



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

EVALUACIÓN DE SEDIMENTOS PROCEDENTES
DE LA CIÉNAGA DE PUERTO PROGRESO Y
PUERTO DE ABRIGO DE YUCALPETÉN EN
CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS DE
SEDIMENTOS

Tesis que presenta

I.Q. Nancy Karina González Gamboa

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

MÉRIDA, YUCATÁN

(OCTUBRE 2013)

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Liliana Alzate Gaviria, por todos los conocimientos invaluable y por su dedicación en esta tesis de Maestría.

Al M. en C. Jorge Domínguez Maldonado por todos sus conocimientos, además de soporte técnico y por siempre contar con su ayuda en cualquier circunstancia. Al Dr. Manuel Flota Bañuelos por ayudarme en todo momento y siempre darme ánimos en los momentos que más lo necesite.

A la Dra. Daniella Pacheco Catalán por toda su sabiduría e inteligencia así como todo el tiempo dedicado en los análisis electroquímicos de esta tesis ya que estos son pieza clave en los resultados obtenidos en la presente tesis.

A la Dra. Sara Nahuat Dzib por transmitirme su paciencia y confianza, porque a pesar de estar en otra institución siempre me apoyó. Al Dr. Juan Carlos Chavarría y a la Dra. Galdy Hernández Zárate por las valiosas contribuciones que hicieron al trabajo final y por el tiempo que dedicaron para revisarlo.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto con la beca 265331.

A todos mis compañeros y amigos de generación Marisol, Flor, Lupita, Zaira, Mintzirani, Diana, Paola, Javier, Pepe, Rita, Jorge y Tere por los días de estudio, desveladas y los conocimientos compartidos, los quiero mucho.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Isaura, Merly, Harvey, Gerardo, Paco, David, Arely, Katia gracias por su apoyo.

A mi mami, por ser una verdadera mujer, que con su ejemplo de fortaleza y sus palabras de ánimo hicieron más llevadero este paso en mi vida, por siempre escucharme, estar pendiente y siempre creer en mí. No tengo palabras para describir lo agradecida que estoy, te amo. A mis hermanos Payo y Cristi porque cuando más lo necesitaba me hicieron sonreír y ser feliz.

A mi Angelote del Cielo por cuidarme tanto y por ser el motor e inspiración en mi vida Papi, te amo.

Al amor de mi vida y mejor amigo Emanuel, por aguantar todos los malos humores, llantos, dramas y por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas.

A Dios por siempre mostrarme el camino.

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 y laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, en el tenor de lo expuesto en la presentación de la declaración.

MÉRIDA, YUCATÁN; OCTUBRE 2013

I.Q. NANCY KARINA GONZÁLEZ GAMBOA

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado “**Evaluación de sedimentos procedentes de la Ciénaga de Puerto Progreso y Puerto de Abrigo de Yucalpetén en celdas de combustible microbianas de sedimentos**” perteneciente al programa de Maestría en Ciencias opción Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., fue realizado en los laboratorios de la **Unidad de Energía Renovable** bajo la dirección de la **Dra. Liliana Alzate Gaviria** y **Co-Dirección Dr. Manuel Flota Bañuelos**.

Atentamente

Dr. Felipe Vázquez Flota
Coordinador de Docencia

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO	i
ÍNDICE DE TABLAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN	1
Objetivo General	3
Objetivos específicos	3
CAPITULO 1	4
ANTECEDENTES	4
1.1 Celda de combustible microbiana (CCM)	4
1.1.1 Mecanismo de transferencia de electrones	6
1.2 Celda de combustible microbiana de sedimentos (CCMS)	12
1.2.1 Características y composición de los sedimentos	12
1.2.2 Principio de funcionamiento de las CCMS	17
1.2.3 Generación de potencial en CCMS	18
1.2.4 Microorganismos exoelectrógenos en los sedimentos	20
1.2.5 Tipos de electrodos utilizados en CCMS	22
1.3 Puntos de muestreo de sedimentos para este estudio	26
1.3.1 Ciénaga de Puerto Progreso	27
1.3.2 Puerto de Abrigo de Yucalpetén	32
HIPÓTESIS	34
CAPÍTULO 2	35
METODOLOGÍA	35
2.1 Obtención de muestra	35
2.2 Determinación de los Parámetros Físicoquímicos (Agua y Sedimento)	36
2.3. Caracterización de los Sedimentos	38
2.3.1. Determinación de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles	38
2.3.2 Determinación de Ácidos húmicos y fúlvicos	39

2.4. Pruebas para caracterización del agua	41
2.4.1 Determinación de la DQO	41
2.5 Diseño de la CCMS	42
2.5.1 Estructura de CCMS a escala laboratorio	42
2.6 Caracterización electroquímica de las CCMS	43
2.6.1 Curvas de polarización.....	44
2.6.2 Cronoamperometría.....	44
2.6.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	44
Capítulo 3	46
Resultados y discusión	46
3.1 Evaluación del desempeño de la CCMS.....	46
3.2 Determinación de parámetros de la CCMS	50
3.2.1 Medición de pH.....	50
3.2.2 Determinación de Oxígeno Disuelto.....	51
3.3 Evaluación electroquímica de la CCMS.....	52
3.3.1 Determinación del voltaje en la CCMS a circuito abierto	52
3.3.2 Curvas de Polarización	55
3.3.3 Cronoamperometría.....	61
3.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	63
3.4 Caracterización de la celda	67
3.4.1 Sólidos Volátiles.....	67
3.4.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	69
3.4.3 Determinación de Ácidos húmicos (AH) y Fúlvicos (AF) relación E_4/E_6	71
3.4.4 Contenido de Carbón orgánico total (COT)	75
3.4.5 Análisis de absorbancia ultravioleta específica (SUVA) de AH y AF	76
3.4.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	77
CONCLUSIONES	85
PERSPECTIVAS	86
BIBLIOGRAFÍA.....	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1. Densidad de potencia y corriente en diferentes sedimentos inoculados en CCMS.	16
Tabla 1. 2. Tipos de microorganismos exoelectrógenos identificados en sedimentos.	22
Tabla 1. 3. Electrodo recomendado por Dumas <i>et al.</i> [68] en agua salina [68].	25
Tabla 3. 1. Obtención de energía de las CCMS.	57
Tabla 3. 2. Contenido de MO.	68
Tabla 3. 3. Variación de AH y AF obtenidos a 0, 30, 60, 90 y 120 días.	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Estructura de la CCM tipo PEM [20].	5
Figura 1. 2. Transferencia directa de electrones en la biopelícula [16].	8
Figura 1. 3. Cadena transportadora de electrones con respecto al potencial de reducción, ejemplificando la cadena respiratoria de <i>Paracoccus denitrificans</i> (α -Proteobacteria) con oxígeno como aceptor terminal [37].	10
Figura 1. 4. Transferencia indirecta de electrones en la biopelícula [16].	11
Figura 1. 5. Adsorción de la materia mineral y absorción de la MO en el sedimento [40].	12
Figura 1. 6. Grupos funcionales presentes de las sustancias húmicas.	13
Figura 1. 7. Oxidación de la MO por microorganismos en el sedimento [36].	19
Figura 1. 8. Localización de la Ciénaga de Progreso y Puerto de Abrigo de Yucalpetén [75].	31
Figura 2. 1. Nucleador empleado para realizar el muestreo de sedimento en la Ciénaga.	36
Figura 2. 2. Draga van Veen® empleada para realizar el muestreo del sedimento en el mar.	36
Figura 2. 3. Diseño de CCMS a escala laboratorio [64].	42
Figura 2. 4. Ensamble de CCMS.	43
Figura 2. 5. Esquema representativo de elementos presentes en un gráfico Nyquist de Impedancia electroquímica [92].	45
Figura 3. 1. Imagen de las CCMS Cubiertas A) Sedimento del Puerto de Abrigo de Yucalpetén B) Sedimento de Ciénaga.	47
Figura 3. 2. Cambio en la coloración del sedimento en una CCMS en presencia de luz. ...	48
Figura 3. 3. Comportamiento de voltaje a circuito abierto de la CCMS según el estudio de An <i>et al.</i> [7].	53

Figura 3. 4. Voltaje a circuito abierto de las (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4.....	54
Figura 3. 5. Curva de Polarización manual de la CCMS 1.	56
Figura 3. 6. Contribuciones de las pérdidas [18].....	57
Figura 3. 7. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 1.....	58
Figura 3. 8. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 2.	59
Figura 3. 9. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 3.	60
Figura 3. 10. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 4.....	61
Figura 3. 11. Cronoamperometrías de (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3, (D) CCMS 4	63
Figura 3. 12. Circuito equivalente inicial de las CCMS.	65
Figura 3. 13. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4 inicial.....	65
Figura 3. 14. Circuito equivalente (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4.....	66
Figura 3. 15. EIE después de 110 días de evaluación de las CCMS. (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4.....	67
Figura 3. 16. Cambios en el contenido de carbón orgánico a través del tiempo,(1) control, (2)después de 30 días, (3) después de 60 días y (4) después de 90 días de evaluación observando en (A) el comportamiento de la CCMS 1, (B) a la CCMS 2, (C) a la CCMS 3 y (D) a la CCMS 4.	75
Figura 3. 17. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 1.....	79
Figura 3. 18. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 2.....	79
Figura 3. 19. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 3.....	80
Figura 3. 20. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 4.....	80
Figura 3. 21. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 1.	82
Figura 3. 22. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 2.	83
Figura 3. 23. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 3.	83
Figura 3. 24. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 4.	84

RESUMEN

En el presente trabajo, se evaluó la capacidad electroquímica de sedimentos de la Ciénaga de Puerto Progreso y Puerto Abrigo de Yucalpetén colectados durante la época

de lluvias y nortes, para la obtención de densidades de potencia y corriente. Esto mediante la construcción de cuatro celdas combustibles microbianas de sedimentos (Puerto Abrigo: CCMS 1 (lluvia) y CCMS 3 (norte); Ciénega CCMS 2 (lluvia) y CCMS 4 (norte)). El desempeño de las CCMS fue valorada a través de las siguientes pruebas electroquímicas: Curvas de Polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Cronoamperometría. Asimismo, se caracterizaron los Sólidos Volátiles (SV), los Ácidos Húmicos (AH) y los Ácidos Fúlvicos (AF) por análisis espectrofotométrico UV y UV-visible, y el carbón orgánico total (COT) por Análisis de Absorbancia Ultravioleta Específica, por sus siglas en inglés SUVA; y Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para la identificación de los grupos funcionales presentes en las extracciones de AH y AF. Al agua de mar proveniente de cada punto de muestreo se le midió la Demanda Química de Oxígeno (DQO), pH y temperatura.

El contenido de materia orgánica (MO) presente en los sedimentos de la Ciénega de Puerto Progreso y el Puerto de Abrigo de Yucalpetén fue de 23 y 13 % para la temporada de lluvias y de 23 y 6 % para la temporada de nortes, respectivamente; generando un máximo de densidad de corriente de 155.7 mA/cm^2 y de densidad de potencia de 69 mW/cm^2 en la CCMS 2. Estos resultados indican que a mayor contenido de materia orgánica, mayor producción de energía puede ser obtenida en las CCMS con un tiempo de evaluación de entre 30 y 60 días, contribuyendo así con la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero y obteniendo nuevas fuentes de energía eléctrica. Por su parte, después de cuatro meses de operación, la MO fue removida en un 18.01% por la CCMS 1, 8.4% por CCMS 2, 18.6% por CCMS 3 y 8.10% por la CCMS 4, lo que sugiere que las CCMS pueden funcionar también como un sistema de biorremediación y restauración de suelos.

ABSTRACT

In this study, we evaluated the electrochemical capacity of the Ciénega of Puerto Progreso and Puerto Abrigo Yucalpetén collected during the rainy season and norths, to obtain power and current densities. This means the construction of four sediment microbial fuel cells (Puerto Abrigo: SMFC 1 (rain) and SMFC 3 (north) ; Ciénega SMFC 2 (rain) and

SMFC four (north)) . The SMFC performance was assessed by the following electrochemical tests: Polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry. Furthermore, we characterized the Volatile Solids (VS) Humic Acids (HA) and fulvic acids (FA) by UV spectrophotometric analysis and UV - visible , and total organic carbon (TOC) for Analysis of Specific Ultraviolet Absorbance , for their SUVA acronym, and Infrared Spectroscopy (IR) for the identification of functional groups present in the AH and AF extractions. Sea water from each sampling point was measured in Chemical Oxygen Demand (COD) , pH and temperature.

The content of organic matter (OM) present in the sediments of the Ciénega of Puerto Progreso and Puerto de Abrigo Yucalpetén was 23 and 13% for the rainy season and 23 and 6% for the windy season, respectively ; generating a maximum current density of 155.7 mA/cm² and power density of 69 mW/cm² in the SMFC 2 . These results indicate that the higher organic content, higher power output can be obtained at the SMFC an evaluation time between 30 and 60 days, thus contributing to the reduction of emission of greenhouse gases and obtaining new sources of electrical energy. Meanwhile, after four months of operation, the OM was removed by the SMFC 18.01 % 1 2 8.4 % by SMFC, SMFC 18.6 % for 3 and 8.10 % by the SMFC in April , suggesting that SMFC can also function as a bioremediation system and restoration of soils.

INTRODUCCIÓN

La urbanización constituye uno de los procesos más rápidos y de mayor importancia del cambio global que el hombre promueve en el planeta. En el mundo, las ciudades tienen un gran crecimiento demográfico y una expansión territorial. Con respecto a la población mundial, la urbana consume ya las dos terceras partes de la energía disponible y emite aproximadamente un 70% de CO₂; generando de este modo en el planeta problemas ambientales, de salud, transporte, suministro o integración social las cuales se multiplican a un ritmo que los gobiernos no pueden controlar [1].

El consumo desmedido de combustibles fósiles, representa una grave amenaza para el ser humano generando contaminación al ambiente y contribuyendo al calentamiento global. Además debido a que las reservas de este tipo de combustible son finitas, su agotamiento puede generar escasez de energía trayendo consigo el aumento en el costo del combustible [2].

Es claro que las ciudades modernas ejercen impactos severos sobre el ambiente en el cual se asientan. La contaminación del aire, el agua, la generación de basura y el uso irracional de los recursos naturales, son ya un problema que determina la calidad de vida de los habitantes urbanos. La Ciudad y Puerto de Progreso no son la excepción a la regla, esta población promete crecer aceleradamente y muestra un importante proceso de desarrollo, el cual se ve limitado por dos puntos importantes de contaminación: la Ciénaga de Puerto Progreso contaminado por asentamientos humanos en los bordes de la misma siendo un foco de infección de enfermedades y el Puerto de Abrigo de Yucalpetén, contaminado antropogénicamente por ser zona industrial de Puerto de Progreso [3, 4].

Como consecuencia de los problemas causados por la contaminación, muchos investigadores están en la búsqueda de nuevas alternativas tanto a los problemas de contaminación como al abastecimiento de energía no convencional [2].

Las energías renovables, ofrecen satisfacer la demanda de energía y simultáneamente contribuir en la mitigación de los efectos del cambio climático [5]. Entre las fuentes de energía renovable una opción son las celdas de combustible microbianas (CCM's), las

cuales convierten la energía química en eléctrica [2], por medio del consumo de sustratos orgánicos disponibles para los microorganismos, siendo éstas (*Geobacter* o *Shewanella*) las catalizadoras del sistema las cuales realizan la transferencia de electrones a un electrodo [6].

Dentro de las opciones de CCM se encuentran las celdas de combustible microbianas de sedimentos (CCMS), las cuales obtienen energía a través de la oxidación de la MO presente en el sedimento (lacustre u oceánico) [7]. En las CCMS, la salinidad del agua provee una buena conductividad iónica entre los electrodos y la MO. La mayoría de las investigaciones acerca de las CCMS han sido reportadas en medio salino, pero en los últimos años Tian Shun *et al.* [8] han trabajado en CCMS utilizando agua dulce, mostrando valores de potencial de salida menores debido a la baja conductividad que éstas poseen [9, 10].

De acuerdo a Reimers *et al.* [11] el contenido de MO en el sedimento (2 - 3 % en márgenes continentales) es la fuente de energía [12], la cual está compuesta por un derivado de plantas y animales, materia fecal, bacterias y plancton en descomposición, e incluso MO antropogénica en suelos y sedimentos [13]; concluyendo en su estudio que en cuanto mayor fue el contenido de MO, es posible generar más energía eléctrica [7].

La presencia de MO en los sedimentos está asociada a la generación de metano (CH_4), uno de los principales gases de efecto invernadero. La eliminación o reducción de la producción de este gas puede realizarse por diferentes métodos como son: la aplicación de oxígeno, tratamientos térmicos y tratamientos ácido/base entre otros. En particular existen estudios como el realizado por Scholten *et al.* [14], indican que empleando un material inorgánico como aceptor de electrones (por ejemplo: malla de acero inoxidable, tela carbón, plato de grafito) en el sedimento se inhibe la generación del gas metano (CH_4), produciendo energía eléctrica y depurando la MO [5, 14].

OBJETIVO GENERAL

Diseñar, construir y evaluar electroquímica y fisicoquímicamente cuatro CCMS a escala laboratorio en las que se compararán dos tipos de sedimentos; uno procedente de la Ciénaga de Puerto Progreso N 21°17'15.5" W 89° 36' 48" y un sedimento marino del Puerto de Abrigo de Yucalpetén N 21°16'31" O 89°42'27.4" colectados en temporadas de lluvias y nortes.

Objetivos específicos

- Diseñar y construir cuatro CCMS a escala laboratorio.
- Obtener muestras de los sedimentos y agua de la Ciénaga de Puerto Progreso y del Puerto de Abrigo de Yucalpetén.
- Determinar los parámetros fisicoquímicos (pH, Oxígeno disuelto (OD), temperatura) y Voltaje de las CCMS.
- Caracterizar químicamente los sedimentos y el agua en la CCMS mediante la determinación de: SV, DQO, Análisis Elemental, Ácidos húmicos y Ácidos fúlvicos.
- Evaluar electroquímicamente las CCMS: Curva de Polarización, Cronoamperometría, Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

En 1839 William Grove realizó la electrólisis del agua dividiendo el hidrógeno y oxígeno por medio de electricidad; construyendo en 1842 la primera batería de gas la cual produjo electricidad a través de la unión del hidrógeno y el oxígeno, llamada más tarde celda de combustible. Años después, Potter describió en 1911 como la reacción de conversión microbiana generaba un potencial y corriente eléctrica. Posteriormente en 1931 Barnet Cohen investigó la capacidad de una bacteria para crear reducción de potencial, y notó que la limitante principal de la producción de corriente, fue la pequeña entrega de energía de los microorganismos. En 1960 este potencial microbiano fue combinado con una celda de combustible convencional de hidrógeno y se dio lugar al surgimiento de la primera celda de combustible microbiana [15].

1.1 Celda de combustible microbiana (CCM)

Una CCM es un dispositivo que transforma la energía química en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas que involucran a microorganismos [16]; estos funcionan como catalizadores para oxidar la MO e inorgánica y generar corriente de esta actividad [10].

En el trabajo realizado por Benetto *et al.* [17], se indica que cuando los microorganismos consumen la glucosa como sustrato en condiciones aeróbicas, se produce dióxido de carbono (CO_2) y agua; sin embargo, cuando el oxígeno no está presente y se coloca un aceptor de electrones en el medio; produce CO_2 , protones y electrones en una cámara anódica completamente cerrada [17]. Cuando los microorganismos consumen su alimento, producen electrones a través de la respiración enzimática en la célula y obtienen energía de la misma en forma de ATP [18].

Una CCM consiste en dos cámaras, separadas por una membrana; una anódica que opera en condiciones anaeróbicas y otra catódica que trabaja generalmente en condiciones aeróbicas (Figura 1.1). Las bacterias de respiración anaerobia (ausencia de

oxígeno) en el ánodo oxidan la MO (sustrato) produciendo protones y electrones. La bacteria transfiere sus electrones al ánodo los cuales pasan a través del circuito externo produciendo energía eléctrica; y los protones migran a través de la membrana hacia el cátodo, donde se combinan con el oxígeno y los electrones para formar agua [10, 19].

De acuerdo a lo señalado por Logan *et al.* [18] la presencia de oxígeno en la cámara anódica (dependiendo si son organismos anaerobios estrictos o anaerobios facultativos) inhibe la generación de energía, por lo que el sistema debe estar diseñado para mantener separada la cámara anódica de la catódica; debido a que los microorganismos anaerobios estrictos mueren en presencia de oxígeno. Las bacterias anaerobias facultativas donan sus electrones aún con la presencia de oxígeno. En una cámara anódica la separación de los microorganismos y el oxígeno se logra utilizando una membrana intercambiadora de protones (Nafion[®]) entre los dos electrodos, mejorando así el funcionamiento de la CCM [18].

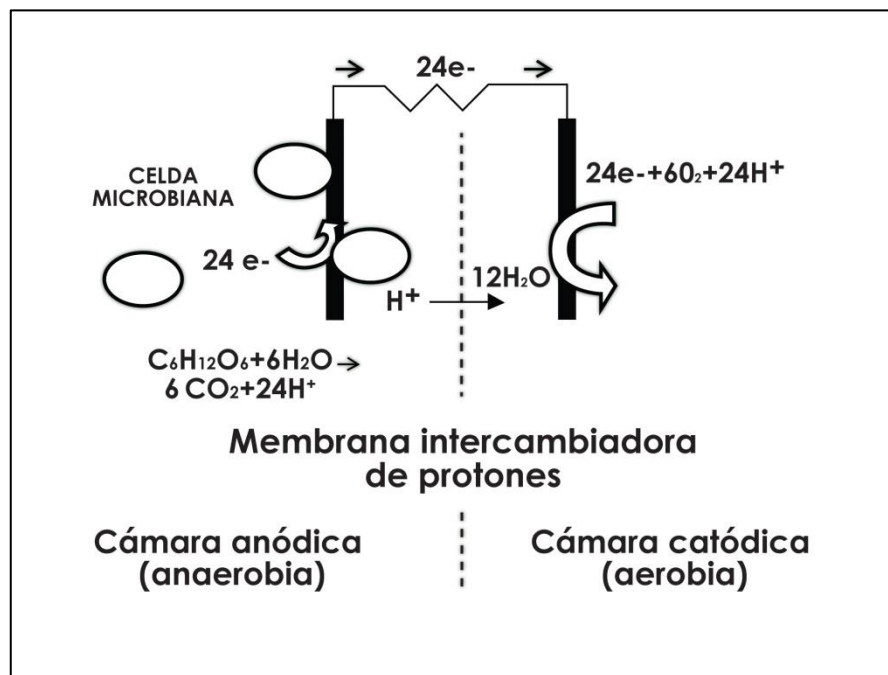


Figura 1. 1. Estructura de la CCM tipo PEM [20].

Una CCM puede producir un potencial máximo de trabajo de **0.3-0.7 V** debido a las limitaciones termodinámicas, pero para producir voltaje y/o corriente suficiente para aplicación práctica, la generación de energía de la celda se puede mejorar con la creación de un stack, la cual consiste en una conexión múltiple de unidades de CCM conectadas en serie o paralelo, ampliando así el potencial obtenido [21].

Además de la capacidad de producir electricidad, las CCM's permiten simultáneamente tratar el agua; lo cual las convierte en una tecnología muy prometedora. Las CCM's tienen diferentes configuraciones para obtener energía eléctrica las cuales tienen el mismo principio de funcionamiento; un ejemplo son las celdas de electrólisis para producción de hidrógeno o las celdas de combustible microbianas de sedimentos (CCMS) [12], que utilizan sedimentos marinos para la obtención de energía, indicando Kaku *et al.* [22] en su estudio que se puede obtener energía del sedimento que se encuentra en los campos de arroz [22, 23, 24].

1.1.1 Mecanismo de transferencia de electrones

Los microorganismos transfieren los electrones que producen durante la oxidación anaerobia del sustrato a un aceptor de electrones; si el aceptor es interno el metabolismo es llamado fermentación, pero si el aceptor es externo el metabolismo es llamado respiración anaerobia, siendo ésta última la que se utiliza en las CCM's [15].

Diferentes catalizadores y mecanismos han sido propuestos para la reacción de los electrodos en una CCM; aceptores de electrones químicos como el ferrocianuro o especies como el manganeso pueden ser también usados en el ánodo, mientras para el cátodo, catalizadores como platino soportado en carbón y el metal ftalocianina han sido utilizados [16].

Los electrones son transportados al ánodo, a través de dos mecanismos: el directo y el indirecto. Para el caso de la transferencia directa de electrones generados por los microorganismos al ánodo, se lleva a cabo cuando estos consumen el sustrato, y por medio de citocromos extracelulares o por conductividad microbiana de pilis (conductividad

electroquímica por nanocables). Los pilis son estructuras proteínicas con forma de filamentos y se encuentran en diversas especies bacterianas. Existen diferentes tipos de acuerdo a la función de los mismos:

- a. Monotricos
- b. Amfitricos
- c. Lofotricos

Por el contrario la transferencia indirecta de electrones al ánodo es posible a través de la adición de metabolitos electroactivos al ánodo, como son el hidrógeno o el sulfuro de hidrógeno, o con la adición de un mediador redox no natural (rojo neutral, antraquinona-2, 6-disulfonato, etc.) [16].

a) Transferencia directa de electrones

En el electrodo se adhieren microorganismos de diversas especies formando una comunidad microbiana en la superficie del electrodo la cual es llamada biopelícula, es más grande que el área del mismo, la región y la posición de las enzimas extracelulares tiene una importante influencia en las reacciones de transferencia directa de electrones. La figura 1.2 ilustra los posibles mecanismos de transferencia directa de electrones donde:

1. Puede ocurrir sólo cuando los sitios activos de las enzimas extracelulares son suficientemente cercanos a la superficie del electrodo.
2. Cuando el microorganismo está lejano a la superficie del electrodo, es imposible de ocurrir la transferencia directa de electrones a través de citocromos extracelulares.
3. Algunas células microbianas contienen pilis conductores (*nanowires*), los cuales pueden llegar a extenderse decenas de micrómetros y servir como conductores eléctricos para transferir directamente electrones.

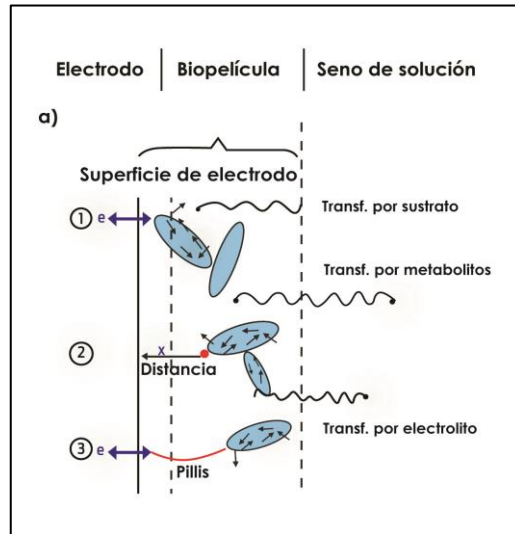


Figura 1. 2. Transferencia directa de electrones en la biopelícula [16].

