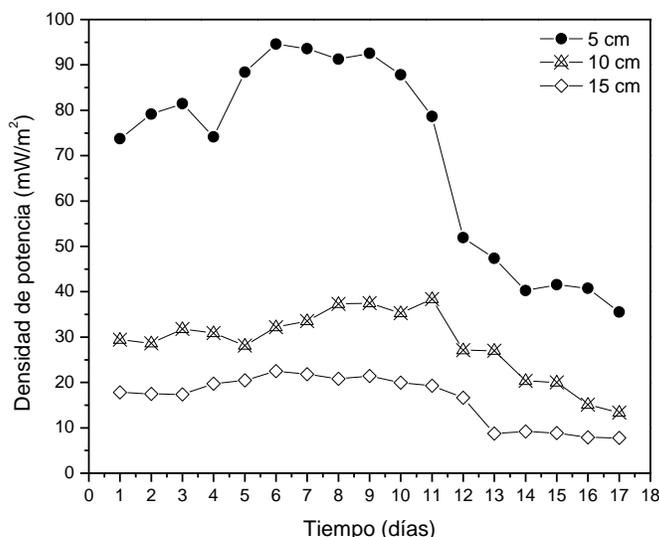


Figura 3.11 Densidades de potencia para tres distancias entre electrodos correspondientes a Telchac.

En el presente estudio se observó que a una distancia de 5 cm entre electrodos se generó la mayor densidad de potencia 94.59 mW/m². A una distancia entre electrodos de 10 cm se generó una densidad de potencia menor (38.40 mW/m²); mientras que a una distancia de 15 cm entre electrodos, se generó menor densidad de potencia (22.49 mW/m²) lo cual puede atribuirse a una baja transferencia de masa en la matriz de los sedimentos [78].

En condiciones reales es probable que ocurra una disminución en la densidad de potencia debido a que el contacto entre sustrato y microorganismos se ve afectado por las condiciones dinámicas de los cuerpos de agua [18, 26, 27].

Con respecto a la figura 3.12 de densidades de corriente se pudo observar un comportamiento similar a las densidades de potencia, siendo el valor de 125.56 mA/m²

mayor a una distancia de 5 cm entre electrodos. La disminución en la producción de corriente en las CCMS con distancias de 10 y 15 cm entre electrodos puede atribuirse a un incremento en las pérdidas óhmicas causadas por la transferencia de masa baja en los sedimentos. Wong *et al.* (2009) observaron que la cantidad de corriente generada disminuyó a medida que se aumentó la distancia entre ánodo y cátodo [27]. Jang *et al.* (2004) observaron que en una celda sin membrana se producía más corriente cuando los electrodos eran colocados lo más cercano posible [49].

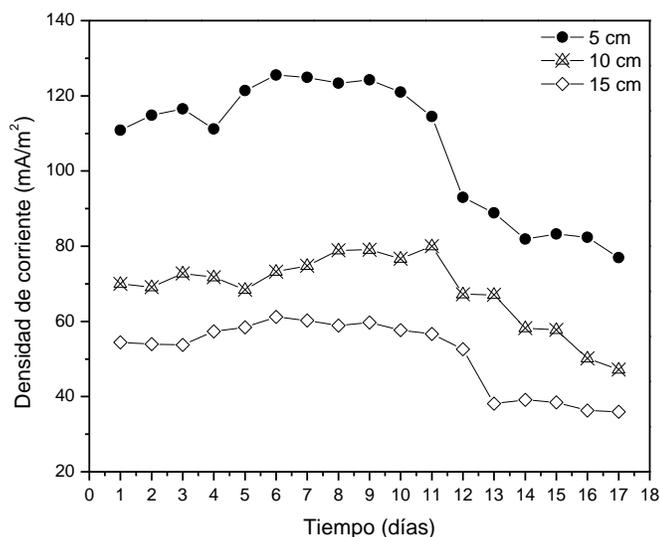


Figura 3.12 Densidades de corriente para tres distancias entre electrodos correspondientes a Telchac.

3.6.2 Caracterización de los sedimentos marinos después de 17 días de operación en batch para CCMS a diferentes distancias entre electrodos.