La primera explicación científica, de cómo ocurre la transferencia de electrones por las bacterias hacia los electrodos fue debido a los estudios realizados Heidelberg *et al.* [25] y Methe *et al.* [26] quienes trabajaron con bacterias metalorreductoras, como *Geobacter metallireducens* (δ -Proteobacteria) y *Shewanella* (γ -Proteobacteria), son las bacterias exoelectrógenas más estudiadas en las CCM [27].

El descubrimiento de los nanocables (nanowires) en los microorganismos es una forma de transferir extracelularmente los electrones sin tener contacto directo la pared celular con el aceptor de electrones, estos elementos conductivos llamados también piliis conductores han sido identificadas en *Geobacter sulfunreducens* PCA, *Shewanella oneidensis* MR-1, cianobacterias fototróficas *Synechocystis* PCC6803 y la fermentación termodinámica de *Pelomaculum thermopropionicum*, las cuales están directamente involucradas en la transferencia extracelular de electrones. Se ha demostrado que mutaciones producidas en el gen que codifican para el pili conductor de *G. sulfunreducens* elimina la habilidad de la bacteria para reducir aceptores de electrones insolubles. La eliminación de los genes asociados a los dos citocromos tipo c (MtrC y OmcA) en *S. oneidensis* resulta en una pobre conducción de los nanowires o nanocables, pérdida de actividad electroquímica y de la habilidad para reducir aceptores de electrones insolubles; los nanocables permiten la reducción directa de aceptores de electrones distantes, eliminando el uso de mediadores [27].

En la transferencia por citocromos, los resultados de diferentes trabajos sugieren que al utilizar electrodos de oro modificados con ácido carboxílico, la interacción electrostática entre los electrodos y los citocromos favorece la orientación de los últimos, en el cual su grupo *hemo* (grupo prostético) es colocado relativamente cercano a la superficie del electrodo resultando en una rápida transferencia de electrones [28, 29, 30, 31, 32, 33].

Las bacterias que usan el oxígeno y otros aceptores de electrones alternativos como el hierro, utilizan el ciclo del ácido cítrico para la oxidación del sustrato, el resultado de esta oxidación es la producción de tres diferentes transportadores de electrones: i) nicotinamida andenina deshidrogenasa (NADH), ii) flavina adenina deshidrogenasa (FADH) y guanosina trifosfato (GTP). NADH es el donador de electrones en la cadena respiratoria, en la cual se muestra la presencia de tres citocromos (bc_1 , c y aa_3), entrando en la cadena transportadora de los electrones por medio de la quinona al citocromo bc_1 , los electrones presentes en este citocromo son transferidos al citocromo aa_3 por medio del citocromo c , posteriormente los electrones son donados al electrodo; otras bacterias pueden usar estos u otros citocromos. La figura 1.3 esquematiza la cadena respiratoria de electrones que permite entender mejor el transporte de los electrones al electrodo. Es importante mencionar que la cadena en la respiración anaerobia termina antes de pasar al oxígeno (cámara anaerobia), por lo cual el potencial máximo que puede alcanzar la cámara anódica es de **0.4 V**, antes de llegar al potencial del oxígeno [18, 34].

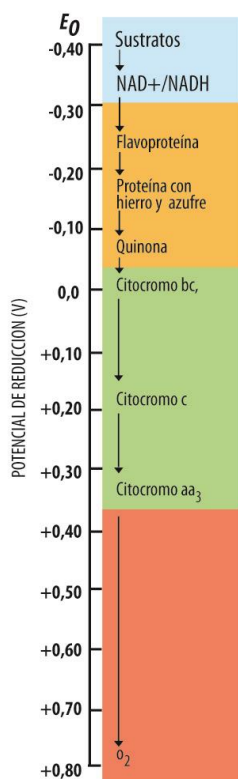


Figura 1. 3. Cadena transportadora de electrones con respecto al potencial de reducción, ejemplificando la cadena respiratoria de *Paracoccus denitrificans* (α -Proteobacteria) con oxígeno como aceptor terminal [34].

El proceso involucrado en la transferencia de electrones puede tomar lugar en varios pasos simultáneos o pasos consecutivos. La velocidad de la reacción total es afectada no solo por el proceso de la reacción en la superficie del electrodo, sino también por el transporte de masa de las especies en la interface entre el seno de la solución y la región superficial del electrodo. La formación de la biopelícula en la superficie del electrodo anódico es donde las células vivas y muertas están presentes [16].

b) Transferencia indirecta de electrones

En este caso el sitio activo se encuentra en el interior del microorganismo sin presencia de enzimas, lo que resulta en una pobre cinética del electrodo. Como se muestra en la figura 1.4, la transferencia indirecta de electrones puede ocurrir por dos mecanismos secundarios que son:

1. Cuando las células están en contacto con el electrodo la transferencia de electrones puede ocurrir con una precedente o subsecuente reacción química y/o por una reacción superficial.
2. Cuando los metabolitos electroactivos están lejos de la superficie del electrodo, el transporte de masa podría ocurrir adicional a la reacción química, a la transferencia de electrones y/o a reacciones superficiales.

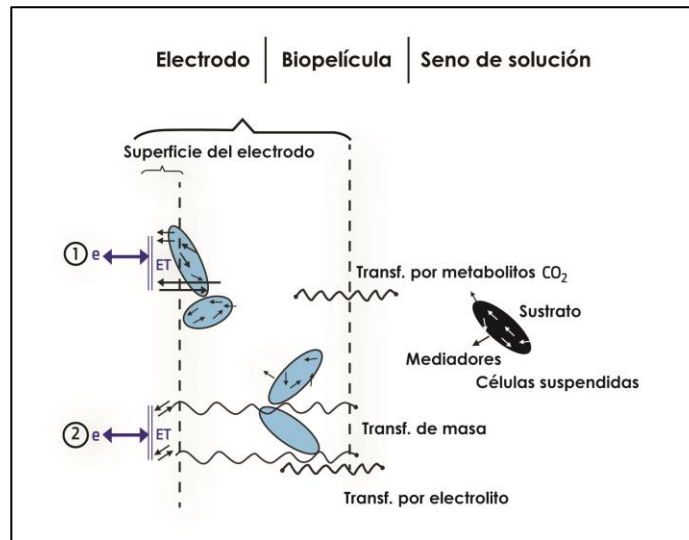


Figura 1. 4. Transferencia indirecta de electrones en la biopelícula [16].

Los mediadores químicos son comúnmente agregados a las CCM necesarios para la transferencia de electrones en bacterias, pueden ser agregadas levaduras. Desde 1911, se demostró en estudios como el de Potter *et al.* [35] con la levadura *Saccharomyces cerevisiae* y la bacteria *Bacillus coli* (*Escherichia coli*) que estas especies producen voltaje, lo que resulta en generación de electricidad. Una variedad de reactivos químicos se han utilizado para facilitar la transferencia de electrones desde el interior de la pared celular hacia fuera como son: rojo neutral, antraquinona-2-6 disulfonato, tionina, ferrocianuro potásico, metil viológeno entre otros. La mayoría de los mediadores disponibles son costosos y tóxicos, requiriendo adición regular y frecuente, causando en algunas ocasiones problemas medioambientales [18]. Las CCM pueden utilizar mediadores orgánicos a partir de la cadena transportadora de electrones de la célula, para obtener electrones. Los mediadores cruzan hacia el exterior de la membrana

plasmática de la célula, para liberar los electrones de la cadena transportadora hacia el electrodo [36].

Las características bioquímicas y genéticas indican que los citocromos que están fuera de la membrana mitocondrial pueden estar involucrados en la transferencia exógena de electrones. Algunas bacterias producen y usan transportadores de electrones solubles que eliminan el contacto directo entre la célula y el aceptor de electrones; un ejemplo de éstas es la fenazina producida por la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* (γ -Proteobacteria), estimulando la transferencia de electrones entre varias cepas bacterianas [16].

1.2 Celda de combustible microbiana de sedimentos (CCMS)

1.2.1 Características y composición de los sedimentos

El suelo y los sedimentos de ambientes acuáticos (marinos y dulceacuícolas o lacustres) son de gran importancia. Están compuestos por materia inorgánica (minerales) y orgánica como constituyentes primarios. Bajo condiciones secas la materia mineral del sedimento actúa como adsorbente, donde los compuestos orgánicos son sorbidos en la superficie de algún mineral; mientras la MO actúa como un adsorbente, donde ocurre la sorción de los compuestos orgánicos disueltos. En presencia de agua la materia mineral del sedimento prefiere adsorber esta, debido a su similitud con la polaridad de las moléculas, mientras que la MO del sedimento prefiere absorber los contaminantes. Esto se muestra esquematizado en la figura 1.5 [37].

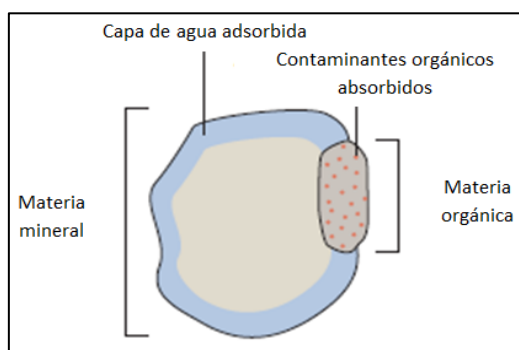


Figura 1. 5. Adsorción de la materia mineral y absorción de la MO en el sedimento [37].

La materia mineral de los suelos se compone principalmente de fragmentos de roca más o menos alterados y de pequeñas partículas de material finamente dividido o alterado. Las partículas y los fragmentos varían enormemente de tamaño desde muy grandes de 0.5 m de diámetro hasta las más finas arcillas coloidales con menos de 0.0002 mm de diámetro [38].

La MO en los sedimentos es conocida por jugar un rol importante en la interacción y transporte de muchos tóxicos químicos orgánicos, inorgánicos y nutrientes [39]. Asimismo, está compuesta por sustancias no húmicas como péptidos, azúcares, residuos de ácidos nucleicos y grasas; y por sustancias húmicas del suelo las cuales constan de una mezcla heterogénea de compuestos en la que cada fracción está constituida por moléculas de tamaños diferentes, y su estructura depende considerablemente tanto de los materiales orgánicos presentes en el suelo o sedimento, como de las condiciones ambientales [40]. Poseen alto peso molecular y presentan coloración amarilla o negra. Estos últimos, contienen una variedad de grupos funcionales incluyendo grupos carboxilo (COOH), fenólicos, enólicos, alcohólicos, quinonas, hidroxiquinonas y lactosas [41]. Como se muestra en la figura 1.6 donde se muestra la estructura de los grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas [42].

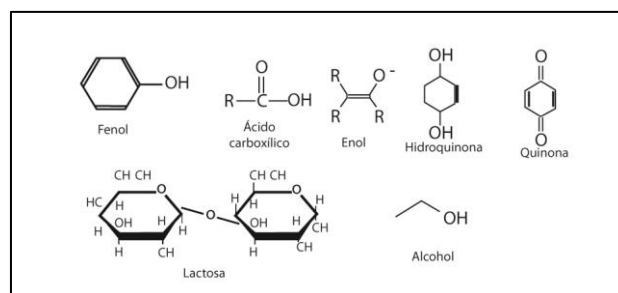


Figura 1. 6. Grupos funcionales presentes de las sustancias húmicas.

Las sustancias húmicas se pueden clasificar de acuerdo a su solubilidad en ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas (HU). A continuación se mencionan las principales características de estos:

- A. Ácidos húmicos: Son solubles en medio básico, pero precipitan en medio ácido a pH 1. Las sustancias húmicas no incluyen biomoléculas como péptidos, azúcares,

residuos de ácidos nucleicos y grasas; los cuales pueden ser absorbidos por el sedimento cuando se precipitan.

- B. Ácidos fúlvicos: Son los componentes del extracto alcalino que permanecen en la solución después de haber sido acidificadas. Las sustancias polares están presentes en los ácidos fúlvicos.
- C. Huminas: Son los componentes de las sustancias húmicas que no son solubles en medio acuoso a algún valor de pH, este es el mayor componente de la fracción húmica y representa más del 50% del carbono orgánico (CO) del suelo y más del 70% del CO en sedimentos litificados (formación de las rocas sedimentarias a partir del sedimento) son frecuentemente considerados por ser componentes de las sustancias húmicas asociados con los coloides minerales que no son extractados en medio acuoso. Las huminas no deben ser confundidas con la MO insoluble de residuos que no han sido transformados a sustancias húmicas; las huminas son frecuentemente consideradas por ser residuos insolubles que están en íntima asociación con los coloides inorgánicos del suelo [41].

Los ácidos húmicos son la fracción más resistente en la degradación microbiana de la MO en el suelo en general, es un complejo polimérico de ácidos orgánicos, amorfos y de color café, con gran peso molecular; son mezclas heterogéneas de una variedad de grupos aromáticos, alifáticos, fenólicos y grupos funcionales quinólicos con una variedad de tamaños moleculares y propiedades. Los ácidos húmicos son la fracción más activa de la MO, ellos mejoran la absorción de nutrientes (N y P) por microorganismos, en plantas y animales, teniendo un efecto positivo en la dinámica del suelo [39]. Poseen núcleos periféricos (grupos funcionales) que permiten capturar iones del medio circundante o una mayor polimerización.

Existen dos tipos de ácidos húmicos [43]:

- Pardos: Provenientes de la oxidación de la lignina, son poco estables, pobres en nitrógeno en forma amínica ($-NH_2$) y flocculan poco en presencia de calcio.
- Grises: Se forman por acción de microorganismos en el suelo, tienen mayor contenido de nitrógeno, flocculan rápidamente en presencia de calcio y forman complejos órgano-minerales (arcillas, humus) muy estables.

Los ácidos fúlvicos tienen menor peso molecular que los ácidos húmicos, contienen más oxígeno pero menos carbón y nitrógeno. Presentan un alto contenido de grupos funcionales de oxígeno (CO_2 , OH, C=O) por peso unitario [43] y están formados por ácidos orgánicos y compuestos fenólicos [44].

Los microorganismos que habitan en la superficie anóxica del sedimento, se caracterizan por donar sus electrones sin requerir la incorporación de proteínas (enzimas) mediadoras. En la tabla 1.1 se observa la variación de densidad de corriente y potencia en diferentes sitios de muestreo de sedimentos, el cual es el responsable de la transferencia de electrones al ánodo para la obtención de corriente. Los microorganismos que habitan en la superficie anóxica del sedimento donan sus electrones sin adicionar mediadores [45].

Con respecto al efecto de las propiedades de la MO durante la generación de electricidad, Hong *et al.* [6] estudiaron el efecto de la reacción del ánodo y encontrando que el proceso de humificación es mayormente estimulado bajo circuito cerrado. Este mecanismo permite generar corriente con una alta fracción de ácidos húmicos, tamaño molecular grande, alta polidispersidad, índice de humificación y aromaticidad, y menos grupos funcionales oxidados [6].

Tabla 1. 1. Densidad de potencia y corriente en diferentes sedimentos inoculados en CCMS.

Sedimento	Ánodo	Cátodo	I(mA/m ²)	P(mW/m ²)	Referencias
Lago de Ilgam (Agua salina)	FG	FG	33	10.89	[5]
Myodo-dong en Yeosu, (Agua salina)	FG	FG	35	9	[7]
Lago de Michigan (Agua salina)	CC	CC	12.6 y 7.4	2.15 y 1.45	[46]
Río de Gongji (Agua dulce)	FG	FG	20.2	4.08	[13]
Lago Taihu (Agua dulce)	FF	FG	80	20.1	[8]
Playa de Tynemouth (Agua salina)	TC	TC, PC, EC, G, CVR	200	62	[47]
Gonji (Agua salina)	FG	FG (Pt)	27.4-29.3	4.11	[48]
Riviera de Palouse Rullman, (Agua salina)	PG	PG	60	3.4	[49]
Tuckerton, NJ, U.S.A. (Agua salina)	G	Al	85	20	[50]

FG= Filtro de grafito, CC= Cepillos de carbón, TC=Tela carbón, EC=Esponja de carbón, G=Grafito, CV=Carbón vítreo reticulado, PC=Papel carbón, PG=Plato de grafito, Al=Acero inoxidable

1.2.2 Principio de funcionamiento de las CCMS

Una CCMS es un tipo de CCM donde el electrodo anódico se encuentra embebido en el sedimento anaeróbico y el electrodo catódico suspendido en la columna de agua ambos en la misma dirección [51], la corriente anódica es usualmente generada por la oxidación de carbón orgánico sedimentario y de los compuestos de azufre. Los compuestos orgánicos en el sedimento son oxidados por colonización bacteriana en la superficie del ánodo [52]; mientras que el oxígeno es reducido en la columna de agua al aceptar los electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo [51]. Una de las diferencias de las CCMS con respecto a la CCM, es que la primera no requiere de membrana debido al gradiente decreciente de oxígeno entre la columna de agua y el fondo del sedimento creando una diferencia de potencial natural enviando de esta forma los protones producidos por los microorganismos al cátodo, combinándose con los electrones y el oxígeno para formar agua y obtener energía eléctrica [45]. El agua de mar posee una elevada conductividad eléctrica que disminuye la resistencia electrolítica [53].

En el estudio de Tender *et al.* [54] reportaron que el potencial estable generado de una CCMS en sedimento de agua dulce fue 10-20 mW/m² [51, 54], basado en el área del electrodo catódico con tinta catalítica de Pt. Los niveles de generación de corriente en una CCMS han sido del orden de 20-45 mA/m² en sedimentos de agua dulce, debido a la baja conductividad que estos poseen (518 μS/cm) [6], sin embargo Reimers *et al.* [55] ha reportado un máximo de densidad de potencia de 30 mW/m² en sedimentos marinos [53].

Se ha estimado que los sedimentos oceánicos y de otros sitios, contienen alrededor del 2-3 % de MO, de los cuales se obtiene una densidad de potencia teórica de aproximadamente 50 mW/m² [18]; aunque existen sedimentos marinos con un porcentaje de MO mayor, como se muestra en el estudio de Ryckelynck *et al.* [56] quienes encontraron contenidos de MO entre el 0.5-20%. En este caso, el promedio de densidad de potencia generada que obtuvieron estos autores fue de 11 mW/m² [56]. Por otro lado, algunos estudios indican que los microorganismos limitados por el suministro de oxígeno en el fondo del mar, pueden crear potenciales de hasta 0.8 V en unos pocos milímetros de sedimentos [47, 56].

Las bacterias reductoras de hierro son un ejemplo de microorganismos que transfieren sus electrones de las enzimas extracelularmente hacia el ánodo, esta habilidad de transferir electrones fuera de la célula se utiliza como fuente de energía para dispositivos en CCMS que pueden ser utilizadas en el fondo del mar [11].

Los microorganismos en la superficie del ánodo, consumen compuestos como el sulfato reduciéndolos a sulfuro, los cuales son oxidados a compuestos de azufre, transfiriendo sus electrones al ánodo. Los compuestos de azufre son oxidados a sulfato en la presencia de *Desulfobulbus propionicus* (δ -Proteobacteria) en el ciclo del azufre [52, 56].

Las CCMS, instaladas en el mar, utilizan concentraciones de oxígeno disuelto que se encuentran alrededor de 6 mg/L dependiendo de la temperatura en el agua de mar, siendo la elevada conductividad del agua de mar (50,000 μ S/cm) la que provee un buen transporte de iones entre los electrodos [36].

El ciclo bioquímico del hierro y el azufre han sido identificados como factores que promueven la producción de electricidad en el ánodo la donación de electrones directa. An *et al.* [7] y Ryckelynck *et al.* [56], revelaron que el Mn^{2+} , Fe^{2-} y S^{-2} , son reducidos por la actividad microbiana en los primeros 5 centímetros del sedimento lo que les permite ser fuertes reductores para aumentar el potencial del ánodo en los sedimentos [7].

1.2.3 Generación de potencial en CCMS

Diversos factores ocasionan una disminución en la obtención de energía en las CCMS, donde se involucran resistencias que albergan en el sistema provocando una disminución en obtención de la energía. Según Lenin Babu *et al.* [57], la evaluación del voltaje con diferentes resistencias ayuda al entendimiento de la pérdida de electrones durante la transferencia de los mismos al electrodo. La transferencia de electrones (directa o indirecta) de la bacteria hacia el electrodo en la cámara anódica es generalmente obstaculizada por el sobrepotencial anódico (resistencia a la transferencia) lo cual disminuye la eficiencia de la energía entregada. Las pérdidas por activación, óhmicas y por transferencia de masa son comúnmente encontradas durante la operación de la celda siendo cruciales para predecir el rendimiento de la misma. La oxidación de los compuestos en la superficie del ánodo o reducción en la superficie de la bacteria,

necesitan una energía de activación la cual requiere de una disminución de potencial. Las pérdidas óhmicas más altas son encontradas en los experimentos de CCMS. Este hecho se atribuye a la operación y la distancia entre los electrodos, así como a la resistencia de los electrodos. Las pérdidas por transferencia de masa ocurren cuando el sustrato está siendo oxidado rápidamente en el ánodo, generando electrones que luego son transportados a la superficie del ánodo y luego hacia el cátodo [57]. Este límite de transferencia de masa fue evaluado por Song *et al.* [8] en una CCMS utilizando agua dulce, demostrando ser atenuado en sedimentos de cultivos de arroz, alcanzando un potencial máximo sustentable en el tiempo de 33 mW/m^2 , debido a que estas plantas entregan sustrato fácilmente a la rizósfera [9].

En las CCMS la oxidación de la MO se ve limitada por el flujo de los oxidantes sobre la línea cercana del sedimento al agua de mar. Los microorganismos que habitan en el sedimento, entregan menor potencial a mayor profundidad, dado que menos oxidantes fuertes se liberan y menos energía se obtiene debido a la disminución de la MO oxidada. En general, los microorganismos en la superficie del sedimento preferentemente reducen O_2 en la oxidación de la MO, dejando MnO_2 , Fe_2O_3 , y SO_4^{2-} sin utilizarlos, el MnO_2 es reducido por acción bacteriana en la siguiente capa del sedimento seguido por el Fe_2O_3 en la tercera capa de sedimento y el SO_4^{2-} en la cuarta capa que consumen. Como consecuencia cada capa acumula reductores más fuertes conforme incrementa la profundidad del sedimento, tal y como se esquematiza en la figura 1.7 [33].

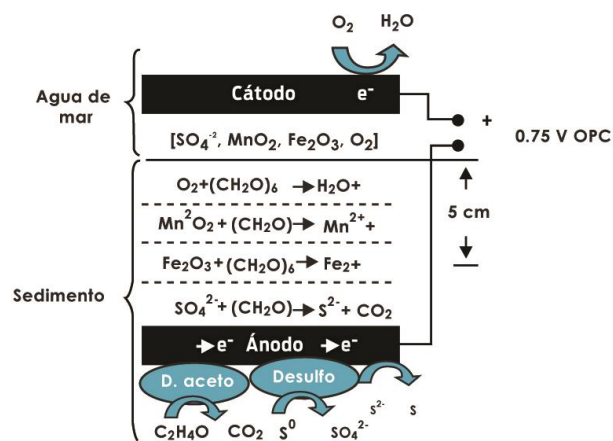


Figura 1. 7. Oxidación de la MO por microorganismos en el sedimento [33].

El carbón orgánico y minerales de S(-II), constituyen los reductores más abundantes en los sedimentos marinos. En áreas ampliamente productivas (zonas de la costa y márgenes continentales donde hay gran actividad humana) el carbón orgánico se acumula en cantidades de 0.05-40 g C/m², creando un contenido en el sedimento de 0.5-20 % de porcentaje en peso seco de C_{org} esto según lo reportado en el estudio de Rickelynck *et al.* [56]. La MO como combustible de la respiración microbiana aerobia o anaerobia, agotan el oxígeno disuelto en el sedimento mientras reducen algunos metabolitos incluyendo H₂S (ácido sulfhídrico). El sulfuro disuelto reacciona con el hierro sedimentado para formar una variedad de minerales de sulfuro de hierro, incluyendo FeS amorfo, pirrotita Fe_(1-x)S, FeS_(1-x), greigita Fe₃S₄ y pirita FeS₂, generando de estas reacciones un potencial. La acumulación de sulfuros en los primeros 5 cm del sedimento anóxico da un potencial aproximado entre 0.7 y 0.8 V, siendo este más bajo que el que se genera sobre la línea entre el sedimento y el agua de mar [56].

De acuerdo con Ryckelynck *et al.* [56], los primeros tres centímetros del sedimento indican la presencia de una zona anóxica donde la oxidación de la MO es asociada con la reducción microbiana de Fe y Mn. En este experimento usaron sedimento de la costa de la Bahía de Yaquina extraído a 5 m de profundidad, donde el Fe(III) reacciona con el sulfuro, permitiendo la formación de minerales de sulfuro de hierro, presente mayormente en el ánodo a una profundidad de 10 cm formando sulfuro ferroso (FeS) [56].

La familia Geobacteraceae (Bacterias anodófilicas) y las bacterias reductoras de hierro o azufre a través de los ciclos redox son clasificadas como electrofílicas, las cuales donan directamente sus electrones al ánodo, sin embargo, esta reducción anódica no ocurre igual en todas las capas del sedimento. En general, en la frontera entre el agua y el sedimento, esta difusión de oxígeno y la MO en el sedimento son consumidos aerobiamente por microorganismos heterotróficos presentes a una profundidad de 0.5 cm, debido a que los niveles de oxígeno disminuyen siendo los aceptores de los electrones NO₃, NO₂, óxidos metálicos, SO₂ y CO₂ [58].

1.2.4 Microorganismos exoelectrógenos en los sedimentos

La formación biológica del metano, uno de los principales gases generados en los sedimentos, es importante en los medios acuáticos. Diferentes tipos de bacterias realizan

una serie de reacciones principalmente de complejos poliméricos y del acetato, formiato, CO_2 y H_2 , los cuales son el principal sustrato para las bacterias metanogénicas. Éstas también son capaces de degradar los ácidos grasos como el propionato o butirato, removiendo eficientemente el hidrógeno y el formiato formados por los organismos. En presencia de sulfato, nitrato, Mn^{4+} o Fe^{3+} , la respiración aerobia es muy importante, debido a que los microorganismos metanogénicos no compiten por la reducción del nitrato o sulfato con microorganismos que pueden utilizar Mn^{4+} o Fe^{3+} como aceptor de electrones, ya que estos crecen con H_2 como sustrato [14].

Geobacter sulfurreducens, demostró que oxida el acetato con un electrodo sólido externo como aceptor de electrones. *Geobacter metallireducens*, crece para oxidar una variedad de contaminantes aromáticos con la reducción de Fe(III). En el estudio realizado con microscopía electrónica por Estere-Nuñez *et al.* [59] se observa que los miembros de la familia de las Geobacteraceae son de gran importancia en la comunidad microbiana en CCMS, ya que están involucrados en procesos de biodegradación anaerobia de hidrocarburos aromáticos en acuíferos contaminados por petróleo. Esta capacidad es a veces limitada por una deficiente reducción del Fe(III). Asimismo, el emplear electrodos para aumentar la capacidad de degradación de la MO y obtener electrones de sedimentos contaminados, mejora la biorremediación en la superficie del sedimento. En CCMS inoculadas tanto en sedimentos marinos como de agua dulce, existe un consenso que identifica a las δ - Proteobacteria y en concreto la familia de las Geobacteraceae como microorganismos abundantes con actividad electroquímica [59].

En el estudio realizado por Ryckelynck *et al.* [56] encontraron que los géneros bacteriano *Desulfobulbus* y *Desulfocapsa* son ampliamente encontrados en el ánodo. Estas bacterias sulfatoreductoras son conocidas por su capacidad de obtener energía debido a que presentan la facultad de crecer en una atmósfera desproporcionada de grupos S^0 cuando las concentraciones de sulfuro son bajas [56].

En la tabla 1.2 se muestran diferentes tipos de microorganismos identificados con distintas composiciones y sus potenciales generados por los mismos.

Tabla 1. 2. Tipos de microorganismos exoelectrógenos identificados en sedimentos.

Bacterias	Origen del sedimento	Ánodo	Cátodo	P(mW/m ²)	Referencias
Gram-negativas	AM	Grafito	Grafito	16	[60]
Geobacteraceae	AM	Platino	Platino	1.4	[54]
<i>Shewanella affinis</i>	AM	Tela carbón	Papel carbón (Fe-CoTMPP)	62	[47]
<i>Shewanella</i> y Geobacteraceae	AD	Papel carbón	Papel carbón	0.18-49	[61]
<i>Geobacter (Geobacter sulfurreducens)</i>	AM	Grafito-Acero inoxidable	Acero inoxidable	35-2	[50]
Geobacteraceae (Desulfobulbaceae)	AM y AD	Disco de grafito	Disco de grafito	900- 625	[62]

AM: AGUA DE MAR; AD: AGUA DULCE

1.2.5 Tipos de electrodos utilizados en CCMS

En una CCMS el ánodo disminuye a un bajo potencial por la actividad de los microorganismos debido a que en ella ocurre la pérdida de electrones durante la oxidación de la MO por los microorganismos, mientras un alto potencial es mantenido en el lado del cátodo debido a la reducción y ganancia de protones y electrones [15].

La configuración geométrica y el material de los electrodos impactan en el metabolismo microbiano, desde la formación de la biopelícula, hasta la oxidación directa de la fuente de carbono, así como los mecanismos de transferencia de electrones. La superficie disponible del ánodo y la distribución de los electrodos en la CCMS, son factores que al igual que la selección y diseño de materiales, generan resistencia en la celda, influenciando la densidad de potencia que se genera [63].

La selección de los materiales del electrodo anódico o catódico, depende de la ventana de potencial requerida, algunas veces los materiales de los electrodos y las sustancias en el

electrolito no son electroquímicamente inertes y puede que se genere corriente por la diferencia de potencial entre los electrodos. Un electrodo de metal generará corriente debido a la acción microbiana de corrosión sobre el material, donando así sus electrones y generando un potencial; los electrodos de carbón no tienen superficies puras y tienen heteroátomos contenidos en la superficie como quinonas, aminas, ácidos carboxílicos; los cuales contienen funcionalidades químicas con nitrógeno. Otros electrodos como los de platino causan corrientes por oxidación electroquímica del sustrato en una CCMS [16].

En el estudio de Lovley *et al.* [64], cuando se utilizan CCMS de agua dulce diseñadas con electrodos tipo plato de grafito, el ánodo es enriquecido por microorganismos de la familia Geobacteraceae. Si estos mismos electrodos se colocan en sedimentos marinos, el género predominante lo representa *Desulfuromonas*. A pesar de que ambas especies son fisiológicamente similares, las *Desulfuromonas* prefieren la salinidad marina [64].

Song *et al.* [8] reportaron en su estudio que el potencial de una CCMS en los primeros 3 días de operación es bajo (0.025 V), este fenómeno es debido a que está en proceso la formación de una biopelícula en el electrodo anódico [9].

En el estudio realizado por He *et al.* [53] reportaron que cuando se coloca un cátodo rotatorio con un potencial máximo de oxígeno de 2 rpm alrededor del electrodo, se genera una densidad de potencia máxima en la CCMS de 49 mW/m² con respecto a la CCMS sin suministro de oxígeno con potencial de 29 mW/m² [53].

Una opción de material como electrodo a utilizar en el estudio realizado por Song *et al.* [65] es la fibra de carbón activado, con excelente capacidad de adsorción, económico y gran área superficial (900-2500 m²/g), este material no había sido evaluado hasta ese momento en CCMS de acuerdo con ese autor [65].

Tian *et al.* [9] reportaron en su estudio que el potencial de un electrodo en los primeros 3 días de operación es bajo (0.025 V), este fenómeno es debido a la formación de una biopelícula en el electrodo, posteriormente una vez que ya está formada ésta sube por la actividad de los microorganismos presentes en el electrodo [9].

Las CCMS han sido estudiadas utilizando potenciales eléctricos bajos (0.1-0.2 V), dada su utilidad como baterías de instrumentos marinos, sensores oceanográficos y sistemas

telemétricos [66]. En el estudio realizado por Reimers *et al.* [11] se utilizaron diferentes electrodos de fibra de grafito y con tiempos de vida en agua salina de 8 meses, sugiriendo en este estudio que la remoción de MO fue de 0.5 M de carbón reducido por litro de sedimento húmedo siendo entre el 5-6% de remoción en peso seco generando un potencial de 10 mW/m² [11]. En el estudio de Reimers *et al.* [55] ambos electrodos de cepillos de carbón con una duración de 4 meses generaron un máximo potencial de 34 mW/m²; mientras que Lowy *et al.* [33] utilizando platos de grafito obtuvieron después de 4 meses de operación una densidad de potencia de 98 mW/m² [66].

Los potenciales más altos alcanzados en sedimento marino han sido con electrodos de grafito plano modificado con 1,6-ácido disulfónico, y de grafito modificado con Mn²⁺ y Ni²⁺ en el ánodo, alcanzando un máximo de densidad de potencia de **98 mW/m²**. Aunque los electrodos de platos de grafito operan a un alto potencial a circuito abierto (0.8V). Wilcock *et al.* [67] sugieren que este material suele ser frágil mostrando que para el diseño de una CCMS debe ser una estructura abierta con el fin de optimizar el contacto del cátodo con el oxígeno durante la aplicación de los dispositivos en sistemas a escala real [67]. Por el contrario, Dumas *et al.* [66] en la tabla 1.3 [66], donde se utilizan diferentes materiales como electrodos y se estudia su tiempo de vida en agua salina, mencionando que la malla de cobre y el acero inoxidable, comercialmente disponibles, podrían facilitar la construcción de cátodos compactos con grandes áreas superficiales, para aceptar a todos los protones que se obtienen de la oxidación microbiana y una estructura adecuadamente abierta para favorecer la transferencia de oxígeno en la superficie y reducir el oxígeno presente. Ellos reportaron que la estructura de biocorrosión en la biopelícula que se forma naturalmente en un medio aeróbico (agua de mar) en la superficie del cátodo de acero inoxidable, induce a una catálisis eficiente en la reducción del oxígeno [66].

Tabla 1. 3. Electrodo recomendados por Dumas *et al.* [66] en agua salina [66].

Cátodo	Ánodo	Duración	P(mW/m ²)
Grafito plano	Grafito plano	4 meses	98
Fibra de grafito	Fibra de grafito	8 meses	10
Cepillos de carbón	Cepillos de carbón	4 meses	34

Diferentes electrodos de materiales en carbón han sido ampliamente utilizados en CCM, el costo es bajo y puede utilizarse a gran escala, sin embargo, la recolección de electrones con este material es baja; por ello estudios como el de Zhang *et al.* [68] han sugerido emplear colectores de malla de acero inoxidable [68]. El carbón activado tiene una excelente capacidad de adsorción y tiene estructura porosa; debido a su gran utilización en tratamiento de aguas residuales es muy económico [69]. En el estudio realizado por Jiang *et al.* [70] se comparó el uso de tela de carbón y carbón granular activado, encontrando que el carbón granular es un material con menor resistencia (45 Ω) mientras que la tela de carbón presentó 60 Ω , generando un potencial de salida de 1.2 y 0.2 W/m³ respectivamente [70].

En el estudio realizado por Bergel *et al.* [71] se demostró que es posible implementar el efecto catalítico de la biopelícula en una CCM de hidrógeno, capaz de generar 64 mW/m² y 1.89 mA/m², considerando la eficiencia del acero inoxidable como material catódico para el agua de mar [71].

Electrodos de materiales basados en carbón han sido grandemente utilizados en CCM, el costo de este material es bajo y puede utilizarse a gran escala, pero la recolección de corriente con este material es baja; para mejorar el funcionamiento se necesita un colector de corriente pudiéndose utilizar malla de acero inoxidable como se sugiere en el estudio realizado por Zhang *et al.* [68]. El carbón activado tiene una excelente capacidad de adsorción y tiene estructura porosa; debido a su gran utilización en tratamiento de aguas residuales siendo muy económico [69].

En el estudio realizado por An *et al.* [58], se utilizaron electrodos de fieltro de grafito como ánodo y cátodo, este material fue utilizado para poder variar el área en la parte anódica de la CCMS, produciendo un máximo de densidad de potencia de 14.5 mW/m^2 [7].

1.2.5.1 Disposición de los electrodos de una CCMS

En el estudio realizado por Seok *et al.* [48] se recomienda que en las CCMS el electrodo catódico sea de diferente tamaño que el electrodo anódico, en una relación 5:1 respectivamente, y que presenten una alta resistencia entre ellos (1000Ω) cuando ambos están conectados cercanamente. Uno de los factores más importantes en la obtención de potencial es la reducción de oxígeno en el cátodo, debido a que en presencia de oxígeno se obtiene mayor densidad de potencia (entre 5 y 7 mg/L), sin embargo, cuando se tiene menor cantidad de oxígeno (3mg/L) el potencial se reduce, además de que la presencia del mismo propicia una óptima reducción de los protones en la cámara catódica. La distancia entre los electrodos es otro factor que se debe controlar al construir una CCMS, en el caso del referido estudio, cuando la distancia entre los electrodos era mayor a 12 cm, los autores observaron un pico de densidad de corriente menor 11.5 mA/m^2 , sugiriendo que esto puede ser atribuido al aumento de las pérdidas óhmicas cuando el espacio entre los electrodos aumenta. Cuando la distancia aumentó a 20 cm, la densidad de corriente disminuyó a 7.64 mA/m^2 ; concluyendo que el aumento en el potencial y la corriente se da con el incremento del área en el cátodo y con la cercanía entre los electrodos, observándose decrecimientos mayores con espacios entre electrodos de 80 y 100 cm generando una densidad de corriente de 2.51 y 2.11 mA/m^2 respectivamente [48].

En el estudio realizado por An *et al.* [7] evaluaron el rendimiento de la CCMS encontrando que a mayor profundidad del electrodo anódico en el sedimento (10 cm) mejor rendimiento es obtenido; esto debido a que el sedimento es más favorable a los microorganismos anodófilos y electrófilos desde el punto de vista termodinámico y cinético [58].

1.3 Puntos de muestreo de sedimentos para este estudio

La Ciénaga de Puerto Progreso y el Puerto de Abrigo de Yucalpetén están ubicados en una estrecha y alargada barra litoral que separa a un sistema lagunar del océano

atlántico. Este sistema lagunar (denominado Ciénaga de Progreso) es el que ha sido objeto de fuertes modificaciones que han provocado su deterioro ambiental. La Ciénaga presenta conexión con el mar desde la apertura del canal de acceso en el Puerto de Abrigo de Yucalpetén desde 1968 [3].

Las Ciénagas son cuencas de sedimentación conformadas por terrenos fangosos condenados a la desecación y al ensalitramiento, producto del proceso de azolvamiento de los esteros, lagunas costeras o rías, mismo que los conduce a la pérdida paulatina de su comunicación con el mar. En tal sentido, las Ciénagas constituyen una fase decadente o tardía de los esteros o rías, que se caracterizan por su fisonomía de pantano salitroso, y por sustentar una vegetación de manglar en avanzado estado de degradación, debido al cambio de las condiciones del suelo y del agua del hábitat original. En las porciones de la Ciénaga más cercanas al cordón litoral arenoso, persiste una cierta lámina de agua durante buena parte del año, y son también las áreas donde el manglar se conserva en mejores condiciones [3].

1.3.1 Ciénaga de Puerto Progreso

Los estudios batimétricos realizados por la Secretaría de Marina mostraron que en el área central de la Ciénaga se presentan profundidades muy someras, no mayores a 50 cm. Los estudios geológicos registraron que el sustrato consistía en capas gruesas de fango entre 35 y 150 cm de espesor [72].

El sistema de las Ciénagas de progreso es una amplia zona de tierras inundables, en el cual se observan varias unidades de vegetación que se comportan como diferentes ecosistemas interrelacionados con un cuerpo de agua. La Ciénaga forma parte de la planicie norte yucateca, de origen marino reciente, pues en ella se encuentran rocas calcáreas del plioceno. En esta área se presentan pendientes ligeras, menores al 4% provocando una amplia zona formada por terrenos inundados e inundables que conforman cuerpos de agua. Separando los cuerpos de agua en el mar, se encuentra una barra de arena o barrera secundaria debido al levantamiento de la costa y al depósito del litoral. El sistema de Ciénagas de progreso cuenta con una superficie total aproximada de 132 km² y presenta un cuerpo de agua permanente de aproximadamente 25 km de largo y 800 m de ancho [72].

La figura 1.8, esquematiza el punto en el cual se localiza el sitio de muestreo para la evaluación de sedimentos en CCMS[73]. La costa de la península de Yucatán entre el puerto de Progreso y Sisal, tiene un clima árido-semiárido con un promedio anual de temperatura entre 25.5 y 26.5 °C y un total anual de precipitación entre aproximadamente de 450 y 580 mm. La evaporación es un proceso hidrológico dominante en la región, con valores de 1959 mm por año. El proceso de sedimentación en la Ciénega del Puerto de Progreso es carente, debido a la línea que la atraviesa, se tiene como resultado la obstrucción del flujo que causa un decrecimiento en el nivel del agua relacionado a la gran evaporación por el clima muy caliente, e incrementa las enfermedades [74]. Los datos anteriores muestran que la evaporación es 3 veces mayor a la precipitación, condición característica de los climas áridos. Los vientos fuertes provenientes del Norte Noreste y los provocados por huracanes, ayudan a la intercomunicación del petén con el mar. Los aportes de agua dulce se localizan principalmente en la porción sureste en un área aledaña a la ciudad de Progreso, mientras que el agua salada proviene del puerto de Abrigo de Yucalpetén [72].

Durante el año se presentan tres temporadas climáticas: secas, lluvias y nortes. La primera imperante durante los meses de marzo y mayo, con las precipitaciones de 0 a 30 mm al año y las más altas temperaturas (36-38 °C). La época de lluvias comprende los meses de junio y octubre, con septiembre como el mes con mayor precipitación (125 mm) en promedio. Durante los últimos meses de esta temporada es común la llegada de huracanes, procedentes de la zona sur del Mar caribe, los cuales traen como consecuencia precipitaciones altas de hasta 350 mm al mes. La época de nortes se presenta de noviembre a febrero; se caracteriza por la gran influencia de vientos polares, acompañados por bajas presiones atmosféricas, bajas temperaturas y lluvias, donde la temperatura promedio para esta época es de 23 °C y la precipitación de 40 mm [75].

En la laguna de Chelem se tiene un cuerpo de agua con una longitud de 14.7 km, anchura de 0.95 km y un área de 13.6 km², con profundidades de 8m. La parte de este cuerpo de agua se denomina actualmente Ciénega de Puerto Progreso, es un cuerpo con alta salinidad y sin posibilidades de recambios de agua, en un proceso avanzado de eutrofización (ricos en nutrientes P y N) a partir de 1981. En la parte este de la laguna, temperaturas más altas durante el mes más caliente (mayo), y valores mínimos en el mes de diciembre, sin embargo se regulariza la temperatura debido a las influencias de las

aguas de mar. Este es un cuerpo hipersalino porque sus medidas fluctúan entre los 37.20%, 48.87% y llegando hasta 55% de sal, en mayo (extremo occidental de la laguna). Los valores mínimos se sitúan cercanos al canal con salinidades similares a las marinas; este comportamiento se debe al aporte de agua salada, al casi nulo aporte de agua dulce, a la alta evaporación y a la poca profundidad [3]. Valdés *et al.* [74] estudiaron la salinidad del agua en la laguna de Progreso-Chelém rectificando lo antes mencionado dividiendo en tres regiones: la zona este, con gran variación en la salinidad (10-71 ppm) debido a los factores naturales (lluvia, manantiales, evaporación), y alteraciones humanas (contaminación del agua doméstica e industrial) la zona central, con condiciones estables de salinidad (23-42 ppm); debido al gran intercambio dinámico en Yucalpetén, y la zona poniente que cruza la laguna de Chuburná, una zona generalmente hipersalina (71 ppm) debido a su aislamiento del resto de la laguna [74].

Debido a la alta evaporación, la salinidad tiende a concentrarse dentro de la laguna, por lo cual las fuentes de agua dulce adquieren mayor importancia para mantener las aguas a niveles donde se puede desarrollar la vida. Con el aumento de salinidad se tiene una disminución de pH (variando alrededor de 0.9 con respecto a un pH 7) [3]. El pH del agua determina la solubilidad y la disponibilidad biológica (cantidad que puede ser utilizada por la vida acuática) de componentes químicos como los nutrientes (fósforo, nitrógeno y de carbono) y metales pesados (plomo, cobre, cadmio, etc.). En el caso de los metales pesados, el grado en que son solubles determina su toxicidad. Los metales tienden a ser más tóxicos a pH bajos porque son más solubles [73]. El pH a su vez está asociado con la disminución de oxígeno disuelto (3 mg/L). Las aguas superficiales frente a Progreso mantienen una temperatura muy estable durante todo el año (25.5 °C como media) variando entre 24 y 26 °C por lo cual se comporta como un cuerpo de agua que tiende a estabilizar la temperatura dentro de la laguna conforme aumenta el intercambio de agua. Así mismo se comporta como una superficie más fría que la franja de tierra continental lo que provoca la aridez que existe en el área [72].

Los factores que regulan la cantidad de oxígeno disuelto en el agua son: la temperatura, la salinidad del agua, la actividad biológica y los procesos de mezcla debido a los movimientos del agua. La solubilidad del oxígeno en el agua disminuye al aumentar la temperatura y la salinidad. En general, existe una tendencia a disminuir la salinidad a partir de agosto, lo cual corresponde con la temporada de lluvias y al inicio de los “nortes”.

La mayor concentración de oxígeno disuelto se registró en los meses con baja temperatura del agua como marzo y noviembre (presencia de “nortes”), además de los meses con mayor profundidad y circulación del agua debido a las variaciones de la marea (4-10 mg/L) [73].

El cuerpo de agua de la laguna de Chelem (Ciénaga de Puerto Progreso) posee una pobre circulación y recambio del agua con el mar, por lo que tiende a acumular contaminantes y por lo tanto también hidrocarburos, sobre todo en los sedimentos, cuyas concentraciones promedio sobrepasan el criterio establecido para sedimentos costeros no contaminados (70 $\mu\text{g/g}$) para las tres temporadas climáticas. La presencia de hidrocarburos de alto peso molecular de 4 y 5 anillos sobre el sedimento, sobrepasando los límites máximos establecidos por un grupo de expertos en la protección de aspectos marinos Join group of experts on the scientific aspects of marine environmental protection (GESAMP por sus siglas en inglés) de 5 $\mu\text{g/g}$ y de la National oceanic and atmospheric administration NOAA, específicamente en época de lluvias. Siendo estos originados por las diferentes actividades de la zona, principalmente por embarcaciones, debido al derrame de aceite de motor que presenta una alta concentración de hidrocarburos aromáticos [76].

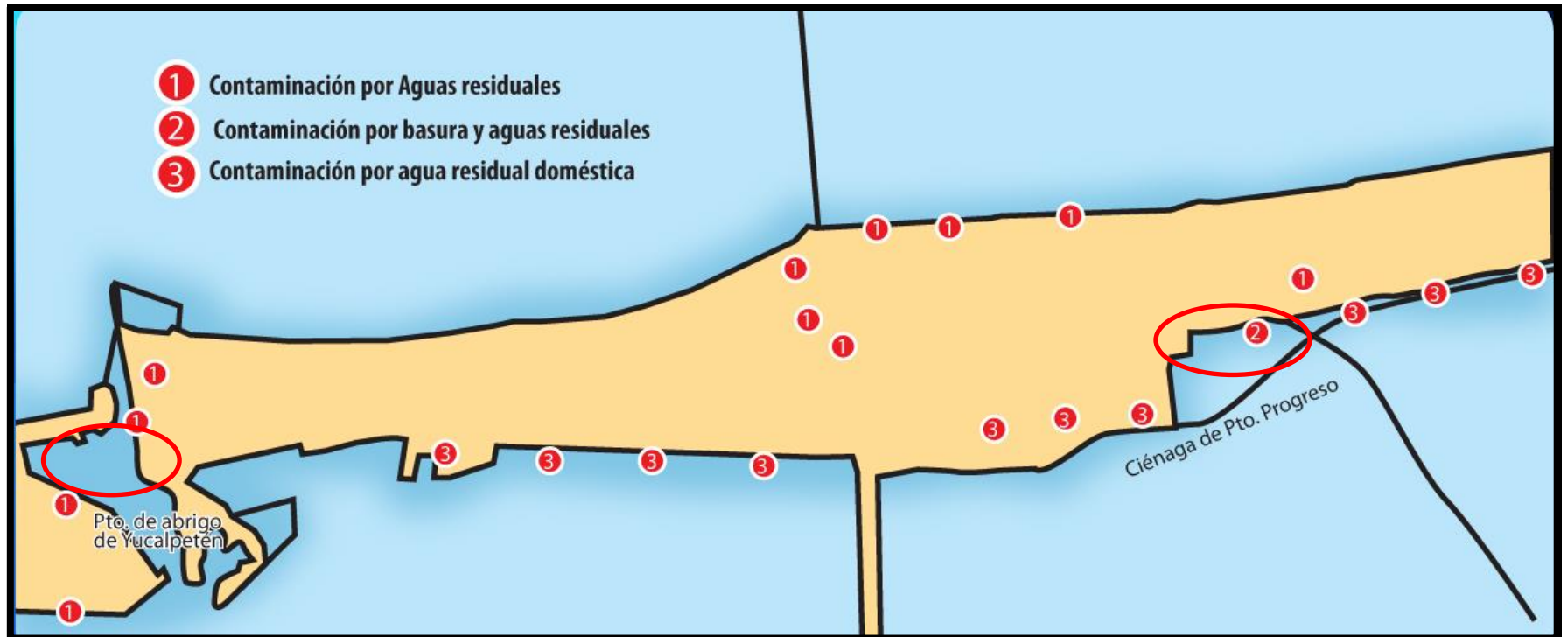


Figura 1. 8. Localización de la Ciénaga de Progreso y Puerto de Abrigo de Yucalpetén [73].

1.3.2 Puerto de Abrigo de Yucalpetén

La fundación del puerto de Progreso surgió como una necesidad, al trasladarse la aduana de Sisal a un sitio más cercano a la capital del estado. El 1º de julio de 1871 fue fundado el puerto de Progreso con la categoría de pueblo, que pierde el 9 de enero de 1875 al convertirse en villa. Nueve meses más tarde, el 4 de octubre del mismo año se le otorga el título de ciudad que hasta nuestros días conserva [77]. El Puerto de Abrigo fue inaugurado el 1 de junio de 1968 con el objeto de proporcionar seguridad a las embarcaciones pesqueras y crear en ese lugar un centro industrial. En Yucalpetén hay una zona industrial del lado poniente y la turística al oriente que también es zona operacional de barcos de pesca. El Puerto de Abrigo se localiza a a 4 km. al poniente de Progreso, tiene muelles en su dársena e instalaciones industriales y de reparación y construcción de buques al sur de la misma [3].

Da cabida a un gran número de barcos de pesca y de turismo; está constituido por las escolleras del canal de acceso, los taludes de la dársena, los muelles de pesca y turismo e industria pesquera, plantas frigoríficas, empacadoras y bodegas. El Puerto de Abrigo de Yucalpetén se construyó entre los puertos de Chelem y Progreso a 4 km de distancia del Puerto de Progreso, mostrando en la figura 1.8 el punto donde se localiza el Puerto de Abrigo de Yucalpetén [78].

El agua de mar de puerto Progreso presenta salinidades relativamente altas (entre 36 y 36.5% de sal) durante todo el año, debido a que sus aguas son cálidas y a la poca profundidad que presenta la plataforma continental. De tal forma que el mar se constituye como la fuente de sal más importante en el sistema lagunar [72].

Su vulnerabilidad e impacto ambiental es muy alto, presenta niveles de contaminación orgánica que rebasan los límites permisibles (NOOA 5-6 %). Las fuentes de contaminación son las aguas residuales domésticas e industriales, servicios, almacenes de petróleo, procesadoras de pescados y mariscos, entre las principales [77]. En Progreso, por ser una zona costera abierta, con mayor influencia de corrientes, olas y mareas, no tiende a concentrar los hidrocarburos en los sedimentos pero en agua poseen una concentración elevada, específicamente en la zona oeste debido a la hidrodinámica

del lugar la cual hace que permanezcan por más tiempo pos la presencia de una barrera física del puerto de Abrigo de Yucalpetén que influye en la intensidad de las corrientes siendo éstas de dirección este oeste [76].

HIPÓTESIS

Los materiales, el ensamble de los electrodos y la cantidad de MO en los sedimentos, son factores que afectan la generación de densidad de potencia en CCMS, de acuerdo a la literatura. Con base en lo anterior, el diseño y ensamble de electrodos de carbón granular y malla de acero inoxidable como colector así como el porcentaje de MO presente en los sedimentos de la Ciénaga de Puerto Progreso y Puerto de Abrigo de Yucalpetén, proporcionarían valores mayores a las densidades de corriente reportadas sin catalizador en el electrodo catódico.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Obtención de muestra

Se recolectaron muestras de sedimento y agua en el municipio de Puerto Progreso en dos sitios diferentes, el primero ubicado en la Ciénaga de Puerto Progreso N 21°17'15.5" W 89° 36' 48" y el segundo en el Puerto de Abrigo de Yucalpetén N 21°16'31" O 89°42'27.4". Las colectas se realizaron durante la época de lluvias (junio-septiembre) y nortes (octubre-febrero). Estos sitios fueron seleccionados con base a los problemas de contaminación referidos en el programa de desarrollo urbano de la Secretaria de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente (SEDUMA) del Puerto de Progreso [4]. La profundidad a la cual se realizó el muestreo fue de aproximadamente y a 15 metros en el sedimento marino del Puerto de Abrigo de Yucalpetén y 50 cm en el sedimento de la Ciénaga de Puerto Progreso en la interface sedimento agua [13].