Al finalizar el batch en las CCMS, se observó que hubo remoción de materia orgánica y de SV y que la distancia entre electrodos tuvo un efecto diferente en la remoción de DQO y SV. En la Tabla 3.3, se puede observar como las CCMS con distancia entre electrodo de 10 cm removieron mayor cantidad de DQO y de SV en los sedimentos de Telchac.

Tabla 3.4. Contenido de materia orgánica en sedimentos (SV) y agua de mar (DQO) después del tiempo de operación de las CCMS con tres distancias entre electrodos en sedimentos de Telchac.

| Área de electrodo | DQO (g/L) | SV (%) |
|-------------------|-----------|--------|
| TD1 | 0.37 | 3.06 |
| TD2 | 0.34 | 3.52 |
| TD3 | 0.42 | 3.46 |

3.6.3 Densidades de corriente y potencia generadas por las celdas estériles.

Para observar la aportación de corriente del electrolito (agua de mar), se ensamblaron por triplicado CCMS con sedimento marino y agua de mar procedentes de Telchac y Dzilam de Bravo (ambos estériles). La densidad de corriente promedio generada fue de 24.15; mientras que, la densidad de potencia promedio fue de 3.53 mW/m². Mathis *et al.* (2008) observaron densidades de corriente utilizando en sedimentos marinos valores sedimentos marinos encontrando valores entre 3 y 8 mA/m² en CCMS estériles, las cuales fueron colocadas a temperatura termofílica [89]. Como se puede observar la densidad de promedio generada en el presente estudio es similar a la generada por Mathis *et al.* (2008). Al restar la densidad de corriente y de potencia base podemos conocer las densidades de potencia y corriente generadas únicamente por el sustrato (sedimento marinos).

3.6.4. Presencia de microorganismos en la superficie de los electrodos de tela de carbón.

Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido (SEM) realizadas únicamente en los electrodos colocados en las CCMS con los sedimentos provenientes de Telchac (figura 3.13), mostraron la presencia de bacterias cilíndricas que corresponden al género *Bacillus*. Las investigaciones actuales se centran en la identificación de poblaciones microbianas exoelectrógenas que se fijan a los electrodos embebidos en los sedimentos tanto lacustres como marinos. Las pocas investigaciones sobre esta temática han encontrado una comunidad microbiana diversa, lo cual indica que se requiere estudios con mayor profundidad a corto y mediano plazo [57,58, 72, 89].

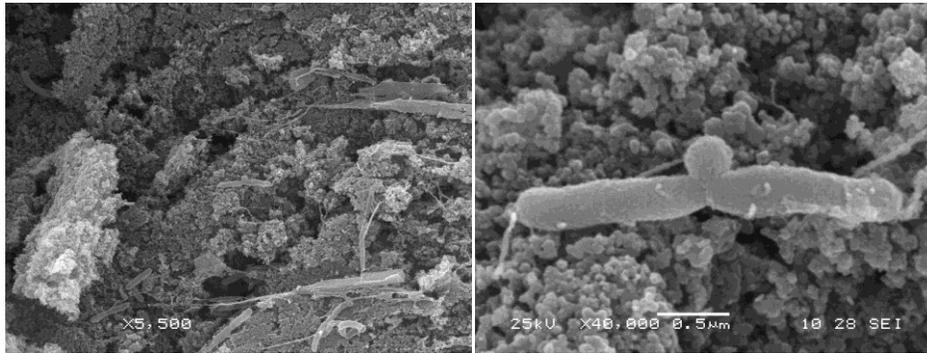


Figura 3.13 Microorganismos sobre la superficie del ánodo de CCMS inmersas en sedimentos marinos de Telchac, Yucatán, México a los de 17 días de operación.

Se pudo observar que las CCMS de Dzilam de Bravo y Telchac presentaron los mayores valores de densidad de potencia y corriente con respecto a los demás puntos de muestreo. Por consiguiente, se inició una segunda fase que tuvo la finalidad de evaluar las áreas de cátodo y distancia entre electrodos óptima para la generación de energía en una CCMS utilizando los sedimentos de Dzilam de Bravo y Telchac.

Las mayores densidades de potencia se generaron al utilizar un área catódica de 6 cm², con valores de 35.73 mW/m² para Dzilam de Bravo y de 132.61 mW/m² para Telchac. De igual forma se obtuvo la mayor densidad de corriente en un área catódica de 6 cm², presentando los valores de 77.16 y 220 mA/m² para Dzilam de Bravo y Telchac respectivamente.

Posteriormente, al evaluar distintas distancias entre electrodos para las CCMS con sedimentos de Telchac, se observaron los mayores valores de densidad de potencia y corriente a una distancia de 5 cm.

Con los resultados obtenidos en este estudio se puede concluir que las CCMS alimentadas con sedimentos de Telchac, presentaron las mayores densidades de potencia y corriente. Además se observó que al utilizar un área de 6 cm² en el cátodo y una distancia entre electrodos de 5 cm se presentaron las condiciones óptimas de operación.

CONCLUSIONES

1. La caracterización físico-química y organoléptica de los sedimentos marinos y agua de mar en cinco sitios de la zona costera de Yucatán: Telchac, Dzilam de Bravo, Progreso, Celestún y Sisal, permitió identificar que los sedimentos con mayor potencial para la generación de electricidad fueron Telchac y Dzilam de Bravo.
2. Se demostró que tanto el área del cátodo como la distancia entre electrodos son factores importantes en el desempeño de la CCMS. En este estudio, el área mayor y la distancia menor generaron las máximas densidades de potencia y corriente.
3. Los resultados obtenidos en cuanto a densidad de potencia se encuentra en el intervalo medio de valores reportados en la literatura, lo que los hace competitivos.
4. Aunque en este estudio se eligió Telchac como el sitio potencial para la instalación de este tipo de CCMS, seguido de Dzilam de Bravo, es importante señalar que los tres sitios restantes poseen suficiente materia orgánica tanto en el agua de mar como en sus sedimentos (DQO y SV), que permitirían implementar este tipo de tecnología.

PERSPECTIVAS

En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo se propone lo siguiente:

1. Evaluar las CCMS *in situ*, es decir en condiciones reales de operación.
2. Realizar investigación básica sobre:
 - a. Los diferentes estratos del sedimento marino, dado que la comunidad bacteriana varía en función a la profundidad.
 - b. Diseño arquitectónico y tipo de material de los electrodos debido a las condiciones agresivas del ambiente marino.
3. Realizar estudios electroquímicos más especializados como la impedancia que permitirá identificar las limitaciones y como subsanarlas en este tipo de sistemas.
4. Realizar estudios estacionales a lo largo de sitios estratégicos de la zona costera de Yucatán, que permitan inferir el comportamiento de los principales parámetros como son: OD, DQO, DBO, Conductividad y Temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Baranzani; M. Chesney; J. Morisset, The impact of possible climate catastrophes on global warming, *Energy Policy*, 31, 691-701, 2003.
2. F. Davis and S.P.J. Higson, Biofuel cells- Recent advances and applications, *Biosensors & Bioelectronics*, 22, 1224-1235, 2007.
3. Z. Du; H. Li; T. Gu, A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, 25, 464-482, 2007.
4. K. Watanabe, Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 106, 528-536, 2008.
5. H.S. Lee; P. Parameswaran; A. Katu-Marcus; C.I. Torres; B.E. Rittman, Evaluation of energy conversion efficiencies in microbial fuel cell (MFC) utilizing fermentable and non- fermentable substrates, *Water Research*, 42, 1501-1510, 2008.
6. B.E. Logan; B. Hamelers; R. Rozendal, U. Schröder; J. Keller; S. Freguia; P. Aelterman ; W. Verstraete; K. Rabaey, Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology, *Environ. Sci. Tech.*, 40, 5181-5192, 2006.
7. A. Falcón; J.E. Lozano; K. Juárez, *Bioelectricidad*, 13, 62-78, 2009.
8. D. Dávila; J.P. Esquivel; N. Vigués; O. Sánchez; L. Garrido; N. Tomas; N. Sabeté; F.J. del Campo; F.J. Muñoz; J. Mas, Development and Optimization of Microbial Fuel Cells, *Journal of New Material for Electrochemical Systems*, 11, 99-103, 2008.
9. D.R. Lovley, Microbial Fuel Cells: novel microbial physiologies and engineering approaches, *Current Opinion in Biotechnology*, 17, 327-332, 2006.
10. K. Rabaey and W. Verstraete, Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *TRENDS in Biotechnology*, 23, 291-298, 2005.
11. I.A. Ieropoulos; J. Greenman; C. Melhuish; J. Hart, Comparative study of three types of microbial fuel cells, *Enzyme and Microbial Technology*, 37, 238-245, 2005.
12. F. Rezaei; T.L. Richard; R.A. Brennan; B.E. Logan, Substrate-enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4053-4058, 2007.
13. Z. He; H. Shao; L.T. Angenent, Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode, *Biosensors and Bioelectronics* 22, 3252-3255, 2007.
14. C.E. Reimers; L.M. Tender; S. Fertig; W. Wang, Harvesting energy from the marine sediment- water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 192-195, 2001.
15. D.R. Bond; D.E. Holmes; L.M. Tender; D.R. Lovley, Electrode- Reducing Microorganisms That Harvest Energy From Marine Sediments, *Science*, 295, 483-485, 2002.