Para la obtención de las muestras en la Ciénaga de Puerto Progreso, se utilizó un nucleador fabricado de PVC (1m de altura por 4 pulgadas de diámetro). En la parte superior se colocó un tapón de goma, para lograr el vacío y obtener la muestra del sedimento (ver figura 2.1) [79]. Para la obtención de los sedimento de mar en el Puerto de Abrigo de Yucalpetén, se utilizó una draga marca van Veen[®] (ver figura 2.2), que al colisionar con el sedimento de mar se cierra automáticamente atrapando la muestra. Posteriormente, las muestras de sedimentos se guardan temporalmente en bolsas plásticas marca Ziploc[®]. Las muestras de agua fueron recolectadas en recipientes de plástico correspondiente en cada uno de los puntos de muestreo.

Para la preservación de las muestras de sedimento y agua, se empleó una hielera portátil, para su traslado al laboratorio de energía renovable del CICY, donde fueron finalmente almacenadas en el cuarto frío antes de ser ensamblados los prototipos a escala laboratorio.

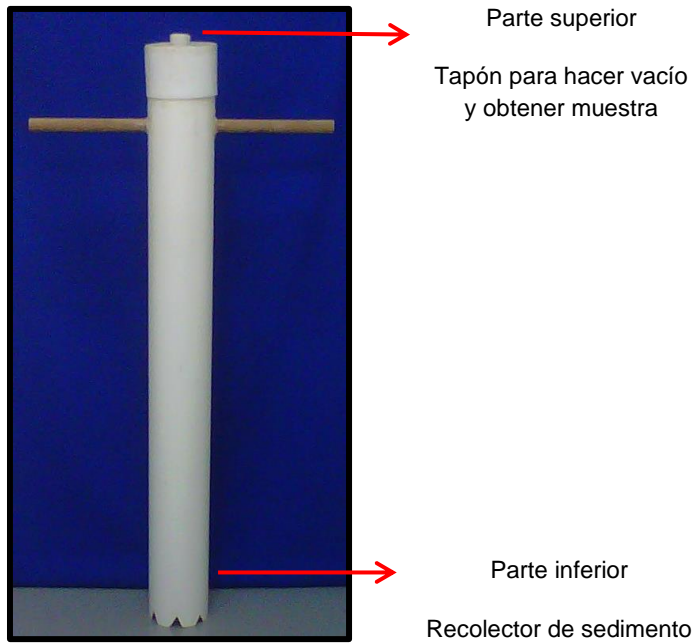


Figura 2. 1. Nucleador empleado para realizar el muestreo de sedimento en la Ciénaga.

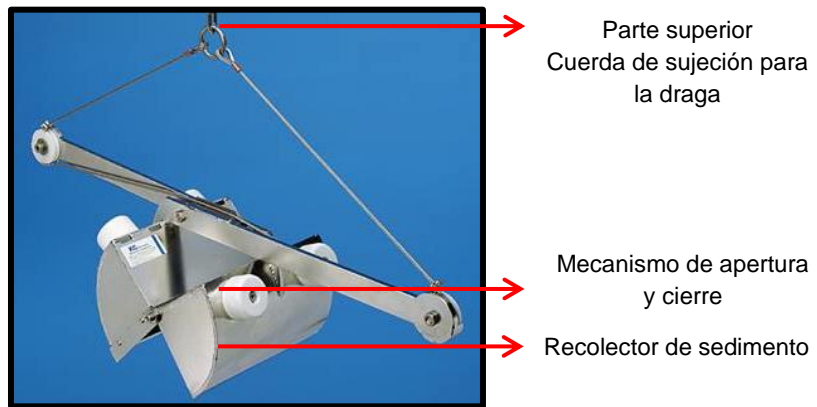


Figura 2. 2. Draga van Veen® empleada para realizar el muestreo del sedimento en el mar.

2.2 Determinación de los Parámetros Físicoquímicos (Agua y Sedimento)

a) *In situ*

Cabe señalar que en el momento de la recolecta de las muestras tanto de la Ciénaga de Puerto Progreso como del Puerto de Abrigo de Yucalpetén, se determinó la temperatura

(T), el pH y la conductividad por medio del equipo multiparámetros modelo 350 HACH® [80], de igual forma se midió el oxígeno disuelto (OD) se determinó con el equipo HQ40d HACH®.

b) Laboratorio

Para la revalidación de los datos obtenidos in situ, y ya preservadas, se realizan nuevamente las determinaciones de temperatura (T), el pH y la conductividad, utilizando el método del *Standard Methods*, mientras que la determinación de la OD se revalidó utilizando el equipo ThermoOrion modelo 350 [81].

El agua proveniente de cada punto de muestreo, se analizó con la técnica de Demanda Química de Oxígeno (DQO) de acuerdo al método HACH DR/890 para obtener la remoción de MO presente en el agua salina [80].

A los sedimentos se les determinaron los Sólidos Volátiles (SV) de acuerdo al *Standard Methods* [81]. Debido a que son parte importante de la MO, también se determinó la concentración de los ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF). Para ello, tanto la extracción como la determinación de su concentración se realizó mediante espectrofotometría UV y UV-visible, se determinaron de acuerdo al protocolo propuesto por Sánchez Monedero *et al.*[82]. Las longitudes de onda a las cuales se les midió la absorbancia fueron a 465 y 665 nm, identificándose así los compuestos aromáticos o alifáticos [82]; de igual manera a los AH y AF, se les determinó la cantidad de Carbón Orgánico Total (COT) [80], por medio del análisis de absorbancia ultravioleta específica (SUVA por sus siglas en inglés), el cual es un buen indicador de la fracción húmica de carbón orgánico [83]. Finalmente, por medio de espectroscopia de infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se identificaron los grupos funcionales presentes en las extracciones de AH y AF [13].

Estas pruebas se realizaron antes del ensamble de cada una de las celdas y se repitieron cada mes durante 4 meses totales (110 días de operación), para tener el registro del cambio en el comportamiento del sedimento y del agua durante este tiempo, de acuerdo a Hong *et.al.* [13], el cual evaluó el sedimento cada mes durante 4 meses.

2.3. Caracterización de los Sedimentos

2.3.1. Determinación de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles

Este método se aplica para determinar los sólidos totales y sus fracciones fijas y volátiles para muestras sólidas y semisólidas de ríos y sedimentos de lagos, lodos, aguas limpias, procesos de tratamiento de aguas residuales, aglomeraciones de lodos de filtrado al vacío, centrifugación u otros procesos de deshidratación [81].

La determinación de sólidos totales está sujeta a un error negativo debido a la pérdida de carbonato de amonio y MO volátil durante el secado. Este efecto tiende a ser más pronunciado con sedimentos y especialmente con lodos. La masa de MO recuperada de los lodos y sedimentos requiere de un tiempo de ignición mayor que los especificados para aguas residuales, efluentes y aguas contaminadas [81]. Para la realización de este análisis se utilizó el método estándar 2540 G [81].

Para la determinación de sólidos totales; los crisoles, se colocaron en una estufa a 105 °C por una hora, posteriormente se enfriaron en un desecador y se tomó el peso de cada crisol vacío. Este procedimiento se repitió hasta llegar a un peso constante [81]. Se colocaron 25 g de la muestra en el crisol a peso constante, posteriormente se deshidrató a una temperatura de 105 °C, durante 24 horas en la estufa. Luego se colocaron las muestras en el desecador y se pesaron. Se calcularon los porcentajes de sólidos totales de acuerdo a la siguiente fórmula [81]:

$$\% \text{ solidos totales} = \frac{(A-B)*100}{C-B} \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

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

Para la determinación de sólidos volátiles, se siguió la técnica del Standard Methods. Los crisoles se llevaron a una temperatura de 550 °C por una hora en Mufla. Luego se

atemperaron en un desecador y se procedió a pesar la muestra. Se utilizó la siguiente ecuación para cálculos de los sólidos volátiles [81]:

$$\% \text{solidos volátiles} = \frac{(A-B)*100}{A-D} \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde:

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 del residuo + muestra después de ser sometido a 550 C

2.3.2 Determinación de ácidos húmicos y fúlvicos

El procedimiento se realizó de acuerdo a Sánchez Monedero *et al.* [82] con algunas modificaciones, el cual está basado en la prueba de extracción realizada por Chen *et al.* [84], el cual se detalla a continuación [82, 84]:

Extracción y purificación de los ácidos húmicos y fúlvicos

Las muestras se trataron con solución 0.25 M de NaOH (40 g de muestra y 800 mL de solución extractante), se colocaron a una agitación constante bajo una atmósfera de nitrógeno en vasos de precipitado de 1000 mL por 12 horas en una cámara de extracción. Después se procedió a centrifugar por 15 minutos a 3000 rpm, el sobrenadante se removió y ajustó a pH 2 con HCl concentrado. Los precipitados formados a pH 2, convencionalmente conocidos como ácidos húmicos (AH), se dejaron coagular por 24 horas a 4 C y luego se separaron de los ácidos fúlvicos por centrifugándolos a 3000 rpm. Posteriormente los AH se lavaron dos veces con una solución 0.1 M HCl y una vez con agua desionizada; los ácidos húmicos que quedaron se lavaron con 0.5% de HCl-HF (5 mL HCl y 5 mL HF por litro) solución por 36 horas. La suspensión se centrifugó por 15 minutos a 3000 rpm, y el sólido se lavó dos veces con HCl 0.1M y una vez con agua desionizada y finalmente se almacenó en el cuarto frío (ácidos húmicos purificados). Se realizó un extracción para cada muestra [82].

a) UV-Visible

Para la obtención de las relaciones ópticas E_4/E_6 , se utilizó un espectrofotómetro UV-UV visible [13], con absorbancias de 465 nm y 665 nm (rangos ampliamente utilizados para el análisis de suelos), para realizar los análisis del grado de condensación de cadenas de carbón aromático, contenido de carbón y peso molecular de sustancias húmicas [84]. Para dicho análisis, las muestras de AH y AF se ajustaron a pH 8.2 con solución de uv-vis NaHCO_3 [84, 85].

b) UV

Las muestras de AH y AF extraídas se analizaron en el espectro leyéndose a 254 y 280 nm, para obtener la absorbancia ultravioleta específica (SUVA). Esta prueba da la proporción de los ácidos húmicos y fúlvicos en el sedimento con respecto al carbón orgánico [13, 83].

Para la obtención de resultados se dividió la lectura del espectro de absorción entre el contenido de carbón orgánico total (COT) en la muestra; los valores altos del cociente indican que tienen altos niveles de contenido orgánico, específicamente de estructuras aromáticas (6 o más átomos de carbón unidos en forma cíclica) SUVA ($>3 \text{ L/mg m}$); cuando se tiene mayor contenido de materia, más ácidos húmicos están presentes y existe un promedio alto de peso molecular; mientras que valores más bajos de SUVA ($<3 \text{ L/mg m}$) indican la presencia de MO de bajo peso molecular lo que indica que hay mayor cantidad de ácidos fúlvicos [86].

c) Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR se utilizó para identificar grupos funcionales que absorben radiación en el sector IR, es una herramienta útil para comprender la naturaleza, reactividad y arreglo estructural de la misma. Permite detectar la presencia de proteínas y carbohidratos o de impurezas inorgánicas, es una técnica altamente efectiva pero su información es cualitativa [85]. El análisis se realizó en un equipo Infrarrojo Thermo Scientific NICOLET 8700 con un detector de reflectancia atenuada (ATR), con una ventana de Selenuro de Zinc (ZnSe) de 4000 a 400 cm^{-1} con 100 barridos con compensación de agua y CO_2 ; para ello se liofilizaron 50 mL de la muestra de ácidos fúlvicos en frascos de vidrio y 500 mg de ácido húmico, [6, 87].

d) Carbón orgánico total (COT)

El análisis se realizó en el agua salina para obtener el contenido de carbón orgánico presente en las muestras de AH y AF disponible para los microorganismos, el procedimiento se realizó basado en el método del equipo HACH DR/890 descrito a continuación [80].

Se tomaron 10 mL de muestra y se colocaron en un matraz Erlenmeyer que contenía una pastilla magnética, se agregó 0.4 mL de una solución buffer pH 2 y se colocó en una placa agitándola a una velocidad moderada (5 rpm) por 10 minutos. Utilizando un embudo se agregó el contenido de un sobre del kit COT de persulfonato a cada vial (blanco y muestra), seguidamente se agregaron 0.3 mL de agua libre de orgánicos al vial del blanco y 0.3 mL de la mezcla preparada al vial con la muestra. Se enjuagaron dos ampolletas de indicador con agua desionizada y se limpiaron, éstas se introducen en el vial y se rompe la parte superior dejando caer la ampolleta, posteriormente los viales se colocan en el reactor por 2 h y por último son leídos en el colorímetro [80].

2.4. Pruebas para caracterización del agua

2.4.1 Determinación de la DQO

La DQO es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en el agua, tanto orgánicos como inorgánicos, por medio de la acción de agentes fuertemente oxidantes como el K_2CrO_7 (dicromato de potasio) en medio ácido (H_2SO_4). La DQO se expresa en partes por millón de oxígeno: mg O_2/L . Para calcular la DQO de acuerdo al método estandarizado DR-890/8000 del Colorímetro Hach, se toma 10 ml de muestra de agua ya sea de mar o de la Ciénaga, realizando una dilución de cada muestra en matraces y aforarlos a 100 ml con agua destilada (1:10). Se toman 2 mL con una micropipeta, esta toma se coloca en un reactivo de DQO de alta concentración conteniendo un agente oxidante K_2CrO_7 en medio ácido (H_2SO_4). Los tubos se colocan en un termoreactor para digestión de DQO marca HACH DRB-200 durante 2 horas a una temperatura de 150 °C. Finalmente, se realizan las respectivas lecturas de DQO expresadas en mg/L, empleando un colorímetro DR/890 [80].

2.5 Diseño de la CCMS

2.5.1 Estructura de CCMS a escala laboratorio

El diseño de este estudio se basó en el prototipo desarrollado en la Universidad de Massachusset-Amherst [88] en el cual se diseñó una estructura de PVC de cuatro soportes (cuatro columnas de PVC), con cuatro cruces; dos en la parte superior donde se ensambla el cátodo y dos en la inferior donde se asienta el ánodo (figura 2.3). Los electrodos eran de carbón granular con un colector de malla de acero inoxidable (malla de 400x400 mm). El carbón granular se colocó dentro de la malla de acero inoxidable, quedando el ánodo de la siguiente manera: diámetro de malla y gramos de carbón en ánodo= 13 cm y 149.6 g; mientras el cátodo: diámetro de malla y gramos de carbón en cátodo= 14 cm y 190 g; teniendo una separación de 10 cm entre los dos electrodos. Para la evaluación del sedimento se colocó el ánodo a 5 cm de profundidad de acuerdo a Lowy *et al.* [33] y una separación de 5 cm de la parte superior del sedimento al agua para el cátodo. Lo anterior, debido a que los sedimentos pueden tener turbidez y afectar nutrientes del sedimento al rendimiento catódico(4-5 mg/L OD, 7-8 pH, 25°C, 800-12500 mg/L DQO) [64]. En las figuras 2.3 y 2.4 se ilustran la estructura de la celda y el recipiente empleado. Las pérdidas de agua debidas a la evaporación se repusieron adicionando agua destilada estéril como sugiere el estudio de Hong *et al.* [6] y An *et al.* [7], para evitar adicionar microorganismos, MO y sales, afectando los resultados del sistema.

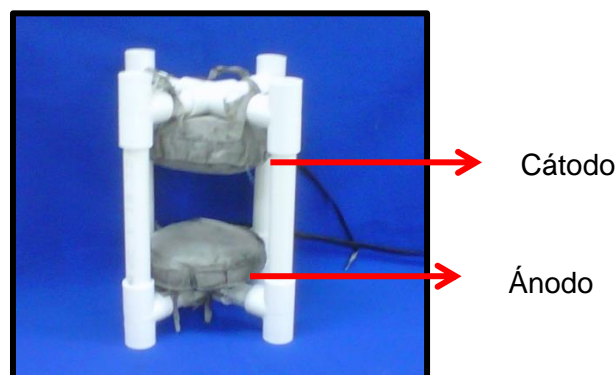


Figura 2. 3. Diseño de CCMS a escala laboratorio [64].

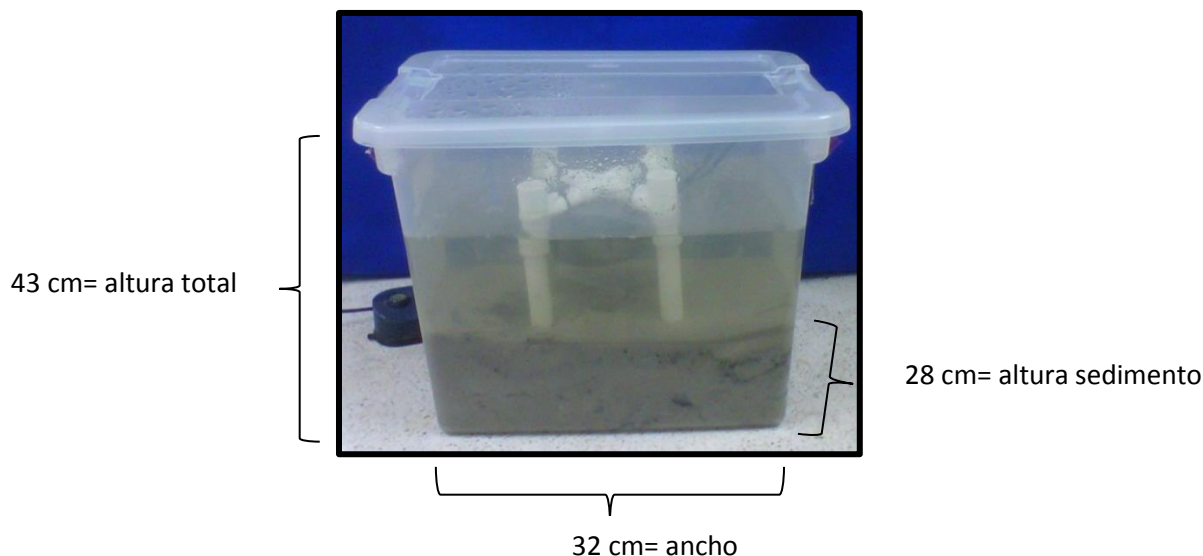


Figura 2. 4. Ensamble de CCMS.

a) Blanco con sedimentos y agua salina estéril

Esta prueba se realiza para observar el efecto base del electrolito (agua y sedimento) sobre el desempeño de la CCMS, se esterilizan los sedimentos marinos y el agua salina de cada uno de los puntos de muestreo elegidos. Las muestras se colocaron en un autoclave por media hora a 120 °C y 1.05 kg/cm² de presión, para posteriormente ensamblar la CCMS con el sedimento y el agua estéril.

Las 6 CCMS ensambladas tuvieron la siguiente nomenclatura:

- CCMS 1 = Puerto de Abrigo de Yucalpetén (Temporada de lluvias)
- CCMS 2 = Ciénaga de Puerto Progreso (Temporada de lluvias)
- CCMS 3 = Puerto de Abrigo de Yucalpetén (Temporada de nortes)
- CCMS 4 = Ciénaga de Puerto Progreso (Temporada de nortes)
- CCMS 5 = Puerto de Abrigo de Yucalpetén Estéril
- CCMS 6 = Ciénaga de Puerto Progreso Estéril

2.6 Caracterización electroquímica de las CCMS

Para determinar el desempeño de las CCMS se utilizó un potencióstato marca BioLogic[®] SAS VSP 400[®] en el cual se realizaron curvas de polarización, Cronoamperometría y Espectroscopía de impedancia electroquímica. Asimismo se empleó un multímetro marca FLUKE 289[®] para la medición manual de la curva de polarización y la obtención del voltaje a circuito cerrado de las celdas.

2.6.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización de cada celda se realizaron obteniendo el potencial a circuito abierto como potencial negativo E_0 y E_1 con el mismo potencial en positivo, colocando como electrodo de trabajo el electrodo anódico y como contraelectrodo el cátodo, la velocidad de barrido que se utilizó para las curvas fue 1 mV/s, ya que a mayor voltaje de barrido se sugiere que los daños en la biopelícula son irreversibles. Dichas pruebas se realizaron semanalmente para obtener la variación de la resistencia en las celdas, indicando que al aumentar la resistencia es necesario cambiar el punto donde se encuentra la CCMS [18].

En paralelo con el potencióstato, se realizó una curva de polarización midiendo el voltaje a circuito cerrado con el multímetro Fluke 289[®], empleando resistencias entre 18 Ω y 2100 Ω para finalmente, graficar voltaje (V), corriente (A) y calcular la densidad de potencia, obteniendo la resistencia óptima externa del sistema en el pico de la gráfica, [7].

2.6.2 Cronoamperometría

Esta técnica electroquímica se empleó como herramienta de análisis de las CCMS, una vez cerrado el circuito, con la resistencia óptima, se evaluó el voltaje; la prueba se realizó para obtener hasta qué punto decae la corriente tal y como sugieren An *et al.* [7], obteniendo en esta prueba la densidad de corriente máxima y el tiempo útil de generación de electrones en un mismo punto [7], indicando esta caída de potencial que es el momento para cambiar de punto en el sedimento. Con esta evaluación se obtiene también los Coulomb recuperados durante la operación de la celda, que integrando el área bajo la curva de la corriente en el tiempo, permite conocer la fracción de electrones recuperada. La celda se evaluó a circuito cerrado desde el primer día de su ensamble, debido a que los microorganismos entregan mayor potencial al inicio [6].

2.6.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Se realizó la técnica de Espectroscopia de impedancia con un potencial de inicio E_0 , obtenido a través del potencial a circuito abierto medido con el multímetro, la frecuencia que se utilizó en la evaluación semanal del sistema fue de 500 kHz a 5 mHz con una velocidad de barrido de 10mV. Con el propósito de evaluar la resistencia interna de la celda [89]. Se utilizó como electrodo de trabajo al ánodo y como contraelectrodo/electrodo

de referencia al cátodo para así obtener la resistencia interna de la CCMS completa [90]. La cual fue representada en un gráfico de Nyquist, donde el valor identificado con el corte del eje "X" en la parte final del semicírculo [18].

En la figura 2.5, se puede identificar la resistencia interna del sistema al cruzar el semicírculo con el eje "X". En el semicírculo (a) " R_1 " representa todas las resistencias presentes en el sistema, la " R_2 " es la zona de transferencia de carga donde una resistencia está en paralelo con un capacitor, la línea roja punteada representa la capacitancia del sistema, la línea azul punteada "L" representa la presencia de inductancia en el sistema y la W representa un elemento Warburg observándose este en sistemas de altas frecuencias [91].

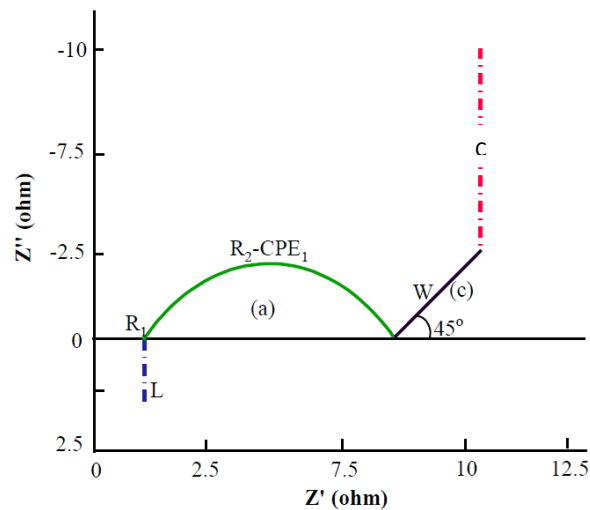


Figura 2. 5. Esquema representativo de elementos presentes en un gráfico Nyquist de Impedancia electroquímica [92].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evaluación del desempeño de la CCMS

En este estudio se utilizaron electrodos de acero inoxidable con carbón granular internamente, teniendo una duración de 110 días, generando una densidad de potencia máxima en la CCMS 1, 2, 3 y 4 de 33, 69, 36 y 32 mW/m² respectivamente; al mes de instalada la celda, siendo mayor a lo reportado por He *et al.* [53] el cual obtuvo un valor de entre 10-20 mW/m². Diferentes configuraciones entre electrodos, material de los electrodos, dimensión de las celdas, proporciones de MO e índice de conductividad se han estudiado siendo completamente diferentes al estudio realizado; lo cual hace difícil de compararlo directamente con lo reportado en la literatura, siendo similares a los resultados de algunos autores [53].

En el trabajo realizado por Reimers *et al.* [11] se estudió el comportamiento de dos CCMS utilizando diferentes configuraciones, una con electrodos de malla de platino y otra con fibra de carbón, encontrando la máxima densidad de potencia 42 mW/m² en los electrodos de platino [12].

Por su parte, Dumas *et al.* [66] utilizaron electrodos de grafito, fibra de grafito y cepillos de carbón, obteniendo un máximo de densidad de potencia de 98 mW/m² con electrodos de grafito, siendo estos recubiertos con 1,6-ácido disulfónico y de grafito cerámico con Mn²⁺ y Ni²⁺, indicando la literatura que los mismos son frágiles a escala real [66], proponiendo el autor malla de acero inoxidable como posible electrodo en una CCMS. Posterior a ello, en el año 2008 realizaron un estudio comparando ambos electrodos obteniendo una mayor densidad de potencia del grafito (100 mW/m²) en comparación con el electrodo de malla de acero inoxidable (20 mW/m²). No obstante, mantuvieron la postura de utilizar de los electrodos de malla de acero inoxidable como mejor opción a escala real en las CCMS [50]. Comparando estos resultados con lo señalado previamente en la literatura, en este estudio se obtuvo un rendimiento óptimo en las CCMS (60-30 mW/m²), posiblemente por la buena interacción (afinidad) entre la estructura del electrodo seleccionado (malla de acero inoxidable) y el contenido de materia orgánica y otros compuestos presente en los sedimentos de Puerto Progreso y el Puerto de Abrigo de Yucalpetén (23-6 %) [53].

Con respecto a la distancia que debe existir entre los electrodos anódicos y catódicos, Lowy *et al.* [33] señalan que en los primeros 5 cm del sedimento, es donde se encuentran los nutrientes y condiciones, para que los microorganismos que componen la CCMS generen un máximo de energía [33]. Por su parte, An *et al.* [58] sugieren que a una profundidad de 10 cm obteniendo mayor rendimiento, ya que favorece a los microorganismos anodófilos y electrófilos [58]. En este estudio se obtuvieron buenos rendimientos con esta configuración de las CCMS estando en el intervalo de nutrientes del suelo y de actividad bacteriana según la literatura, teniendo una remoción de MO y generación de energía óptima.

En las CCMS se observó crecimiento de algas por el paso de luz en el laboratorio, (figura 3.1).

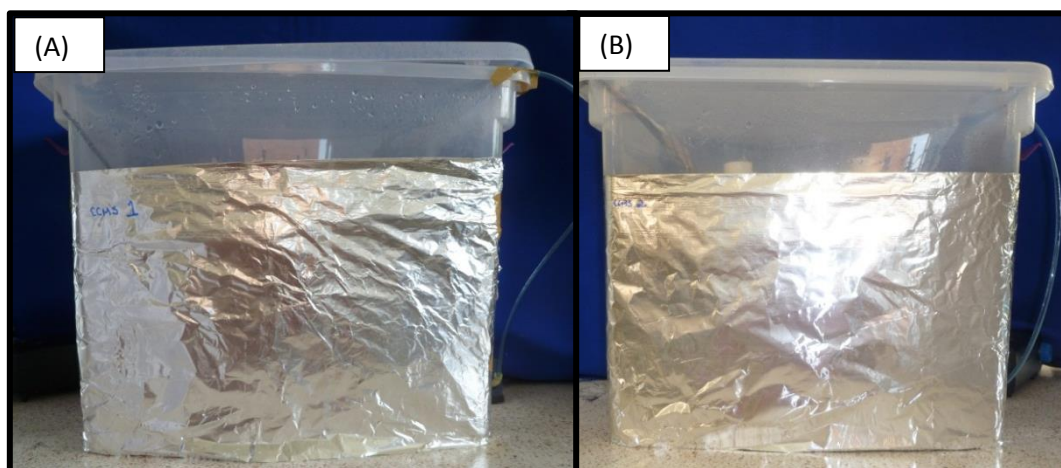


Figura 3. 1. Imagen de las CCMS Cubiertas A) Sedimento del Puerto de Abrigo de Yucalpetén B) Sedimento de Ciénaga.

Los sedimentos cercanos al ánodo permanecieron del mismo color, mientras que las capas inferiores de sedimentos cambiaron a color más oscuro a los siete días de instalada la CCMS (figura 3.2). Esta respuesta de cambio de coloración del sedimento es similar al estudio reportado por Ryckelynck *et al.* [56], quienes sugieren que el cambio de color se deben a que en los primeros milímetros del sedimento de la costa existe mayor oxígeno disuelto del agua y tres centímetros abajo se presenta la zona subóxica, donde la oxidación de la MO es asociada a la reducción microbiana de FeO y MnO. Así, el Fe(III) presente en el sedimento de la costa, actúa con el sulfuro para formar minerales de sulfuro de hierro. Este proceso lo llevan a cabo por las bacterias sulfato reductoras, que

son más abundantes a una profundidad de 10 cm, incrementa así el contenido de sulfuro ferroso que es de color oscuro [56].



Figura 3. 2. Cambio en la coloración del sedimento en una CCMS en presencia de luz.

El comportamiento en las CCMS de este estudio es similar al de la columna de Winogradsky, este es un modelo de ecosistema que imita la columna anóxica en sedimentos, en el cual la capa inmediata por encima del sedimento tiene una concentración de oxígeno baja y recibe sulfuro de hidrógeno (H_2S), formándose una capa de color marrón rojiza debido al crecimiento de fotoheterótrofos anaerobios no de azufre (*Rhodospirillaceas*). Por debajo una franja de color rojo vivo, indica el crecimiento de bacterias rojas de azufre (*Cromatiáceas* y *ectotiorrodospiraceas*), más abajo una capa verdosa indica el crecimiento de bacterias verdes de azufre (*Clorobiáceas*), la zona de color negro denota la actividad de los reductores de sulfato debido a los sulfuros metálicos, principalmente sulfuro ferroso (FeS) [93]. Debido a que este mismo fenómeno de cambio de color se observa en el sedimento de las CCMS, en este estudio se supone la presencia de bacterias sulfatoreductoras, las cuales son las óptimas para el funcionamiento de una CCMS.

De acuerdo a Pfeffer *et al.* [94], los sedimentos marinos se caracterizan por ser anóxicos debido a que el oxígeno es consumido por los microorganismos que viven en la superficie, los que viven bajo la superficie son energéticamente menos favorables. Aquellos microorganismos que viven en la superficie, deben utilizar procesos anaerobios para la

generación de energía, mediante la reducción del oxígeno, con la oxidación del sulfuro, cuando el oxígeno y el sulfuro están separados por una capa de un 1 cm de espesor.

Los microorganismos, las partículas de humus y los minerales semiconductivos son conocidos por llevar los electrones a distancias nanométricas en sedimentos marinos especialmente las bacterias filamentosas como son las Proteobacterias de la familia de las *Desulfobulbaceae* [94].

Las pruebas con sedimento y agua salina estéril, se realizaron para comparar la diferencia de potencial que genera una CCMS en presencia de microorganismos y sin ellos, y determinar si realmente son los exoelectrógenos de la CCMS los que están generando el voltaje o es la diferencia de potencial entre los electrodos [81].

Después de las pruebas, se encontró que las celdas control CCMS5 (Puerto de Abrigo de Yucalpetén) y CCMS6 (Ciénaga de Puerto Progreso) operadas a circuito abierto, mostraron valores de voltaje menores (0.48 ± 0.01 V y 0.49 ± 0.01 V, respectivamente) a los obtenidos en las celdas construidas con microorganismos (0.51 a 0.59 V). La CCM que mostró el mejor redimiendo de voltaje al cabo de 110 días de operación fue la CCMS1 (Puerto de Abrigo de Yucalpetén/temporada de lluvias) fue la que presentó el mayor valor de voltaje (0.59 ± 0.07 V) seguido muy de cerca por las celdas CCMS 2 (Ciénaga de Puerto Progreso/ temporada de lluvias) y CCMS 4 (Ciénaga de Puerto Progreso/temporada de nortes) con valores de 0.58 ± 0.06 V y 0.57 ± 0.07 V, respectivamente, en contraste a CCMS3 (Puerto de Abrigo de Yucalpetén/temporada de nortes) que presentó el menor potencial de voltaje (0.51 ± 0.09 V). Estos valores concuerda con lo obtenido por Logan et al. [18], donde sugieren un voltaje a circuito abierto para las CCM de entre 0.6-0.7 V, y de 0.8 V para CCMS [18].

Al comparar los resultados con otros estudios reportados más recientemente, encontramos que en el estudio de An *et al.* [7] en CCMS, obtuvieron voltajes a circuito cerrado de 0.7-0.75 V con un máximo de densidad de potencia de 9 mW/m^2 [7], siendo menor al valor obtenido en este trabajo, al presentar un mayor potencial a circuito cerrado independientemente del voltaje a circuito abierto. Por otra parte, el voltaje a circuito abierto obtenido en el estudio realizado por Zhang *et al.* [46] fue de entre 0.77 y 0.87 V en las CCMS obteniendo un máximo de densidad de potencia de 2.15 mW utilizando electrodos cepillos de carbón [46].

3.2 Determinación de parámetros de la CCMS

3.2.1 Medición de pH

En sistemas biológicos los potenciales reportados son usualmente preajustados al pH neutral, debido a que el citoplasma de la mayoría de las células está en pH=7 a una temperatura de 25 °C (298 K) las cuales son las condiciones comúnmente usadas por los microorganismos [18].

En el ánodo de una CCM se producen los protones, los cuales se reducen en el compartimento catódico, la acumulación de los mismos debido a la lenta e incompleta difusión hacia el cátodo, causan un decremento en el pH de la cámara anódica. Así mismo, el flujo de cationes alcalinos en combinación con el consumo de los pocos protones que reaccionan con el oxígeno para la reducción, resulta en un incremento del pH en la cámara catódica. Zhuang *et al.* [95] reportaron en su estudio que cuando el pH cambia a alcalino o ácido, causa una pérdida de potencial del electrodo de 59 mV, por lo tanto el potencial de la celda es reducido [95].

En CCMS según lo reportado por Hong *et al.* [48] en la corriente de Gongji (agua dulce) para los sedimentos se tiene un pH alrededor de 6.64 y 7.02 sobre la línea de agua, reportando valores de conductividad en el sedimento y el agua de 452 y 513 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, sirviendo esta conductividad como guía de protones producidos del ánodo hacia el cátodo [48]. En el estudio realizado por Morris *et al.* [96] en las playas de la Costa del Pacífico de los Estados Unidos, reportaron un pH de 7.2 y una conductividad de 4540 $\mu\text{S}/\text{cm}$ encontrándose entre los márgenes de conductividad para agua dulce (500 $\mu\text{S}/\text{cm}$)[96].

En el presente trabajo se encontró un pH de 7.92 en el agua del Puerto de Abrigo de Yucalpetén cercano a lo reportado por Morris *et al.* [96] con un pH de 7.2. El pH en la Ciénaga de Puerto Progreso fue de 8.66 en el muestreo “in situ”, próximo al valor de pH reportado por Carmona *et al.* [79] para las playas de Dzilam Bravo (Yucatán) el cual fue de 7.8, siendo el pH de la Ciénaga mayor, debido a que en este sitio las aguas poseen un elevado índice de contaminación y contenido de MO (23%) por los desechos antropogénicos característicos de esta zona.

En la evaluación de las CCMS a escala laboratorio se observaron pH para la CCMS 1 y 3 de 8.25 con valores mayores a los obtenidos “in situ”, indicando que el sistema es deficiente en la entrega de protones, lo cual conlleva a obtener un menor potencial de salida en las celdas. En las CCMS 2 y 4 el valor de pH de 7.8 a escala laboratorio, indicando que la conducción de protones tiene un mejor rendimiento, obteniendo un valor menor al obtenido “in situ”, resultando un mayor potencial respecto a las anteriores [79].

Según el estudio realizado por Zhao *et al.* [97] el incremento en el pH afecta el rendimiento en el cátodo, limitando el potencial de salida de la celda (59 mV por pH), esto debido a que el cátodo es el factor que determina la eficiencia de la reacción de reducción, siendo este obstáculo encontrado en este estudio, reportando un mejor rendimiento cuando el pH de las CCMS fue cercano al neutro (CCMS 2: 7.76 ± 0.1 y CCMS 4: 7.82 ± 0.1 Ciénaga de puerto Progreso) obteniéndose una densidad de potencia de 69 mW/cm^2 y de 32.18 mW/m^2 respectivamente; generando en las CCMS de mayor pH (CCM 1: 8.22 ± 0.20 y CCMS 3: 8.19 ± 0.13) una densidad de potencia de 33.27 mW/cm^2 y 36.66 mW/cm^2 respectivamente [95, 97, 98].

La conductividad que se presentó “In Situ” fue de 56,100 para el Puerto de Abrigo de Yucalpetén $\mu\text{S/cm}$ y de 91,300 $\mu\text{S/cm}$ para la Ciénaga de Puerto Progreso. Es conocido, que valores de conductividad mayores al agua dulce (5-50 mS/m), mejoran el rendimiento de las CCMS para generar densidad de potencia y corriente. Estudios realizados por Hong *et al.* [48], sugieren que el enriquecimiento del agua dulce con NaCl (30% p/p) mejorar el rendimiento de la CCMS al aumentar su conductividad [48].

3.2.2 Determinación de Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto (OD) es uno de los parámetros más importantes para el funcionamiento adecuado de una CCMS, debido a que la reacción en el cátodo se lleva a cabo con la presencia del mismo, en estudios previamente realizados el OD se mantuvo entre 3-4 mg/L [6] en agua salina, otros autores utilizan una aireación artificial de 8.32 mg/L. En el estudio realizado por An *et al.* [7] se mantuvo un OD de 2.02 mg/L y reportando que en cuanto aumentaba la aireación se incrementaba el potencial de salida, por lo cual ellos sugieren concentraciones de OD entre 7 y 8 mg/L proporcionado por una bomba de aireación para las CCMS [7].

En el presente estudio, la concentración de oxígeno se mantuvo cercana a la medición realizada “in situ” siendo de 5.85 mg/L en el mar del Puerto de Abrigo de Yucalpetén y entre 3-4 mg/L en la Ciénaga de Progreso; estas bajas concentraciones de oxígeno disuelto, en especial el Puerto de Abrigo de Yucalpetén, las cuales podrían deberse al elevado contenido de MO presentándose coloides los cuales inhiben la presencia de OD, en el sitio de muestreo, que es evidente debido al deterioro ambiental de la zona [79].

Así mismo, se observan los valores promedio que se obtuvieron en el monitoreo de las CCMS en el laboratorio; siendo en las la CCMS 1 y 3 del Puerto de Abrigo de Yucalpetén de 5.45 ± 0.87 y 4.9 ± 1.08 , cercano a lo reportado por An *et al.* [7] donde el oxígeno disuelto es de 5.15 ± 0.29 mg/L de un reservorio de agua dulce; siendo óptimos para el buen desempeño de una CCMS, observando que a mayor temperatura menor concentración de O₂ puede obtenerse. La concentración de OD monitoreado durante los 110 días en las CCMS 2 y 4 fue de 3.5 ± 0.92 y 4.48 ± 0.94 la cual se ve afectada por la concentración de salinidad del sitio de muestreo, debido a que existe la presencia de partículas coloidales con mayor concentración de salinidad (91,000 μ S/cm) [43].

3.3 Evaluación electroquímica de la CCMS

3.3.1 Determinación del voltaje en la CCMS a circuito abierto

La estabilidad del voltaje generado por microorganismos es tardía debido a que las bacterias requieren tiempo para colonizar el electrodo y formar sus enzimas o estructuras necesarias para transferir sus electrones fuera de la célula. En cultivos mixtos, las bacterias crecen (como es el caso de los sedimentos) ajustándose a diferentes potenciales[18].

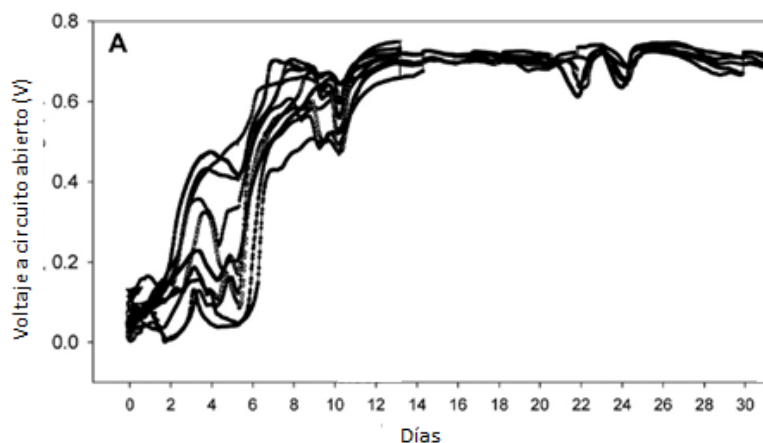
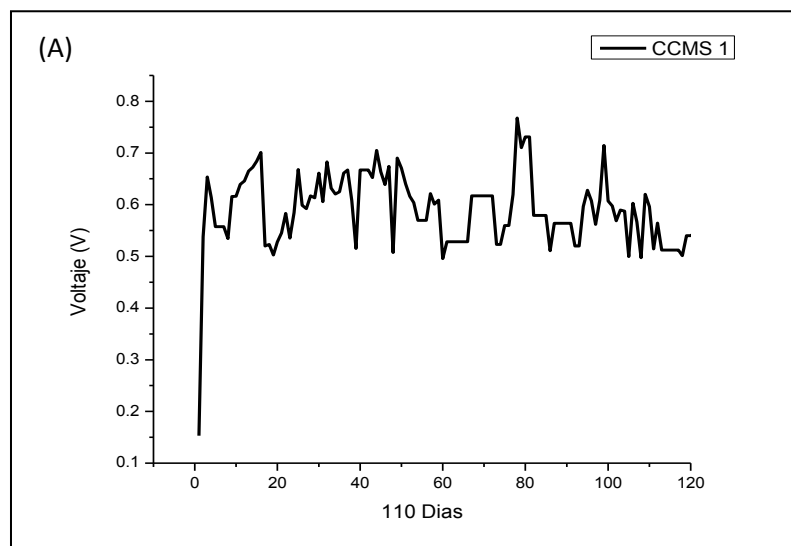


Figura 3. 3. Comportamiento de voltaje a circuito abierto de la CCMS según el estudio de An *et al.* [7].

En el estudio realizado por An *et al.* [7] el voltaje a circuito abierto se estabilizó en el día 13 (biopelícula formada), el cual puede observarse en la figura 3.3, teniendo un comportamiento similar a este estudio; en la figura 3.4, observándose como el voltaje tiende a estabilizarse a circuito abierto en todas las celdas independientemente de la resistencia a la cual se cerró el circuito; en todos los casos presentaron valores promedio de voltaje cercanos en las CCMS 1, 2, 3 y 4 de 0.59 ± 0.07 V, 0.47 ± 0.06 V, 0.51 ± 0.09 V y 0.57 ± 0.07 V, respectivamente, con una desviación estándar no significativa, adicionalmente, se observó que al adicionar agua destilada estéril, decaía el voltaje debido a la dilución en la concentración de las sales presentes, recuperándose posteriormente tal y como se reportó en el estudio de An *et al.* [7].



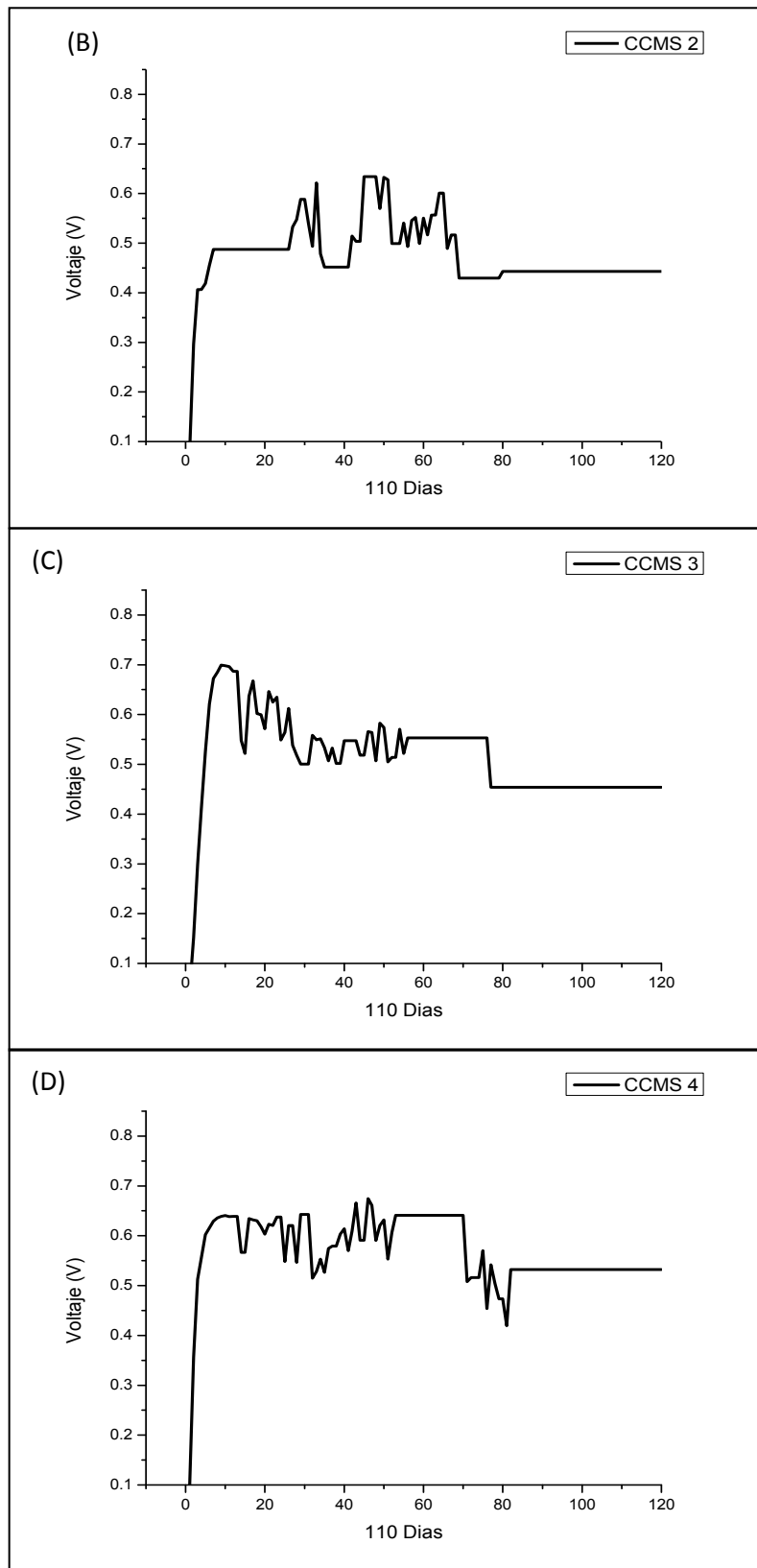


Figura 3. 4. Voltaje a circuito abierto de las (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4.

Se evaluó el voltaje de las CCMS diariamente a circuito abierto (figura 3.4); cerrándose el circuito en los primeros días de evaluación de las celdas con una resistencia de 220Ω para la obtención de la corriente y potencia.

En el estudio realizado por Chen *et al.* [99], obtuvieron la formación del ánodo después de 56 días de operación a circuito abierto, observándose que al aumentar el oxígeno aumentaba el voltaje de salida debido a la reducción ocurrida en el cátodo [99], en el estudio de He *et al.* [53]; obtuvieron un valor de 0.19 V con una resistencia de 1000Ω , cerrando el circuito desde el inicio de la operación, debido a que en este período los microorganismos entregan su máximo voltaje ($0.2\text{-}0.3 \text{ V}$). Hong *et al.* [6] cerraron el circuito una vez ensamblada la CCMS con una resistencia de 10Ω , corroborando lo que reporta He *et al.* [53] donde el máximo potencial se consiguió al tercer día [6]; en este estudio realizado, se obtuvo un valor de voltaje máximo a circuito cerrado en la CCMS 1 a los dos meses (60 días), mientras que en las CCMS 2, 3 y 4, el valor máximo se obtuvo al mes (30 días) de establecidas las celdas; siendo estos valores a circuito abierto en las celdas de: CCMS 1, 0.52 V ; CCMS 2, 0.28 V ; CCMS 3, 0.46 V y CCMS 4, 0.49 V .

3.3.2 Curvas de Polarización

Las curvas de polarización representan una técnica electroquímica para el análisis y caracterización de las celdas de combustible; permite obtener la resistencia óptima de la celda en la cual ésta entrega su mayor potencial y corriente de trabajo.

La CCMS 1 del Puerto de Abrigo de Yucalpetén se evaluó colocando en los extremos de los electrodos diferentes resistencias (de $22 \text{ k}\Omega$ a 1Ω) con la ayuda de un multímetro entre la resistencia para obtener el voltaje a circuito cerrado de la misma, este método sugerido por Logan *et al.* [10] se utilizó para obtener la resistencia en la cual se obtiene el máximo de corriente. A través de la curva de polarización de la CCMS 1 se obtuvo una resistencia óptima de 200Ω al tercer día del ensamble (figura 3.5); con una densidad de potencia máxima de 23.98 mW/m^2 y densidad de corriente máxima de 78.42 mA/m^2 , mayor a lo obtenido en el estudio realizado por An *et al.* [7] en donde reportan un valor de densidad de potencia máxima de 9 mW/m^2 y una densidad de corriente máxima de 35 mA/m^2 , utilizando como electrodos tela carbón con un contenido de MO de 10% [7], por lo cual se

observa un mayor rendimiento con electrodos de acero inoxidable y un contenido de MO mayor (23-7 %) como se realizó en este estudio.

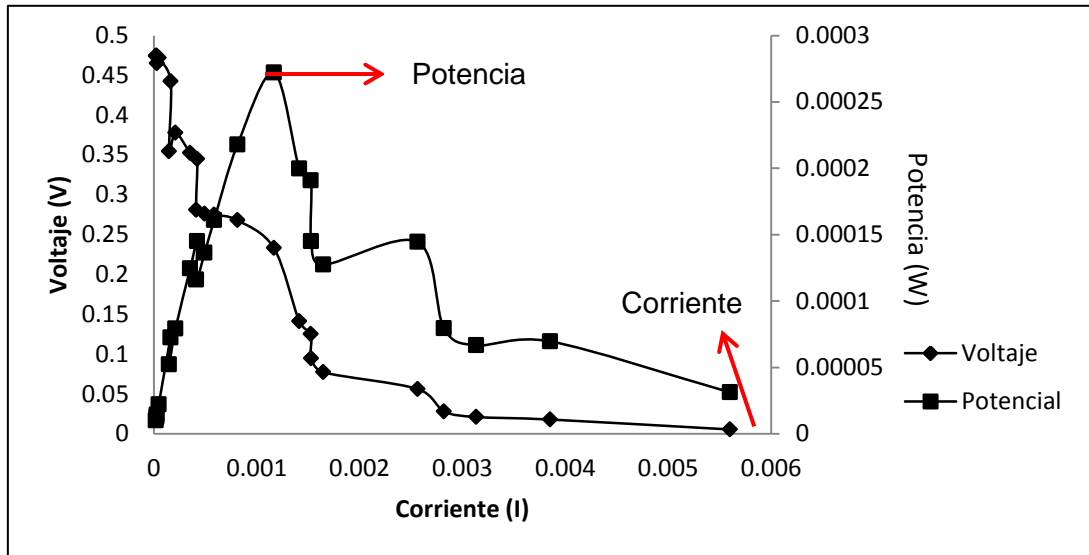


Figura 3. 5. Curva de Polarización manual de la CCMS 1.

La curva de densidad corriente manual de la CCMS 1, presentó un comportamiento similar al reportado en el estudio de Fuentes Albarran *et al.* [100] en donde reportaron una curva de densidad de corriente similar a la de Logan *et al.* [18] indicando las contribuciones de las pérdidas [100] (Figura 3.6), observándose las tres pérdidas básicas las cuales son por activación, por metabolismo bacteriano y por transporte de masa, observando en este estudio al inicio un decaimiento de la curva por pérdidas por activación y posteriormente una recta que representa la presencia de elevada pérdida por resistencia y poca pérdida debida a la difusión, generando una potencia de 29.26 mW/m² y una corriente de 187.42 mA/m² mayor a lo reportado en este estudio durante los primeros días de evaluación.