-
16. E.F. DeLong and P. Chandler, Power from the deep, *Nature Biotechnology*, 20, 788-789, 2002
 17. L.M. Tender; C.E. Reimers; H.A. Stecher III; D.E. Holmes; D.R. Bond; D.A. Lowly; K. Pilobello; S.J. Fertig; D.R. Lovley, Harnessing microbially generated power on the sea floor, *Nature Biotechnology*, 20, 821-825, 2002.
 18. S.W. Hong; H.J. Kim; Y.S. Choi; T.H. Chung, Field experiments on bioelectricity production from lake sediment using microbial fuel cell technology, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29, 2189-2194, 2008.
 19. C. Dumas; A. Mollica; D. Féron; R. Basséguy; L. Etcheverry; A. Bergel, Marine microbial fuel cells: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials, *Electrochemical Acta*, 53, 468-473, 2007.
 20. D.R. Bond and D.R. Lovley; Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to electrodes, *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 1548-1555, 2003.
 21. D.E. Holmes; D.R. Bond; R.A. O'neil; C.E. Reimers; L.R. Tender; D.R. Lovley, Microbial Communities Associated with Electrodes Harvesting Electricity from a Variety of Aquatic Sediments, *Microbial Ecology*, 48, 178-190, 2004.
 22. D.A. Lowy; L.M. Tender; J.G. Zeikus; D.H. Park; D.R. Lovley, Harvesting energy from the marine sediment- water interface II Kinetic activity of anode materials, *Biosensor and Bioelectronics*, 21, 2058-2063, 2006.
 23. C.A. Salgado, Microbial fuel cells powered by *Geobacter sulfurreducens*, *Basic Biotechnology*, 5, 96-101, 2009.
 24. L. De Schampelaire; K. Rabaey; P. Boeckx; N. Boon; W. Verstraete, Outlook for benefits of sediment microbial fuel cells with two bio-electrodes, *Microbial Biotechnology*, 6, 446-462, 2008.
 25. L.M. Tender; S.A. Gray; E. Groveman; D.A. Lowy; P. Kauffman; J. Melhado; R.C. Tyce; D. Flynn; R. Petrecca; J. Dobarro, The first demonstration of a microbial fuel cell is a viable power supply: Powering a meteorological buoy, *Journal of Power Sources*, 179, 571-575, 2008.
 26. S.V. Mohan; S. Srikanth; S.V. Raghuvulu; G. Mohanakrishna; A.K. Kumar; P.N. Sarma, Evaluation of the potential of various aquatic eco-systems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: Effect of electrode assembly and water characteristics, *Bioresource Technology*, 100, 2240-2246, 2009.
 27. S.W. Hong; I.S. Chang; Y.S. Choi; T.H. Chung; Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell, *Bioresource Technology*, 100, 3029-3035, 2009.
 28. H. Rismani-Yazdi; S.M. Carver; A.D. Christy; O.H. Tuovinen, Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview, *Journal of Power Sources*, 180, 683-694, 2008.
 29. U. Schröder, Anodic electron transfer mechanism in microbial fuel cells and their energy efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2619-2629, 2007.