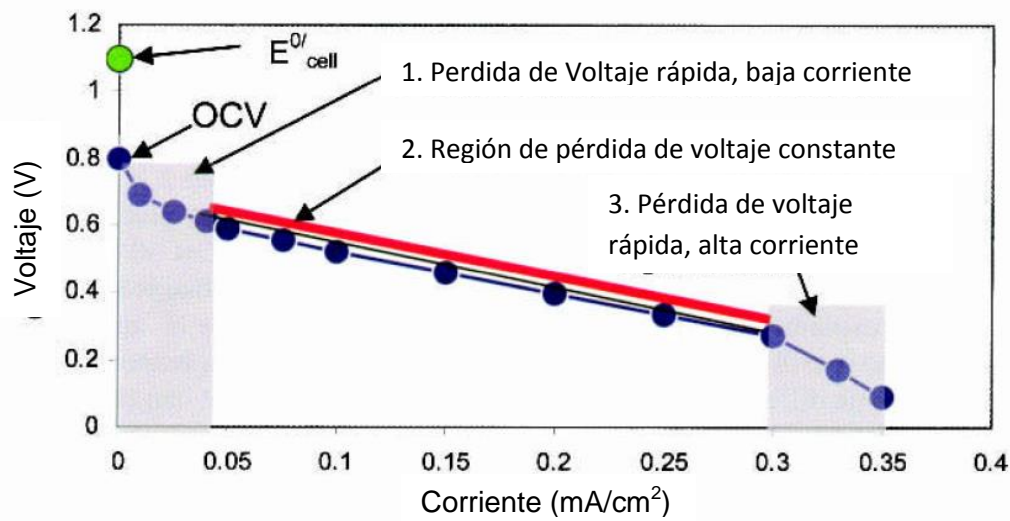


Figura 3. 6. Contribuciones de las pérdidas [18].

Las densidades de potencias y corrientes obtenidas en este estudio (Tabla 3.1), variaron con respecto a la temporada de muestreo y el contenido de MO, siendo la de mayor generación la CCMS 2 de la Ciénaga de progreso, sugiriendo que este resultado es obtenido debido a que en la temporada en la cual se muestreó, el sedimento es más eutrófico y el contenido de MO es elevado.

Tabla 3. 1. Obtención de energía de las CCMS.

Celdas	mW/m ²	mA/m ²
CCMS 1	33.27	108.76
CCMS 2	68.88	155.74
CCMS 3	37.66	119.91
CCMS 4	32.18	81.23

Después de 60 días de operación se realizó otra curva de polarización con el Potenciostato Biologic® a la CCMS 1 (Figura 3.7) teniendo una resistencia de 254 Ω , obteniendo una densidad de corriente y potencia de 108.76 mA/m² al final de la línea y 33.27 mW/m² en el pico máximo de la curva respectivamente (Tablas 3.1), registrándose un aumento en la resistencia como ocurre en el estudio realizado por Huang *et al.* [90], en el cual hubo una disminución de la resistencia de 100 Ω a 20 Ω y 140 días después

aumento a 79Ω , los autores sugieren que este aumento de resistencia es debido a la limitación de disponibilidad de sustrato, indicando que este aumento de resistencia es debido a una disminución de sustrato disponible [90].

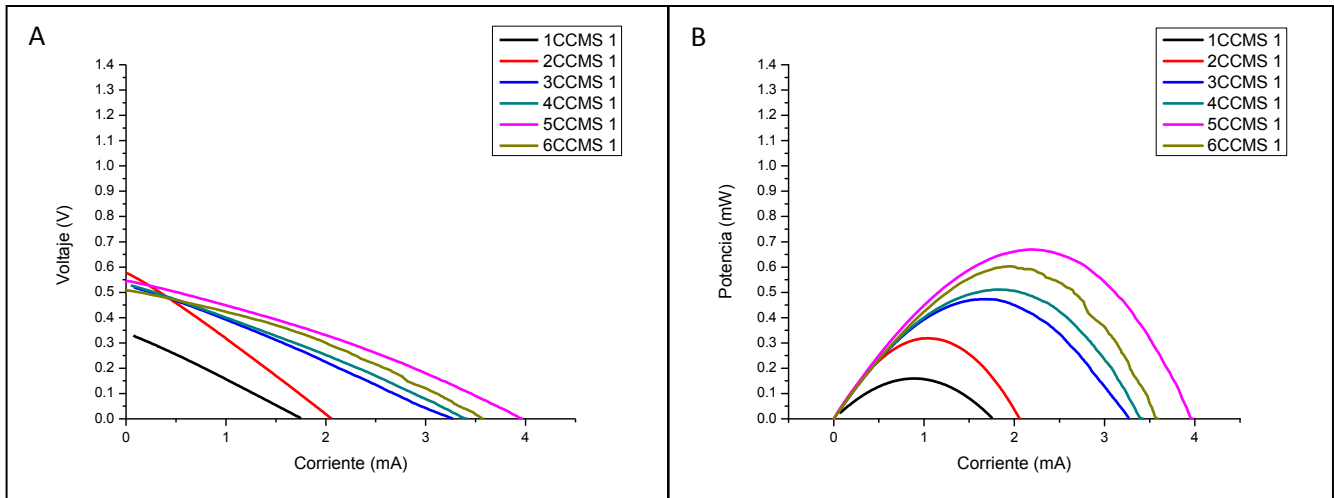


Figura 3. 7. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 1.

Es importante resaltar que nuestro estudio tiene ventaja sobre lo reportado con respecto a la densidad de potencia por Reimers *et al.* [11], en el cual utilizaron electrodos de fibra de carbón y catalizador metálico Pt, obteniendo una densidad de potencia de 15 mW/m^2 y 42 mW/m^2 respectivamente [11], siendo la densidad de potencia obtenida en este estudio de 33.27 mW/m^2 (Tabla 3.1) cercana a la reportada en la literatura sin la necesidad de catalizador metálico. La densidad de corriente de 108.76 mA/m^2 (Tabla 3.1) fue cercana a la reportada por Ryckelynck *et al.* [56] quien obtuvo 104 mA/m^2 utilizando electrodos con Pt (20 o 100 cm^2) [56]; concluyendo que la energía obtenida en este estudio es cercana a lo reportado en la literatura sin la necesidad de utilizar catalizador metálico .

El comportamiento observado, de forma lineal, en la curva de la figura 3.7 de la CCMS 1, es debido a la alta resistencia óhmica en el sistema, como consecuencia de la configuración de la CCMS según lo descrito por Logan *et al.* [10]. En el estudio de Huang *et al.* [90] se reportaron curvas de polarización similares a la forma de las curvas obtenidas en este estudio, observándose este comportamiento lineal en la curva de la CCMS 1 y 2 (figura 3.7 y 3.8) [90].

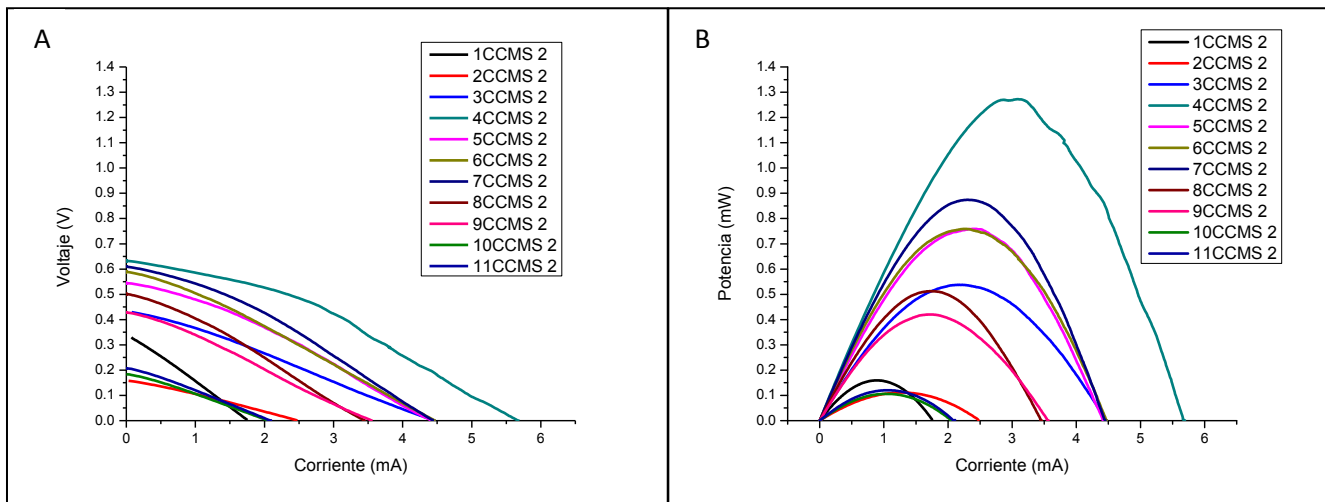


Figura 3. 8. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 2.

En la CCMS 2 se obtuvo una densidad de potencia y densidad de corriente máxima durante los 110 días de evaluación de 68.88 mW/m^2 y 155.74 mA/m^2 respectivamente (Figura 3.8, Tabla 3.1), siendo cercano a lo generado en los estudios de Donovan *et al.* [49], He *et al.* [53], Rezaei *et al.* [101] y Shantaram *et al.* [102] un aproximado de densidad de potencia de 84 mW/m^2 , mejorando el potencial de salida al aumentar la temperatura, la rugosidad, y el tipo de catalizador en los electrodos, obteniendo una densidad de potencia en este estudio, cercano al reportado en la literatura, sin la necesidad de modificar el diseño de la CCMS y sin la utilización de un catalizador químico en electrodo catódico. Por otro lado, según el estudio realizado por por Hong *et al.* [48] la densidad de corriente varía dependiendo del origen del agua, el contenido de MO en el sedimento y de otras condiciones de operación como son: el espacio entre los electrodos, el oxígeno disuelto entre otros, lo cual puede generar aumento de la densidad de corriente en la CCMS 2 debido a que posee un máximo de MO, elevada conductividad y características de sedimento eutrófico por la temporada en la que fue muestreado el sedimento.

Por otra parte, en la CCMS 3 se obtuvo una densidad de corriente de 119.91 mA/m^2 y una densidad de potencia máxima de 36.66 mW/m^2 (Figura 3.9, Tabla 3.1) en el primer mes de su instalación (línea azul), similar a lo obtenido en la CCMS 1, sugiriendo que al estar en un perímetro de aproximadamente 10 km, la potencia y corriente obtenida será similar

en el Puerto de Abrigo de Yucalpetén independientemente del punto y la temporada en la cual se haya muestreado; siendo evaluada la CCMS 1 en temporada de lluvias y la CCMS 3 en temporada de nortes; concluyendo que la zona del Puerto de Abrigo de Yucalpetén puede ser similar en corriente y potencia.

La densidad de potencia en la CCMS 3 fue cercana al valor reportado por Lenin Babu *et al.* [57] 33.25 mW/m^2 utilizando como electrodos platos de grafito al 20% (frágiles a escala real), con una resistencia de 300Ω , obteniendo mayores resultados con los electrodos de acero inoxidable [57].

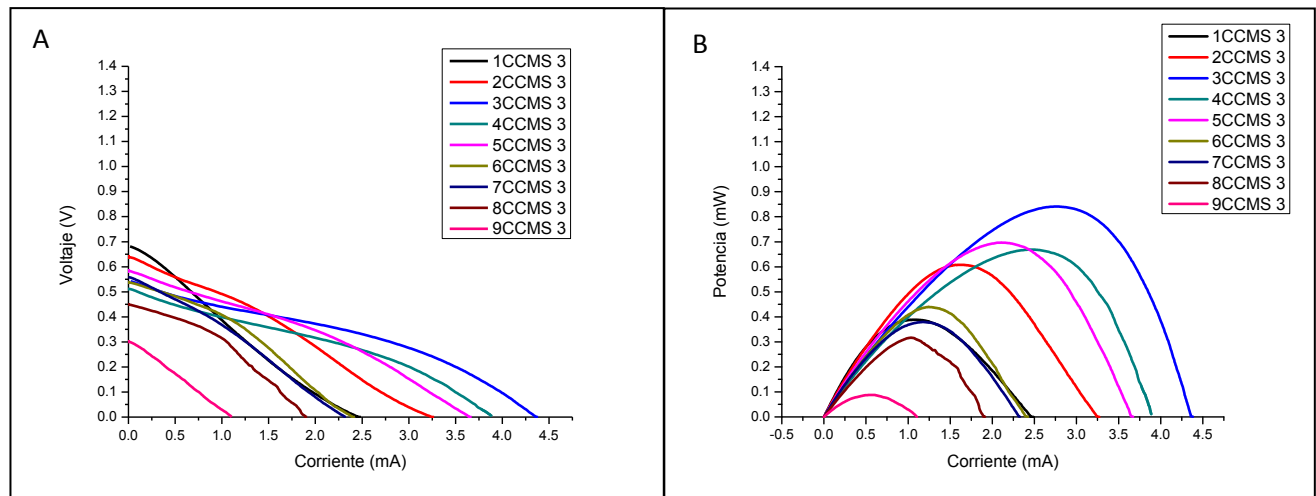


Figura 3. 9. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 3.

Por otro lado, la densidad de potencia y corriente máxima obtenida en la CCMS 4 (Figura 3.10, Tabla 3.1) fue de 81.23 mA/m^2 y 32.18 mW/m^2 respectivamente (línea azul), alejados de los valores máximos obtenidos en la CCMS 2, sugiriendo que posiblemente este comportamiento se deba a que la temporada de muestreo, sea un factor relevante en la Ciénaga de Progreso, ya que la muestra para la CCMS 2 se realizó en temporada de lluvias, mientras que para la CCMS 4, esta se realizó en temporadas de nortes. Finalmente, por medio de los resultados obtenidos en las curvas I-V, se puede concluir que la temporada de lluvias favorece un mejor desempeño de la CCMS, debido a que el sedimento es más eutrófico, tal y como lo sugiere Hong *et al.* [6], quienes reportan valores de densidad de potencia cercanos a las CCMS 1 y 3. Sin embargo, la densidad de corriente de la CCMS 4 disminuye debido a las condiciones del sedimento (menos

eutrófico) debido a la temporada en que se realizó el muestreo, así como también por contener mayor concentración de salinidad, lo cual inhibe la actividad microbiana.

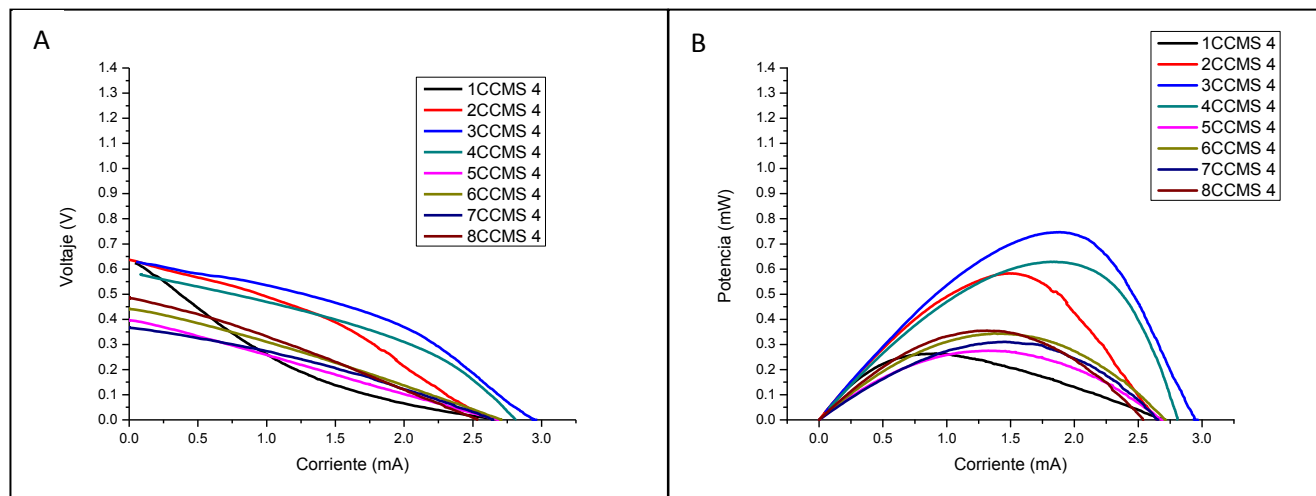
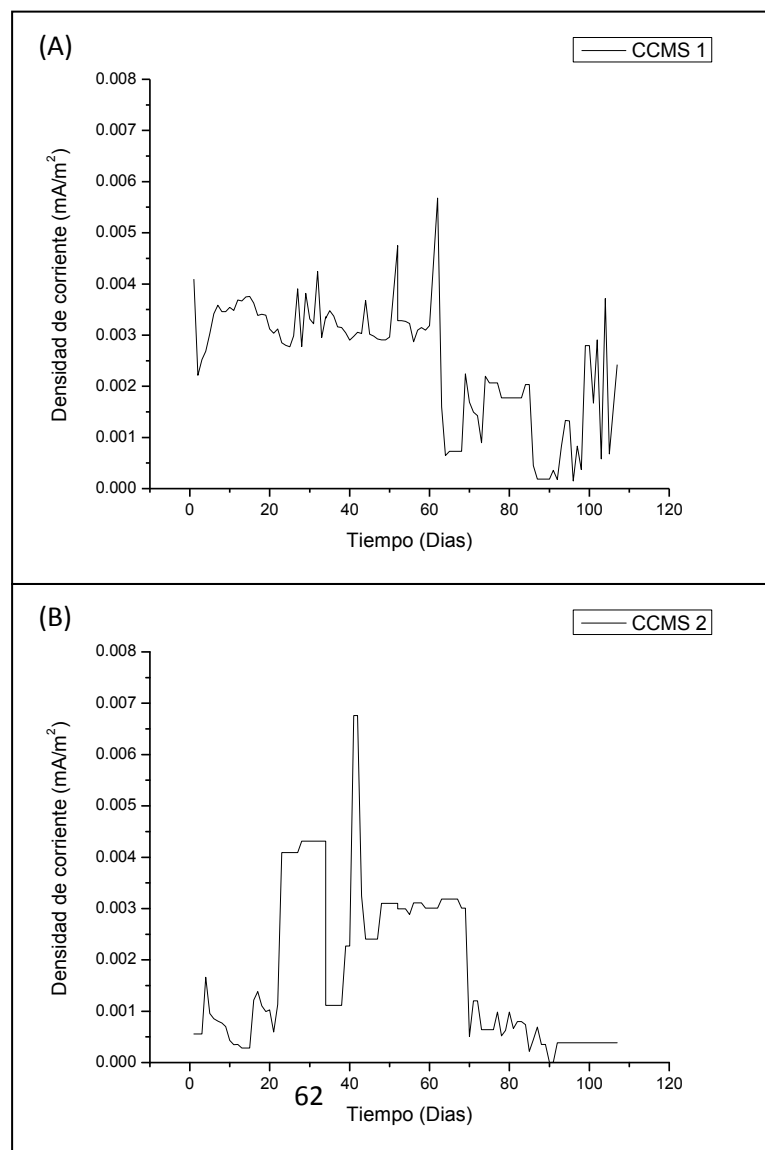


Figura 3. 10. Curvas de polarización (A) Densidad de potencia (B) y su comportamiento con respecto al tiempo de la CCMS 4.

3.3.3 Cronoamperometría

En la figura 3.11 se presentan las densidades de corriente obtenidas durante 110 días en cada CCMS, sin agregar sustrato excedente al sedimento o mediadores para facilitar el transporte de los electrones, en referencia a este comportamiento algunos autores como He *et al.* [53] y Hong *et al.* [6] sugieren que son 110 días el periodo en el cual las CCMS son electroquímicamente activas [6, 53]. Sin embargo, en el caso de la CCMS 1 muestreada en temporada de lluvias, ésta entregó su máxima corriente después de 60 días que se estabilizó el sistema, posterior a ello la corriente decreció hasta 98.16 mA/m^2 no obstante, obteniendo en 60 días la máxima densidad de corriente y potencia, mayor al reportado en el estudio realizado por Hong *et al.* [6] el cual se obtuvo a los 3 días de establecida la celda, esto debido probablemente a la composición compleja de los sedimentos, que incluye tanto compuestos aromáticos como alifáticos teniendo mayor grado de polimerización y de condensación de compuestos aromáticos en los primeros meses de establecida las celdas, tema en el que se profundizará en la sección 3.4.3 en la caracterización del sedimento marino.

Así mismo las CCMS 2 muestreada en temporada de lluvias; CCMS 3 y 4 muestreadas en temporadas de nortes tuvieron un máximo de corriente a los 40 días de inicio de operación, siendo este valor superior a lo publicado por otros autores como An et al. [6, 58] y Hong et al. [6, 58]; sugiriendo que a pesar de las diferentes temporadas en las que se muestreó, la Ciénega de Puerto Progreso entrega su máximo potencial en un tiempo similar, mientras que el puerto de Abrigo de Yucalpetén es más tardío en la temporada de lluvias debido a que se encontró que tiene mayor composición en ese sitio de compuestos aromáticos, sugiriendo que son debidas a la temporada de pesca de pulpo, por lo cual se carga mucho combustible en esa zona. Así mismo, también se menciona que el decaimiento o disminución de potencial después de un máximo de obtención de corriente en todas las celdas, indica que el sustrato es limitado para los microorganismos presentes en el sitio, por lo que es momento de cambiar el punto de obtención de energía [48].



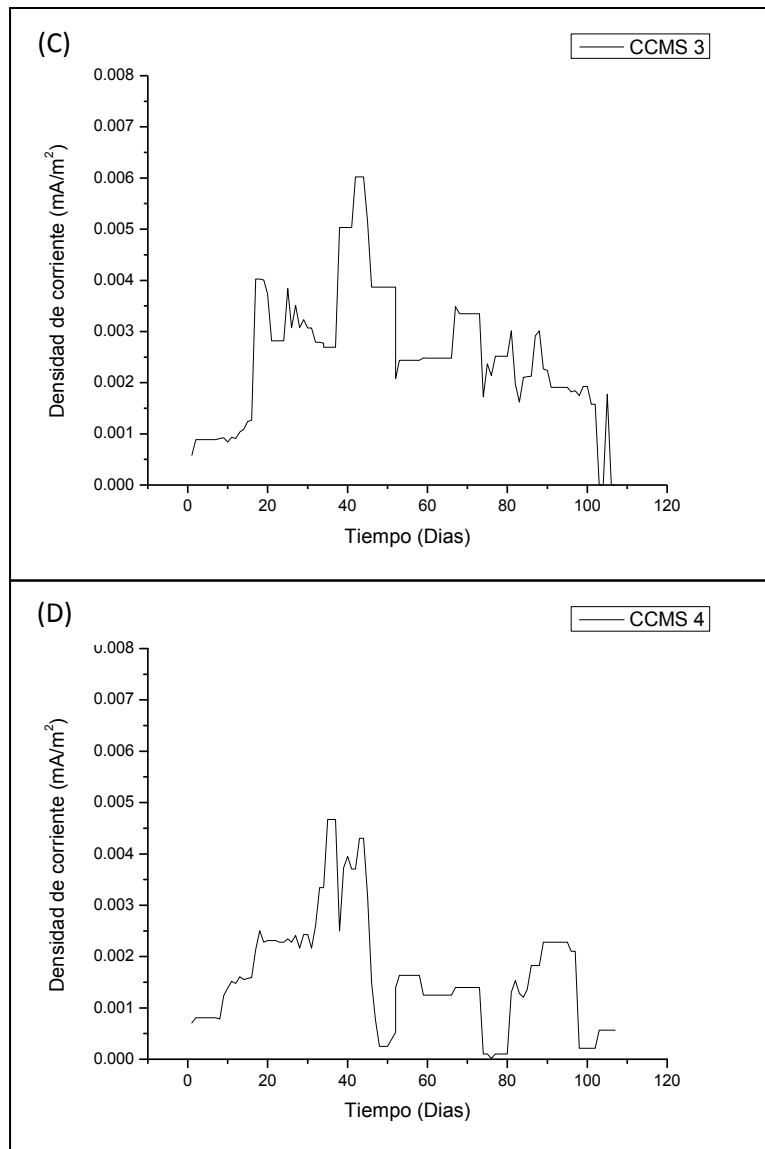


Figura 3. 11. Cronoamperometrías de (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3, (D) CCMS 4

3.3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

En este estudio se evaluaron los datos experimentales obtenidos de la impedancia realizando un ajuste de los mismos utilizando el circuito equivalente propuesto (ver figura 3.12). Como ya se mencionó anteriormente en la sección 2.6.3, el diagrama de Nyquist es uno de los comportamientos más simples en una celda electroquímica, la cual se representa con un semicírculo y una línea al finalizar este. La resistencia inicial en el

semicírculo es debida al electrolito, la segunda resistencia ocurre cuando el proceso en el electrodo está dominado por la velocidad de transferencia de electrones entre el electrodo y las especies en solución y una porción lineal la cual representa el comportamiento de difusión la cual puede ser una capacitancia, un Warburg o un elemento de fase constante, permitiendo esta prueba obtener el valor de resistencia interna total de las CCMS [103].

Las resistencias iniciales en las CCMS 1, 2, 3 y 4 fueron de 10 Ω , 48 Ω , 31 Ω y 32 Ω respectivamente, cercanas a lo reportado por Huang *et al.* [90] donde una resistencia interna inicial de 40 Ω es obtenida en sedimento salino. Al finalizar el tiempo de vida electroquímicamente activo de las celdas, siendo en este estudio de 110 días de operación, las resistencias internas en las CCMS 1, 2, 3 y 4 aumentaron a 74 Ω , 96 Ω , 59 Ω y 90 Ω respectivamente, observándose que tuvo un cambio significativo, similar al desempeño de las celdas de Huang *et al.* [90] cuya resistencia fue de 79 Ω evaluada por 153 días, sugiriendo en su estudio la finalización de la actividad electroquímica en este tiempo [90].

En el circuito equivalente (figura 3.12), diseñado para la evaluación de todas las CCMS al inicio de su instalación, presentó el fenómeno de inductancia como se observa en la figura 3.13 [91]. Debidas a varios fenómenos ocurridos en las CCMS, la inductancia puede deberse a la extensión del cableado (circuito externo) o a la presencia de bajas frecuencias (aproximadamente 10 kHz) esto reportado por Min *et al.* [104, 105] y Kim *et al.* [104, 105] respectivamente.

Las inductancias reportadas en la literatura son elevadas, como ocurre en el estudio de Lasia *et al.* [106], indicando que a mayor inductancia existe menor flujo de corriente, obteniendo en este estudio pequeñas inductancias, lo cual permitiría el paso de corriente entre los electrodos como sugiere Wang *et al.* [107].