-
30. D. Pant; G.V. Bogaert; L. Diels; K. Vanbroekhoven, A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production, *Bioresource Technology*, 101, 1533-1543, 2010.
 31. D.R Lovley, Bug juice: harvesting electricity with microorganisms, *Nature Reviews Microbiology*, 4, 497-508, 2006.
 32. A. K. Shukla; P. Suresh; S. Berchmans; A. Rajendran, Biological fuel cells and their applications, *Current Science*, 87,455-468, 2004.
 33. I. Karube; H. Ikemoto; K. Kajiwara; E. Tamiya; H. Matsuoka, Photochemical energy conversion using immobilized blue-green algae, *Journal of Biotechnology*, 4, 73-80, 1986.
 34. K.R. Williams, In An Introduction to Fuel Cells, *Elsevier*, Amsterdam, 248, 1966.
 35. S.J. Yao; A.J. Appleby; A. Geise; H.R. Cash; S.K. Wolfson, Anodic oxidation of carbohydrates and their derivatives in neutral saline solution, *Nature*, 224, 921–922, 1969.
 36. R.M. Allen and H.P Bennetto, Microbial fuel cells – electricity production from carbohydrates. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 39/40, 27–40,1993.
 37. H.P. Bennetto; M. E., Dew; J.L. Stirling; K. Tanaka, Rates of reduction of phenothiazine redox dyes by *E. coli*, *Chem. Ind.*, 7, 776–778, 1981.
 38. C.F. Thurston; H.P. Bennetto; G.M. Delaney; J.R. Mason; S.D. Roller, J.L. Stirling, Glucose metabolism in a microbial fuel cell. Stoichiometry of product formation in a thionine mediated *Proteus vulgaris* fuel cell and its relation to coulombic yields, *J. Gen. Microbiol.*, 131, 1393–1401,1985.
 39. H.P. Benetto, Electricity generation by microorganisms, *Biotechnology Education*, 1, 163-168, 1990.
 40. G.H. Rohrbach; W.R.Scott; J.H Canfield, Biochemical fuel cells. In *Proceedings of the 16th Annual Power Sources Conference*, 18, 1962.
 41. S. Das and N. Mangwani, Recent developments in microbial fuel cells: a review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 69, 727-731, 2010.
 42. E. Zhang; W. Xu; G. Diao; C. Shuang, Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells, *Journal Power of Sources*, 161, 820-825, 2006.
 43. B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*, Wiley, 2008.
 44. C.T. Wang; W.J. Chen; R.Y. Huang, Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*, *International Journal of Hydrogen energy*, 35, 7217-7223, 2010.
 45. M.H. Osman; A.A. Shah; F.C. Walsh, Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 953-963, 2010.
 46. M. Zhou; M. Chi; J.cLou; H. He; T. Jin, An overview electrode materials in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsor.2011.01.012.

-
47. S. Cheng; H. Liu; B.E. Logan, Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in a Single Chamber Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 364-369, 2006.
 48. R.A. Rozendal; H.V.M. Hamelers; C.J.N. Buisman, Effects of Membrane CationTransport on pH and Microbial Fuel Cell Performance, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5206-5211, 2006.
 49. J.K. Jang; T.H Pham; I. S. Chang; K.H. Kang; H.M, K.S Cho; B. H. Kim, Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell, *Process Biochemistry* 39, 1007-1012, 2004.
 50. H.Liu; B.E. Logan, Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane, *Environ. Sci. Technol.* 38, 4040-4046, 2004.
 51. M.M. Ghangrekar; V.B. Shinde, Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production, *Bioresource and Technology*, 98, 2879-2875, 2007.
 52. V.R. Nimjea; C.Y. Chena; C.C. Chenb; J.S. Jeanc; A. S. Reddya; C.W. Fana; K.Y. Pand; H.T. Liu; J.L. Chen, Stable and high energy generation by a strain of *Bacillus subtilis* in a microbial fuel cell, *Journal of Power Sources*, 190, 258-263,2009.
 53. H.S. Park; B.H. Kim; H.S. Kim; H.J. Kim; G.T. Kim; M. Kim; I.S. Chang; Y.K. Park; H.I. Chang, A Novel ElectrochemicallyActive and Fe(III)-reducing Bacterium Phylogenetically Related to *Clostridium butyricum* Isolated from a Microbial Fuel Cell, *Anaerobe*, 7, 297-306, 2001.
 54. A.V. Samrot; P. Senthilkumar; K. Pavankumar; G.C. Akilandeswari; N. Rajalakshmi; K.S. Dhathathreyan, Electricity generation by *Enterobacter cloacae* SU-1 in mediator less microbial fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 7723-7729, 2010.
 55. C.T. Wang; W.J. Chen; R.Y Huang; Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, , 7217-7223, 2010.
 56. B. Min; S. Cheng; B.E. Logan, Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells, *Water Research*, 39, 1675-1686, 2005.
 57. H. Yia; K.P. Nevina; B.Ch. Kim; A.E. Franksa; A.K; L.M. Tender; D.R. Lovley, Selection of a variant of *Geobacter sulfurreducens* with enhanced capacity for current production in microbial fuel cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 3498-3503,2009.
 58. D.R. Bond; D.R. Lovley, Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes, *Applied and Enviromental Microbiology*, 69, 1548-1555, 2003.

-
59. L. Zhang; S. Zhou; L. Zhuang; W. Li; J. Zhang; N. Lu; L. Deng, Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm, *Electrochemistry Communication*, 10,1641-1643,2008.
 60. S. Freguia; M. Masuda; S. Tsujimura; K. Kano, *Lactococcus lactis* catalyses electricity generation at microbial fuel cell anodes via excretion of a soluble quinone, *Bioelectrochemistry*, 76, 14-18, 2009.
 61. S.W Chaudhuri; D.R Lovley, Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless, microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 21, 1229-1232, 2003.
 62. J.C. Biffinger; L.A. Fitzgerald; R. Ray; B.J. Little; S.E. Lizewski; E.R. Petersen; B.R. Ringeisen; W.C. Sanders; P.E. Sheehan; J.J. Pietron; J.W. Baldwin; L.J. Nadeau; G.R. Johnson; M. Ribbens; S.E. Finkel; K.H. Neelson, The utility of *Shewanella japonica* for microbial fuel cells, *Bioresource Technology* ,102, 290-297, 2011.
 63. B.R. Ringeisen; E. Henderson; P.K. Wu, J. Pietron; R.Ray; B. Little; J.C Biffinger; M.J. Meehan, High Power Density from a Miniature Microbial Fuel Cell Using *Shewanella oneidensis* DSP10, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2629-2634, 2006.
 64. H.J. Kim; H.S. Park; M.S. Hyun; I.S. Chang; M. Kim; B.H. Kim, A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, 30,145-152, 2002.
 65. B.H. Kim; H.S. Park; H.J. Kim; G.T. Kim; I.S. Chang; J. Lee; N.T. Phung, Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63, 672-681 ,2004.
 66. A. Bergel; D. Féron; A. Mollica, Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm, *Electrochemistry Communications*, 7, 900-904, 2005.
 67. V. Sharma; P.P. Kundu, Biocatalysts in microbial fuel cells, *Enzyme and Microbial Technology*, 47, 179-188, 2010.
 68. Z. He; L.T. Angenent, Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells, *Electroanalysis*, 18, 2009-2015, 2006.
 69. A. Thygesen; F.W. Poulsen; B. Min; , I. Angelidaki; A. B. Thomsen, The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation, *Bioresource Technology*, 100, 1186-1191, 2009.
 70. B. Cercado-Quezada; M.L Delia; A. Bergel, Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell, *Bioresource Technology*, 101, 2748-2754, 2010.
 71. J. Heilmann; B.E. Logan, Production Electricity from Proteins Using a Microbial Fuel Cell, *Water Environment Research*,78, 531-537, 2006.
 72. K.J. Chae; M.J. Choi; J.W. Lee; K.Y. Kim; I.S. Kim, Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity,and bacterial viability in microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 100, 3518-3525 , 2009.