La resistencia R_1 encontrada en el circuito equivalente se propone que es debida a la composición del sedimento y al diseño de los electrodos, es decir la suma de las resistencias de los materiales de los electrodos [108]; la presencia de un elemento de fase constante Q_1 en paralelo con una resistencia R_2 corresponden al proceso de transferencia de carga, debida a distintas condiciones no homogéneas como son la rugosidad de los electrodos, recubrimientos y la distribución de la velocidad de reacción; presente en todas las CCMS evaluadas. El elemento Warburg W_1 en serie con un sistema en paralelo resistencia y elemento de fase constante en la CCMS 1, 2 y 3, significó la presencia de

una difusión simple obteniendo una transferencia de electrones ágil, como menciona He *et al.* [109] en su estudio.

En la CCMS 4 se presentan los componentes básicos de un circuito equivalente como son un inductor, una resistencia y un elemento de fase constante en paralelo con una resistencia, encontrándose una resistencia adicional sugiriéndose que es debida al comportamiento de difusión de la celda como se sugiere en el estudio de Bisquet *et al.* [91].

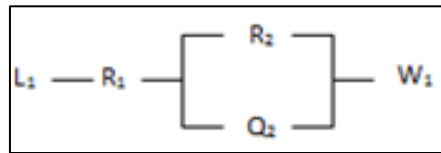


Figura 3. 12. Circuito equivalente inicial de las CCMS.

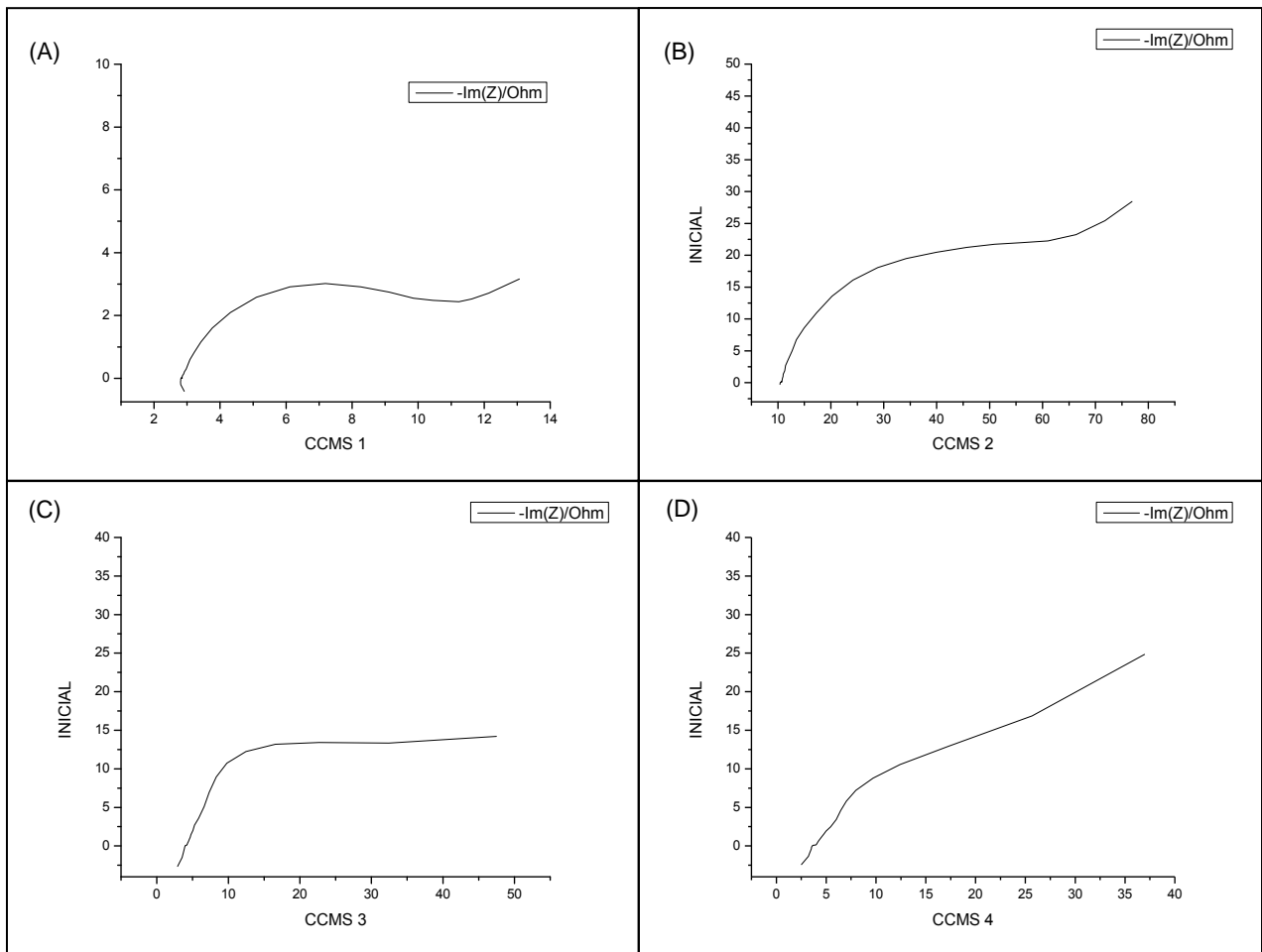


Figura 3. 13. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4 inicial.

La presencia de un elemento de fase constante (EFC) de símbolo Q en el circuito equivalente diseñado inicialmente para la obtención del valor de resistencia, posee un α , el cual está relacionado con el ángulo de rotación de una línea puramente capacitiva; según del valor de α , el EFC puede ser considerado como un capacitor, un inductor, una resistencia o un elemento Warburg; indicando $\alpha = 1$ la presencia de un capacitor, $\alpha = 0$ un resistor, $\alpha = -1$ un inductor y $\alpha = 0.5$ un Warburg [103]. En este estudio se obtuvieron en las CCMS 1, 2, 3 y 4 valores de α de 0.8, 0.8, 0.9 y 1 respectivamente al inicio de operación de las mismas, observando la presencia cercana de un capacitor en las cuatro CCMS.

Las resistencias internas al finalizar el tiempo de evaluación de las CCMS (mencionadas anteriormente), aumentaron igual que la resistencia externa del sistema. Estos resultados son atribuidos a la disminución de sustrato o remoción de MO de 18 a 2 % y a la muerte bacteriana justo en el punto de evaluación (muestreo en la celda) [6].

Los circuitos equivalentes (figura 3.14) encontrados después de los 110 días de evaluación generaron una resistencia más al sistema, representado por una capacitancia en la CCMS 1, por un elemento Warburg, un inductor (figura 3.15) y una resistencia en la CCMS 2, un Warburg y una resistencia en la CCMS 3 y un capacitor, resistencia e inductor en la CCMS 4; estos elementos son encontrados debido a la descomposición de la MO y a la muerte bacteriana, como se sugiere en el estudio de Hong *et al.* [6] donde la MO disminuye a través del tiempo.

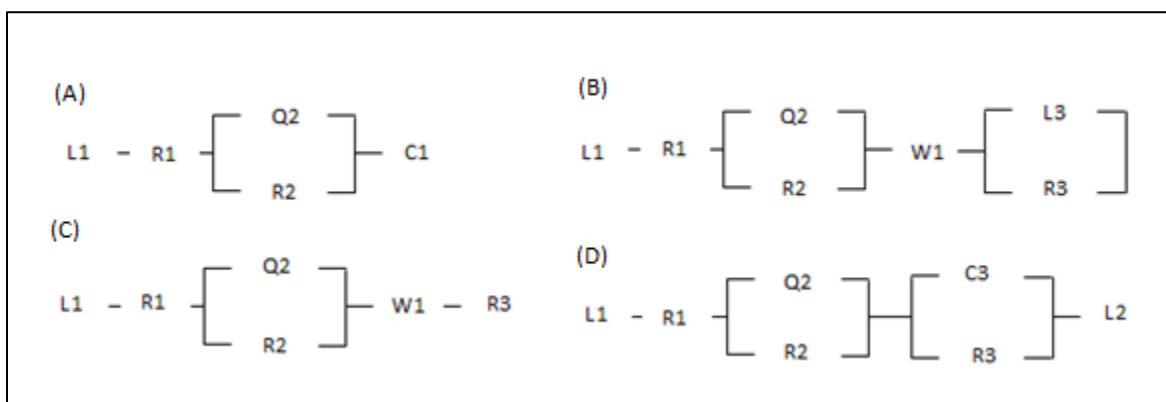


Figura 3. 14. Circuito equivalente (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4.

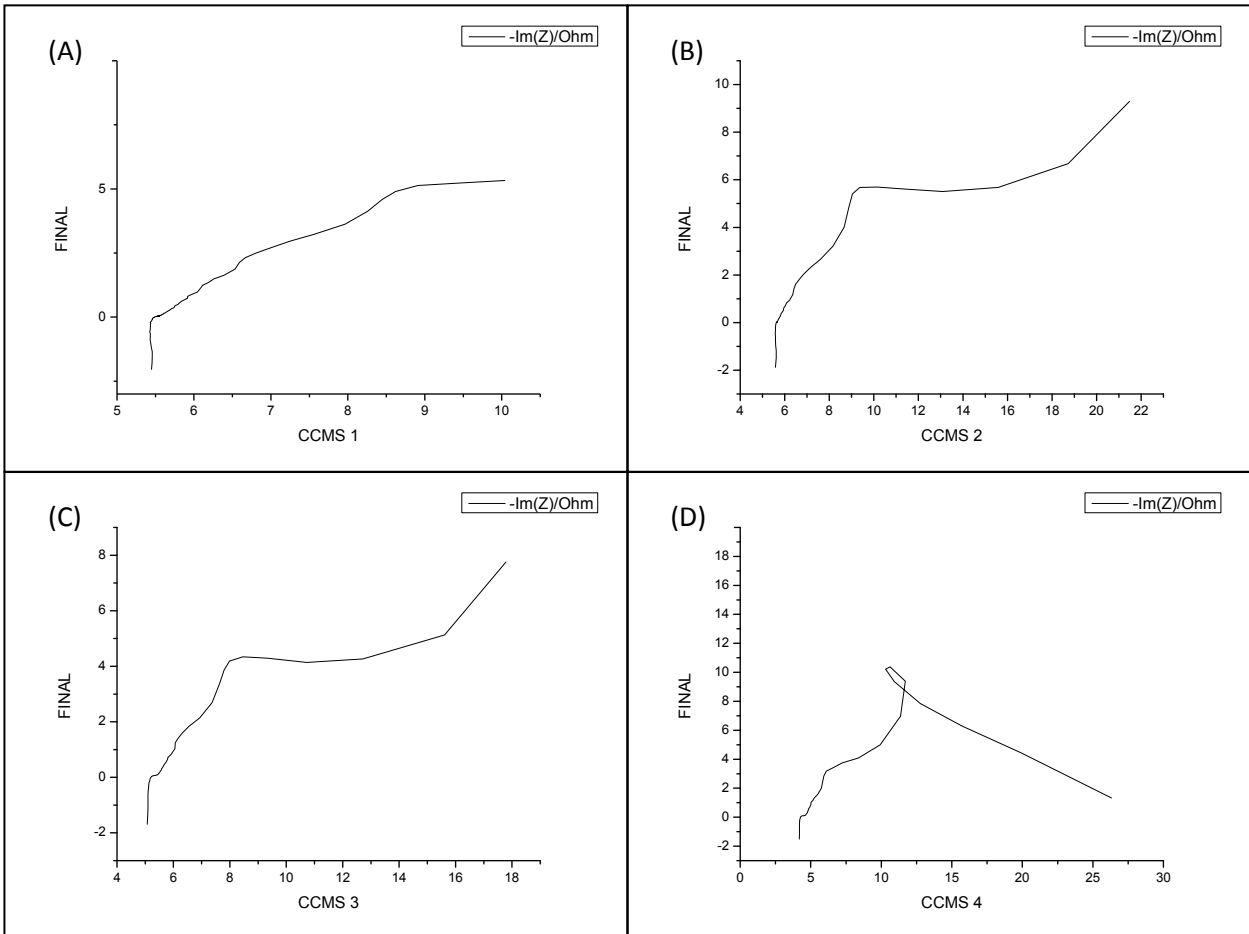


Figura 3. 15. EIE después de 110 días de evaluación de las CCMS. (A) CCMS 1, (B) CCMS 2, (C) CCMS 3 y (D) CCMS 4.

3.4 Caracterización de la celda

3.4.1 Sólidos Volátiles

La cantidad de MO en las cuatro celdas fue elevada (Tabla 3.2). Los valores más altos se presentaron en las CCMS construidas con el sedimento proveniente, manteniéndose homogéneos en ambas épocas (23.7 para CCMS 2 y CCMS 4). Los valores más bajos en ambas épocas, se encontraron en CCMS 1(13.13 %) y en CCMS 3 (6.74 %) correspondientes al sedimento del Puerto de Abrigo de Yucalpetén. Otros autores que han encontrado concentraciones altas de MO en sedimento son: Rickelynck *et al.* [56] que reportó un 20% de MO en sedimento marino, Zhang *et al.* [110] con niveles de MO de 17.5 ± 0.3 % en el lago de Bagsvaerd en Dinamarca; An *et al.* [7] reportaron 10 % de MO

en medio marino; Hong *et al.* [48] evaluaron el sedimento del lago Gongji en Korea, el cual poseía un contenido de MO en el sedimento de 7.85% similar a lo reportado por An *et al.* [58] quienes realizaron un estudio con sedimento de un reservorio de agua con 7.2 ± 0.9 % de MO.

Tabla 3. 2. Contenido de MO.

Remoción de MO	Porcentaje de MO al inicio	Porcentaje de Remoción de MO después de 110 días
CCMS 1	13.13 %	18.01 %
CCMS 2	23.7 %	8.4 %
CCMS 3	6.74 %	18.6 %
CCMS 4	23.7 %	8.10 %

Así mismo, es importante estudiar el sistema de remoción en las CCMS debido a que pueden ser un medio de purificación y mejora de la calidad de vida tanto para la biota marina como para los seres humanos que viven a los alrededores de los sitios muestreados. En este trabajo la CCMS 1 removió 18.01% de MO después de 4 meses de evaluación, la CCMS 2 un total de 8.4%, la CCMS 3 18.6% y la CCMS 4 8.10% (Tabla 3.2). Esta variación en la reducción de la MO podría estar relacionada a la presencia de compuestos recalcitrantes de materia orgánica (MOR) sin afectar la temporada de muestreo de sedimento, la cual es difícil de degradar para el microorganismo y se requiere de alguno específico para degradarla completamente [79].

En el estudios realizados por Junqiu *et al.* [111] la cantidad de MO removida de lodos provenientes de una planta de aguas residuales fue 19.2% de después de 5 días de tratamiento con un baño ultrasónico, y de 25% cuando se le aumentó la densidad del ultrasónico. Corroborando que existe MOR que es difícil de degradar, sugiriendo que las CCMS 2 y 4 poseen un elevado contenido de la misma [111].

La variación de la cantidad de MO removida en las CCMS's podría deberse al tamaño de partícula de la misma en el sistema, se indica en el estudio de Rezaei *et al.* [101] en el cual adicionaron Quitina 20, 80 y celulosa al ánodo, observando que la quitina 20 es fácil

de remover, debido a su alto contenido proteínico. Con ello obtuvieron una mayor potencia de trabajo, lo cual sugiere que en este trabajo las CCMS 1 y CCMS 3, poseen un mayor contenido proteico facilitando la biodegradación de la MO presente en el sedimento [101].

Según Jeon *et al.* [5] reportaron una remoción de 33.84 % contenida en el sedimento del lago artificial de Iligam en Seoul que tenía un 10.4 % al inicio de la operación de la CCMS y terminando con un 6.88 % después de 15 días de operación. No obstante, para facilitar la remoción de la MO, ellos bioestimularon las CCMS utilizando un medio de crecimiento para *C. vulgaris* que contenía un 1% de glucosa. Estos resultados sugieren que la MO es difícil de degradar, cuando se encuentra concentraciones, aun cuando se encuentra en forma de cadena corta y en presencia de microorganismos específicos [5].

En el estudio realizado por Carmona *et al.* [79] se removió 8.30 % en el puerto de Sisal y 27.10 % para el sedimento de Dzilam bravo [79]; Hong *et al.* [112] removió 21.9 % en una CCMS con un periodo de evaluación de 110 días teniendo un porcentaje de MO inicial de 10.4 % y terminando con 8.12 %, demostrando que las CCMS son un sistema de bioremediación, disminuyendo contenido de MO, e incrementando el potencial redox, obteniendo en este estudio un porcentaje de remoción cercano a lo reportado en la literatura en todos los sitios de muestreo, siendo un sistema de bioremediación [112].

3.4.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La prueba de Demanda Química de Oxígeno (DQO), es una forma de medir la concentración de la MO en los residuos domésticos e industriales. Esta prueba permite determinar, en un residuo, la cantidad de oxígeno que se requiere para la oxidación de la MO a dióxido de carbono y agua [113].

Las pruebas en la CCMS 1 mostraron concentraciones de 870 mg/L para la CCMS1 y 1960 mg/L para CCMS 3, mientras que los valores en CCMS 2 y CCM4, incrementaron significativamente, alcanzando concentraciones de 10830 mg/L en CCMS4 y de 12500 mg/L en CCMS2. Por su parte, las concentraciones de MO presentes en las CCMS controles fue de 760 mg/L en agua de mar del Puerto de Abrigo de Yucalpetén en temporada de lluvias, nortes y estéril, respectivamente y de 9600 mg/L en la CCMS 6,

correspondiente al agua de la ciénaga de Puerto Progreso tomadas durante la temporada de lluvias, Nortes y muestra estéril, respectivamente. En el estudio realizado por Larrosa-Guerrero *et al.* [114] al inicio de su prueba, reportaron resultados de DQO en agua residual doméstica de 1200 mg/L, cercano al reportado en este estudio en las CCMS 1 y 3 con agua marina, lo cual sugiere que el contenido de MO en el sistema es cercano al del agua residual [114]. En el trabajo de Jiang *et al.* [111] ellos obtuvieron un contenido total de DQO de 12300 mg/L de muestras de lodo colectado de una planta de tratamiento de aguas residuales, reportando valores cercanos a las CCMS 2 y 4 con agua de la Ciénaga de Puerto Progreso, evidenciando el deterioro ambiental, lo cual es benéfico para este tipo de dispositivos como las CCMS debido a que los microorganismos tienen sustrato disponible sin necesidad de adicionarles alimento [111].

En el estudio realizado por Jang *et al.* [115] demostraron que la producción de corriente y la eficiencia en la remoción de la DQO disminuye con el incremento de la resistencia, alimentando las celdas con agua residual sintética, atribuyendo el aumento en la oxidación del combustible a los electrones disponibles en el ánodo, los cuales pasan con mayor facilidad a una resistencia baja; por lo que en este estudio se puede observar como a través del tiempo se va disminuyendo el contenido de MO a la par de la resistencia, teniendo una remoción a los dos meses de instalada la CCMS 1 de 23 %, 74.56 % en la CCMS 2, 65.30 % en la CCMS 3 y 73.22 %, removiendo gran parte de la MO disponible y disminuyendo esta remoción después de obtener el máximo de corriente y el mínimo de resistencia en las CCMS's, concluyendo que después de esta máxima remoción de MO la resistencia aumento y la eficiencia de remoción disminuyó como ocurre en el estudio del autor antes mencionado [48, 115].

En el trabajo realizado por Carmona *et al.* [79] en los puertos de Celestún, Progreso, Sisal, Dzilam Bravo y Telchac, se obtuvo una remoción de MO en el agua desde 32.9 % hasta 68.2 % durante 17 días de evaluación [79]. La remoción del contenido de MO presente en el agua del Puerto de Abrigo de Yucalpetén y la Ciénaga de Puerto Progreso, después de 110 días de operación fue de 49.43 % en la CCMS 1, 77.04% para CCMS 2, 51.53% en la CCMS 3 y 71.74% para CCMS 4, observándose una DQO cercana a lo obtenida en el máximo de corriente, corroborando lo mencionado por Jang *et al.* [115]; concluyendo que este es un sistema de tratamiento, el cual purifica el agua de los sitios obteniendo energía y otorgando una mejor calidad de vida.

3.4.3 Determinación de Ácidos húmicos (AH) y Fúlvicos (AF) relación E_4/E_6

La relación de las densidades ópticas o absorbancias (relación E_4/E_6) de las soluciones diluidas de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF); consiste en la relación de las absorbancias a 465 y 665 nm de una solución de AH y AF; valores bajos de esta relación significan un alto grado de aromaticidad, mientras que valores altos indican un mayor contenido de cadenas alifáticas [85].

Kononova *et al.* [116] describen el valor inversamente proporcional al grado de condensación de la red aromática carbonada de las sustancias húmicas; una baja relación E_4/E_6 indica un alto grado de condensación de estructuras aromáticas, mientras que una alta relación refleja un bajo grado de condensación aromática e infiere en la presencia de proporciones relativamente grandes de estructuras alifáticas [117]. En el estudio realizado por el autor se indica que los ácidos húmicos tienen valores comprendidos entre 3 y 5.5, mientras que para los ácidos fúlvicos el intervalo se encuentra entre 6 y 8.5 [85]. Así mismo, así mismo, la composición química y estructura de la MO puede variar dependiendo del origen y la edad de los materiales presentes en ella [40].

Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 3.3, indicando que al inicio, los ácidos húmicos fueron 2.40, 2.04, 2.53 y 4.08 en las CCMS 1, 2, 3 y 4 respectivamente, concluyendo que los sedimentos contienen compuestos aromáticos debido a que poseen una baja relación E_4/E_6 ; cercanos al valor obtenido por Zambrano de 3.59 en la cachaza de residuo agroindustrial, con un peso molecular más alto debido a que son compuestos aromáticos los que están presentes lo cual implica un alto grado de humificación [85].

Los ácidos fúlvicos obtenidos en el presente estudio, presentaron valores de la relación E_4/E_6 de 4.57, 2.5, 0.56 y 1.57 en la CCMS 1, 2, 3 y 4, respectivamente, los cuales son valores mayores a los ácidos fúlvicos reportados en la literatura, esto debido a que los AF tienen menor tamaño, menor peso molecular, menor contenido de C y mayor contenido de oxígeno que los AH; además los AH tienen mayor grado de polimerización y de condensación de compuestos aromáticos [118]. En general, una relación E_4/E_6 más alta implica un suelo más joven y con mayor humificación de MO sedimentaria (MOS), siendo el sedimento estudiado de mayor tiempo de formación con una relación menor debido a

que la Ciénaga y el Puerto de Abrigo de Yucalpetén según los estudios reportados poseen, rocas de la época del plioceno [119].

Piccolo *et al.* [120] obtuvieron relaciones para ácidos fúlvicos E_4/E_6 comprendidas entre 3 y 6.3; mientras Jaramillo *et al.* [118] valores mayores a 10, esta variación depende del sitio de muestreo ambos con sedimento o suelo de una composta, por lo cual tienen un suelo más joven y una composición de los sedimentos de menor proporción E_4/E_6 debido a que son suelos de mayor tiempo de formación[118].

Como se puede observar en la tabla 3.3, las muestras de CCMS 1 se mantuvieron con valores en los AH, aumentando ligeramente a los 90 días de evaluación, debido a que durante el consumo de sustrato van incrementando los AH, representando la humificación y maduración del suelo según lo sugerido por Aparna *et al.* [121]; así mismo, los AF fueron aumentando después de 30 días de evaluación, debido a que los microorganismos consumieron la MO fácil de biodegradar antes de empezar a consumir los AF [122]. Posterior a 90 días de evaluación los AF no fueron detectados, sugiriendo que la alta proporción de E_4/E_6 refleja un bajo grado de aromaticidad y un elevado contenido de estructuras alifáticas, ocurriendo el mismo comportamiento después de 110 días de operación [117].

En la CCMS 2, se ve un aumento de AH a los 30 días de evaluación debido al consumo de MO fácil de biodegradar, observándose este mismo comportamiento en la CCMS 3, disminuyendo a los 90 y 110 días de evaluación debido a la formación de un suelo más humificado en la misma [6], en la CCMS 3 a los 90 días de evaluación aumentan los AH por causa de la degradación de la MO, formando parte de las sustancias húmicas las cuales tardan en formarse acelerando este proceso en las celdas[122], disminuyendo estos AH a los 110 días de evaluación, esto debido a que se está formando un suelo más humificado como se sugiere en el estudio de Hong *et al.* [6].

Los AF en la CCMS 2 aumentaron a los 60 días de evaluación, sugiriendo que este comportamiento es debido a la formación de moléculas más grandes y a que se consumió la MO más fácil de degradar, consolidándose a los 110 días de evaluación una disminución en los AF sugiriendo un suelo humificado. En la CCMS 3 los AF aumentan continuamente después de 60 días de evaluación, sin detectarse a los 90 días de evaluación, ocurriendo el mismo comportamiento que la CCMS 2 obteniendo un suelo humificado [6, 116].

Los AH de la CCMS 4 y los AF de la CCMS 3 no se detectaron después de 30 días de evaluación (máximo de densidad de potencia), debido a que se fueron formando moléculas más grandes a través del tiempo por el consumo rápido de los compuestos fáciles de degradar por el microorganismo [116]. Posterior a este aumento, se fue disminuyendo la proporción formando un suelo más humificado, ocurriendo en los AF el mismo comportamiento que en las CCMS 2 y 3.

Tabla 3. 3. Variación de AH y AF obtenidos a 0, 30, 60, 90 y 120 días.

CONTROL	AH CCMS 1	AH CCMS 2	AH CCMS 3	AH CCMS 4	AF CCMS 1	AF CCMS 2	AF CCMS 3	AF CCMS 4
SUVA	0.02	0.01	0.4	0.1	0.005	0.006	0.01	0.007
E4/E6	2.4	2.04	2.53	4.08	4.57	2.5	0.56	1.57
COT	61	43	17	36	199	290	152	233
30 días	AH CCMS 1	AH CCMS 2	AH CCMS 3	AH CCMS 4	AF CCMS 1	AF CCMS 2	AF CCMS 3	AF CCMS 4
SUVA	0.08	0.08	0.008	0.11	0.01	0.005	0.01	0.008
E4/E6	2.43	4.22	3.04	N/D	7	2.5	5.5	7
COT	22	27	93	28	221	296	189	200
60 días	AH CCMS 1	AH CCMS 2	AH CCMS 3	AH CCMS 4	AF CCMS 1	AF CCMS 2	AF CCMS 3	AF CCMS 4
SUVA	0.08	0.007	0.05	0.002	0.01	0.008	0.01	0.007
E4/E6	2.43	5.3	2.84	N/D	7	N/D	9.5	N/D
COT	22	99	21	180	221	221	158	230
90 días	AH CCMS 1	AH CCMS 2	AH CCMS 3	AH CCMS 4	AF CCMS 1	AF CCMS 2	AF CCMS 3	AF CCMS 4
SUVA	0.01	0.004	0.002	0.0007	0.01	0.006	0.01	0.002
E4/E6	2.66	3.87	3.85	8.98	N/D	N/D	N/D	N/D
COT	65	123	147	515	144	319	146	688
120 días	AH CCMS 1	AH CCMS 2	AH CCMS 3	AH CCMS 4	AF CCMS 1	AF CCMS 2	AF CCMS 3	AF CCMS 4
SUVA	0.009	0.004	0.02	0.008	0.01	0.006	0.007	0.007
E4/E6	6.71	2.84	2.47	3.26	N/D	5.66	4.5	5.8
COT	80	129	52	95	140	278	281	213

SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance por sus siglas en inglés), E₄/E₆ (relación uv-visible para suelo), COT (Carbón Orgánico Total)

3.4.4 Contenido de Carbón orgánico total (COT)

Las pruebas de COT se realizaron a los AH y AF obtenidos a través del tiempo durante 110 días de evaluación; en las CCMS 1, 2 y 4 el COT disminuyó lentamente en los primeros 30 días de operación, este comportamiento es atribuido a la liberación de electrones provenientes de compuestos inorgánicos [6]. En la CCMS 3 se consumió rápidamente y se formaron compuestos más complejos, observándose un aumento del contenido de sustancias húmicas; posterior a los 60 días de evaluación en la CCMS 1, 2 y 3 se disminuyó el sustrato, y en la CCMS 4 se formaron los compuestos complejos debido a la primera degradación aumentándose de esta forma los compuestos carbonados.