-
73. J. Greenman; A. Gálvez; L. Giusti; I. Ieropoulos, Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: Comparison with a biological aerated systems, *Enzyme and Microbial Technology*, 44, 112-119, 2009.
 74. B.H. Kim; I.S. Chang; G.M. Gadd, Challenges in microbial fuel cell development and operation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*,76, 485–494, 2007.
 75. D.R Lovley; Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more, *Geobiology*, 6, 225-231, 2008.
 76. K. Scott, C. Murano; Microbial fuel cells utilizing carbohydrates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 92-100, 2007.
 77. G. Reguera; K.D. McCarthy; T. Mehta; J. S. Nicoll; M.T. Tuominen; D.R Lovley, Extracellular electron transfer via microbial nanowires, *Nature*, 435, 1098-1101, 2005.
 78. H. Liu; S. Cheng; B.E. Logan, Power generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as Function of Ionic Strength, Temperature and Reactor Configuration, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5488-5493, 2005.
 79. Z. He; Y. Huang; A.K. Manohar; F. Mansfeld, Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell, *Bioelectrochemistry*, 74, 78-82, 2008.
 80. G.Ch. Gil, I.S. Chang, B.H. Kim; M. Kim; J.K Jang; H.S. Park; H.J. Kim, Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell, *Biosensors and Bioelectronics*, 18, 327-334, 2003.
 81. J. An; S.J. Lee; H. Y. N; I. S. Chang, Determination of effects of turbulence flow in a cathode environment on electricity generation using a tidal mud-based cylindrical-type sediment microbial fuel cell, *Journal of Environmental Management*, 91, 2478-2482, 2010.
 82. C.E. Reimers; P. Girguis; H.A. Stecher III; L.M. Tender; N. Ryckenlyck, Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep, *Geobiology*, 4, 123-136, 2006.
 83. N. Ryckenlyck; H.A. Stecher III; C.A. Reimers, Understanding the anodic mechanism of a seafloor fuel cell: interactions between geochemistry and microbial activity, *Biogeochemistry*, 76, 113- 139, 2005.
 84. K. Scott; I. Cotlarciuc; D. Hall; J. B. Lakeman; D. Browning, Power from marine sediment fuel cells: the influence of anode material, *J Appl Electrochem*, 38, 1313–1319, 2008.
 85. L.D. Schampelaire; L.V.D Bossche; H.S. Dang; M. Höfte; N. Boon; K. Rabaey; W. Verstraete, Microbial Fuel Cells Generating Electricity from Rhizodeposits of Rice Plants, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3053-3058, 2008.
 86. N. Kaku; N. Yonezawa; Y. Kodama; K. Watanabe, Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*,79, 43–49, 2008.
 87. F. Rezaei; T.L. Richard; B.E. Logan, Analysis of chitin particle size on maximum power generation, power longevity, and Coulombic efficiency in

-
- solid–substrate microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, 192, 304-309, 2009.
88. M.A. Nielsen; C.E. Reimers; H.A. Stecher III, Enhanced Power from Chambered Benthic Microbial Fuel Cells, *Environ. Sc. Technol.*, 41, 7895-7900, 2007.
89. B.J. Mathis; C.W. Marshal; C.E. Milliken; R.S. Makkar; S.E. Creager; H.D. May, Electricity generation by thermophilic microorganisms from marine sediment, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78, 147–155, 2008.
90. Programa de reordenamiento ecológico del territorio costero del Estado de Yucatán, CINVESTAV, CICY, ITC, ITM, UADY, 2007.
91. Standard methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edn American Public Health Association American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005.
92. Metcalf & Eddy, Ingeniería de aguas residuales, Tratamiento vertido y reutilización, volumen 2, 1995.
93. A.Katsiri; M. Pantazidou; I. Damikouka; CH. Kontogiorgi; A. Tringali, Disposal Options for dredged marine sediments based on physicochemical and toxicological, characterization, *Global Nest Journal*, 11, 449-456,2009.