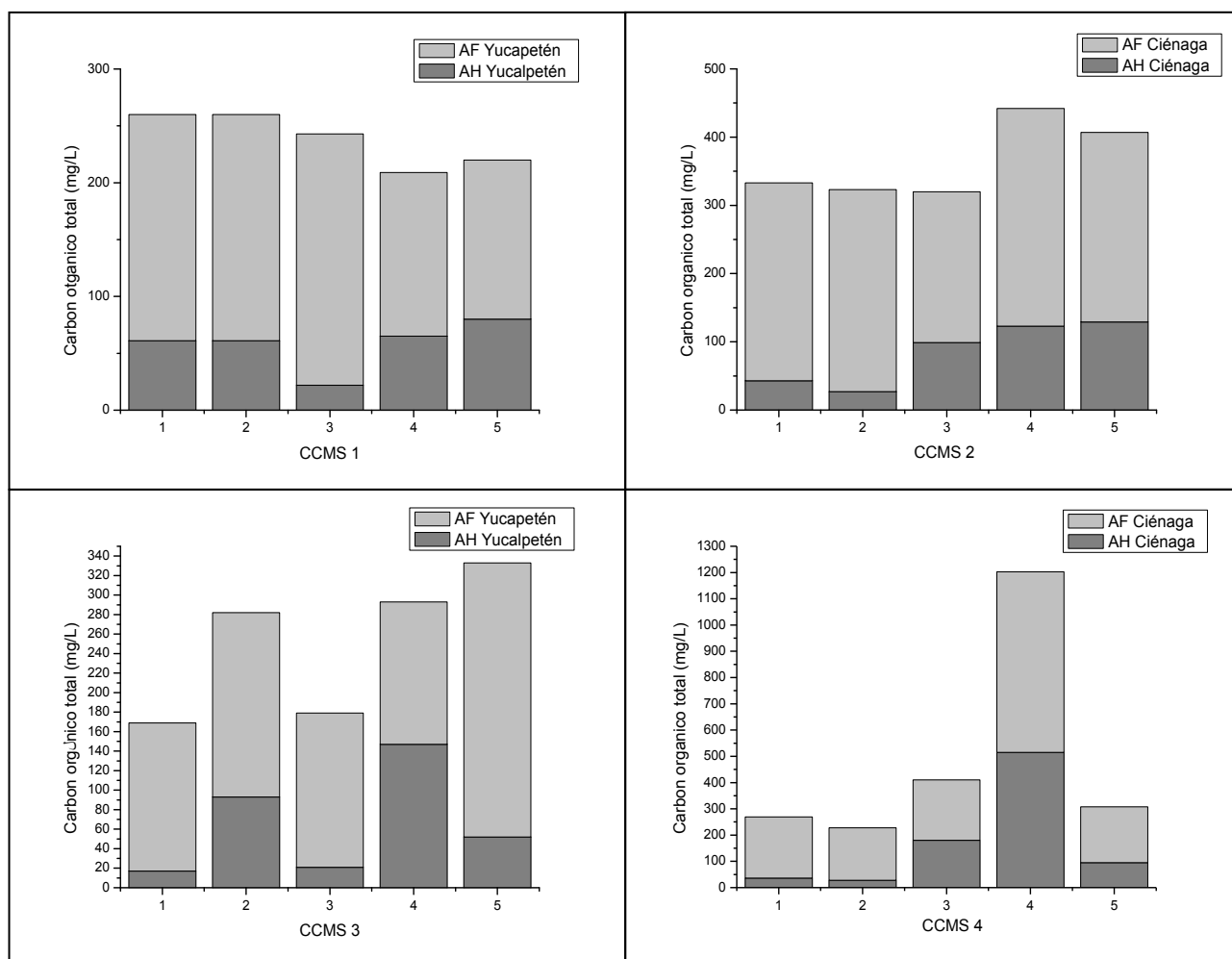


Figura 3. 16. Cambios en el contenido de carbón orgánico a través del tiempo,(1) control, (2)después de 30 días, (3) después de 60 días y (4) después de 90 días de evaluación observando en (A) el comportamiento de la CCMS 1, (B) a la CCMS 2, (C) a la CCMS 3 y (D) a la CCMS 4.

A los 90 y 110 días de operación, el contenido de AH y AF aumentaron en las CCMS 1, 2 y 3; debido a la formación de compuestos de mayor peso molecular relacionados con la degradación de MO anterior formando compuestos más complejos, enriqueciendo de esta forma el suelo humificándolo, observándose este comportamiento en la figura 3.16 [121].

En la CCMS 4 ocurre una disminución de los ácidos húmicos, sugiriendo un menor enriquecimiento del suelo o sedimento a los 30 días de evaluación, por lo que se incentiva el consumo por parte de los microorganismos a los compuestos más simples y de cadena corta; obteniendo de esta forma los compuestos de mayor peso molecular a los 60 días de evaluación y rápidamente a los 90 días; a los 110 días de evaluación los microorganismos consumen los compuestos de las sustancias húmicas disminuyendo éstas y proporcionando un suelo más humificado [6]. En general se obtiene un suelo más humificado en las celdas con sedimento procedente de la Ciénaga de Puerto Progreso concluyendo que este sitio es óptimo para la instalación de las CCMS en temporadas de lluvias y nortes, mientras que en las celdas con sedimento del Puerto de Abrigo de Yucalpetén un suelo menos humificado y con un contenido ligeramente menor de sustancias húmicas en ambas temporadas es obtenido siendo menos favorecedoras para la instalación de las CCMS.

3.4.5 Análisis de absorbancia ultravioleta específica (SUVA) de AH y AF

En las CCMS 1, 2 y 3 los AF aumentan el índice SUVA indicando un incremento en el grado de humificación, siendo de esta forma un sedimento más aromático y condensado debido a la oxidación anaerobia de la MO [6]. La CCMS 4, se comporta de manera similar a las celdas anteriormente mencionadas, disminuyendo a los 90 días de evaluación, aumentando la proporción de los AF pero disminuyendo después de los 110 días de evaluación como se observa en la CCMS 1 aumentando el contenido de compuestos alifáticos.

Al comparar este comportamiento con lo ya reportado previamente, encontramos que Janhom *et al.* [86] sugieren que este fenómeno ocurre debido a una deficiente remoción

de MO, siendo disminuido de esta forma el valor SUVA, concluyendo que en estas dos celdas (CCMS 1 y CCMS 4) después de 110 días de evaluación no poseen una remoción óptima de MO [86].

El valor de SUVA con respecto a los AH de las CCMS 1, 3 y 4 se comportan de forma similar al estudio realizado por Hong *et al.* [6], en donde se evalúa el comportamiento de una celda durante 110 días de evaluación, aumentando al inicio el valor de SUVA y posterior a ello una disminución del mismo indicando la presencia de compuestos de cadena lineal (Alifáticos), observando una deficiencia en la remoción de MO similar al comportamiento en los AF de las celdas anteriormente mencionadas [6]. El comportamiento de los AH en la CCMS 2 fue óptimo en la remoción de MO coincidiendo con lo reportado por Hong *et al.* [6], obteniendo un sedimento humificado, siendo esta celda la de mejor rendimiento, por lo que se concluye que la Ciénaga de Puerto Progreso en temporada de lluvias obtiene una buena remoción de MO siendo este un sistema de bioremediación y dando la mayor densidad de corriente y potencia entre los sitios y temporadas evaluadas.

3.4.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En las sustancias Húmicas (ácidos húmico y fúlvicos), se encuentran compuestos específicos que pueden ser identificados en los espectros de FTIR, encontrándose en las longitudes de onda de 2900 cm^{-1} las vibraciones de moléculas alifáticos como C-H, en la longitud de onda de 1200 cm^{-1} se presentan los grupos carboxílicos y fenólicos. Las bandas entre los 1725 and 1600 cm^{-1} dependiendo de la intensidad del pico sugieren la presencia de sustancias húmicas de alto peso molecular (compuestos aromáticos), indicándonos la presencia de estas longitudes de onda si el suelo está o no humificado [6].

Ácidos Húmicos

Los espectros FTIR de los sedimentos evaluados durante 110 días se puede observar en las figuras 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20 correspondientes a los ácidos húmicos. En los picos de la banda entre 3700 a 3500 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de las bandas de O-H y N-H [87] encontrándose estos picos característicos debido a que los sedimentos son ricos en nitrógeno.

Los espectros de los AH se identificaron en los picos cercanos a la frecuencia de 2900 cm^{-1} describiendo una estrecha vibración de bandas alifáticas C-H en grupos CH_3 y CH_2 para el sedimento [6], siendo ligeramente más pronunciado en la CCMS 1 después de 30 días de evaluación, respecto al control (sedimento inicial), identificando de esta forma que la MO se encuentra en un proceso de humificación como en el estudio de Senesi y Loffredo *et al.* [123]. En la CCMS 2 y CCMS 3 la señal del control fue ligeramente mayor que el espectro después de 110 días de evaluación, indicando que hay una lenta conversión de humificación de la MO. En la CCMS 4, se observó que en los primeros 30 días hubo un proceso de humificación, el cual decreció a partir de este momento indicando baja disponibilidad de fuente de carbono [6].

Los picos de las absorbancias cerca de las bandas 1725 y 1600 cm^{-1} son más elevados en las CCMS 1 y 4 después de 110 días de evaluación, sugiriendo que la MO es de mayor peso molecular, así mismo, estos picos en la CCMS 2 y 3 disminuyeron después de 110 días. El incremento en los picos de 1650 y 1600 cm^{-1} es atribuido a un incremento en el grado de aromatización, resultado de la alteración de la MO por microorganismos a altas condiciones de reducción [6].

Las bandas cercanas a los 1200 cm^{-1} son asignadas a los grupos fenólicos y carboxílicos, sugiriendo en el estudio realizado por Lu *et al.* [124] y Kalvin *et al.* [125] que son probablemente responsables de la oxidación de los microorganismos en la MO obteniendo en la CCMS 2, 3 y 4 la presencia de estos picos con menor intensidad [6]. Las bandas de diferentes intensidades cercanas a 1074 y 600 cm^{-1} son asignadas al estiramiento de polisacáridos o a uniones de componentes polisacáridos o impurezas de silicatos Si-O y a las vibraciones asociadas a compuestos minerales desconocidos, observándose en todas las celdas una disminución de estas bandas a través del tiempo de evaluación [40].

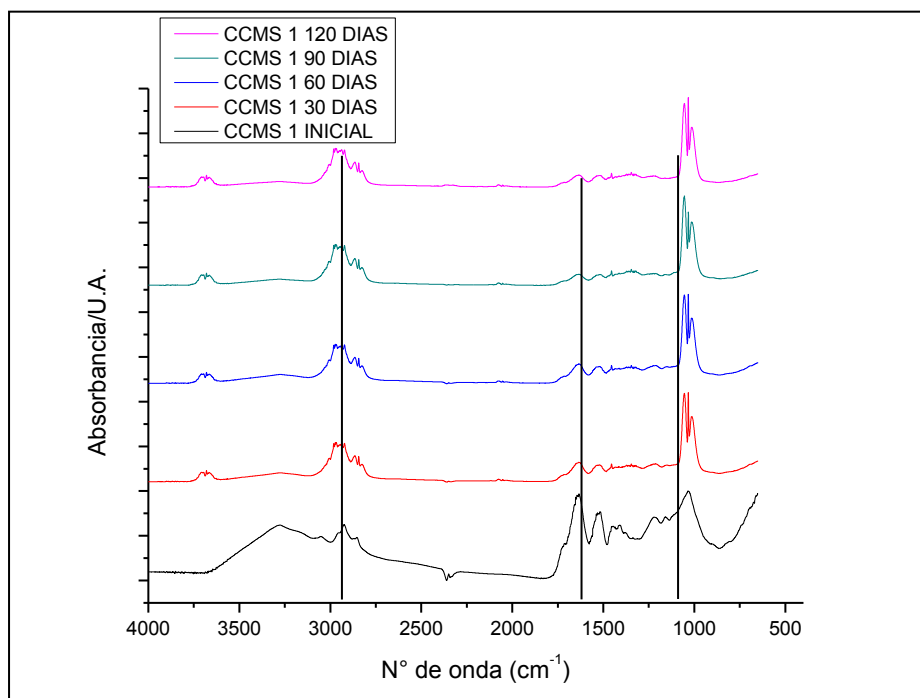


Figura 3. 17. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 1.

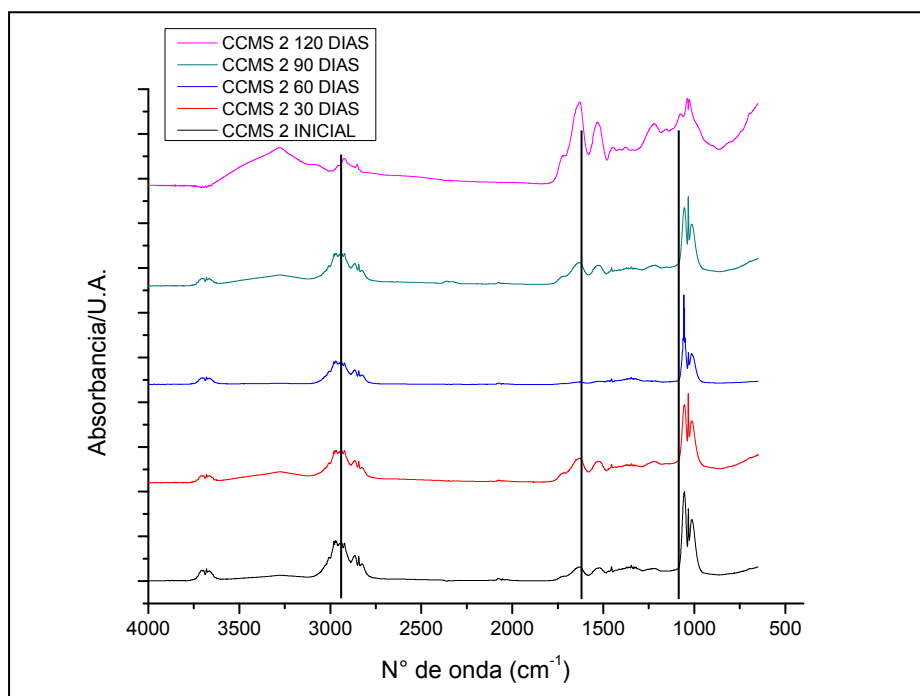


Figura 3. 18. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 2.

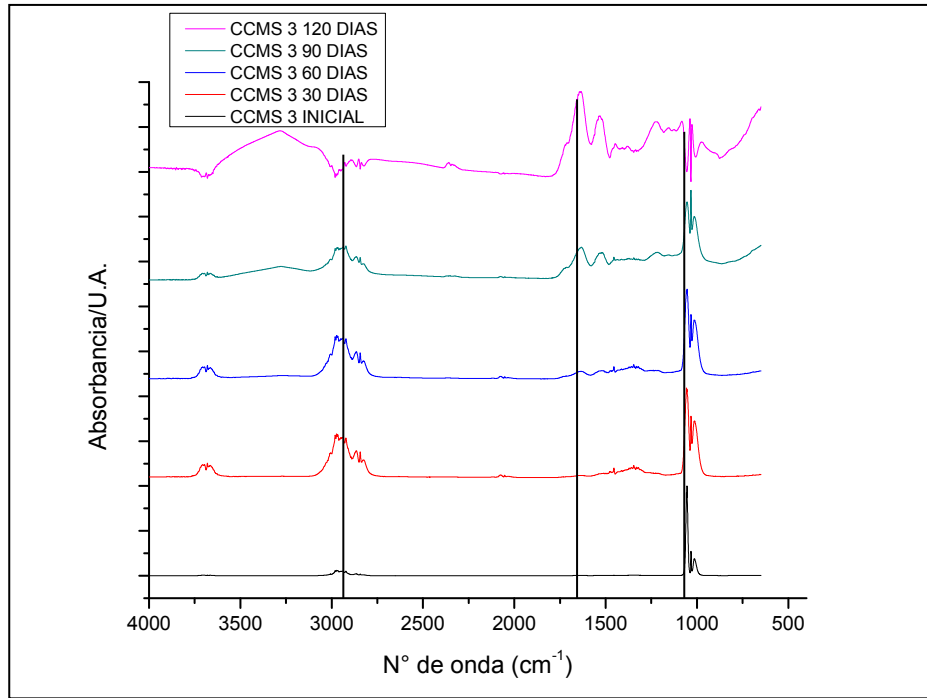


Figura 3. 19. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 3.

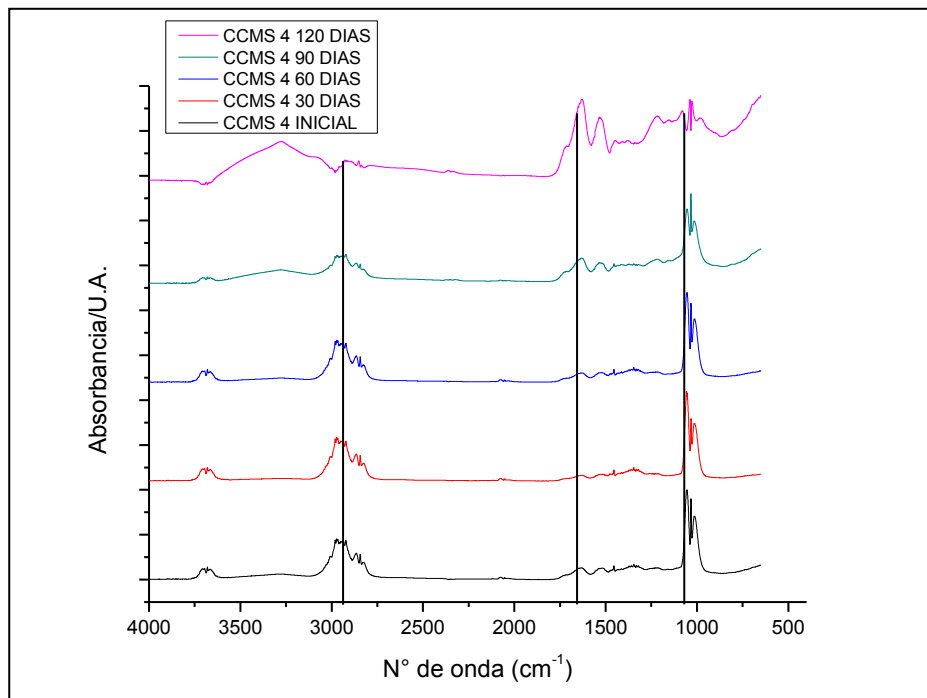


Figura 3. 20. Espectro FTIR para las muestras de ácido Húmico en el sedimento en CCMS 4.

Ácidos Fúlvicos

El espectro de absorción de los ácidos fúlvicos se observaron entre los picos 3700 a 3500 cm^{-1} (vibraciones bandas de O-H y N-H) [87]; representados en las figuras 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24 correspondientes a las CCMS 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Los picos de absorbancia entre 3670-3300 cm^{-1} , identifican la presencia de grupos carboxilos y aminos, los cuales están relacionados a la presencia del agua [111]. Algunos estudios sugieren que la banda de 3400–3200 cm^{-1} presenta las vibraciones correspondientes a los alcoholes y fenoles O-H en asociación polimérica; así mismo, se identificaron bandas asociadas a la presencia de aminos secundarias entre 3500 y 3310 cm^{-1} como consecuencia de la vibración del enlace N-H [111].

Al inicio de la instalación de las CCMS el pico de absorción de 2930 cm^{-1} se encuentra en menor proporción y después de 30 días de evaluación aumenta la intensidad, indicando que el sistema está formando compuestos alifáticos (C-H) observando en la CCMS 1 y 2 que un aumento a través del tiempo, y en la CCMS 3 y 4 disminuyen después de un período de evaluación de 110 días indicando una lenta formación de los compuestos alifáticos [87].

Los picos de 2920- 2880 cm^{-1} posiblemente existen debido al estiramiento asimétrico de CH_2 y simétrico de los grupos CH_3 . La presencia de picos entre 1700 y 1600 cm^{-1} se debe a vibraciones de los enlaces C=O y OH de grupos carboxilos o ésteres de arilo, así como de amidas primarias. Específicamente el pico encontrado en la banda 1650 cm^{-1} representa a las estructuras aromáticas siendo este pico mayor al inicio disminuyendo a través del tiempo, observando este comportamiento en la CCMS 2 , 3 y 4, obteniendo una disminución de los compuestos aromáticos debido a que los ácidos fúlvicos están mayormente compuestos por estructuras alifáticas; el comportamiento en la CCMS 1 fue opuesto debido a que al inicio se presentó menor intensidad y al final mayor, esto indicando que el suelo está siendo humificado en la CCMS 1 [87].

Los grupos carboxilo y alcoholes se presentan en la absorbancia de 1400 cm^{-1} ; las intensidades de los carbohidratos y proteínas se encuentran en las frecuencias de 1250-1000 cm^{-1} [70]. La señal que se encuentra en 1123 cm^{-1} es característica de anillos aromáticos con sustituciones orto y para, con estiramiento C-O-C, observando que este pico va aumentando a través del tiempo comportándose de este modo en todas las CCMS, formando un suelo humificado [85].

Las bandas de diferentes intensidades cercanas a 1074 y 600 cm^{-1} son asignadas al estiramiento de polisacáridos o a uniones de componentes polisacáridos o impurezas de silicatos Si-O y las vibraciones asociadas a compuestos minerales desconocidos, respectivamente [40].

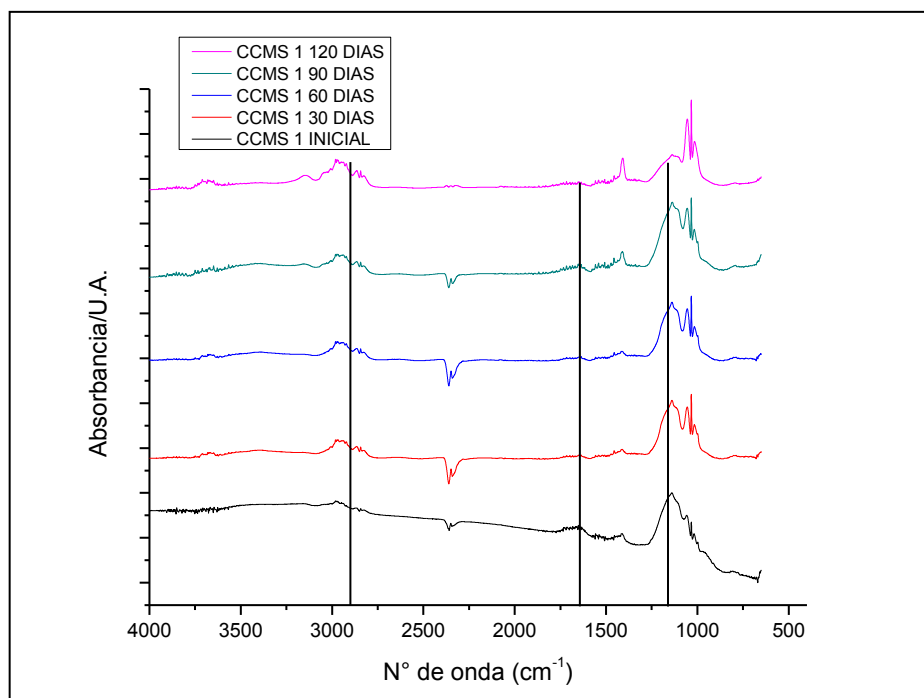


Figura 3. 21. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 1.

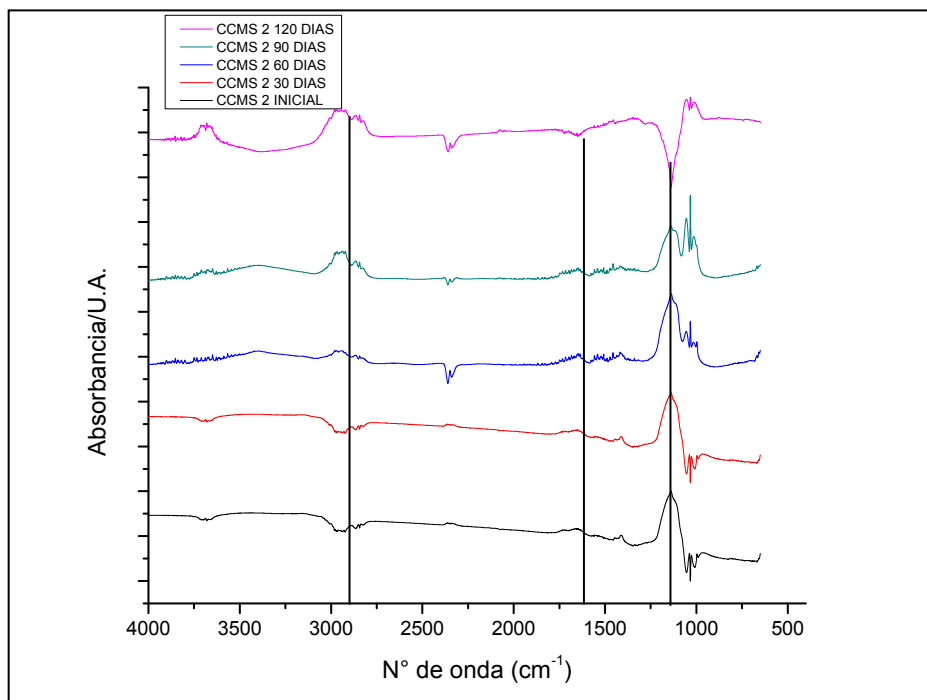


Figura 3. 22. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 2.

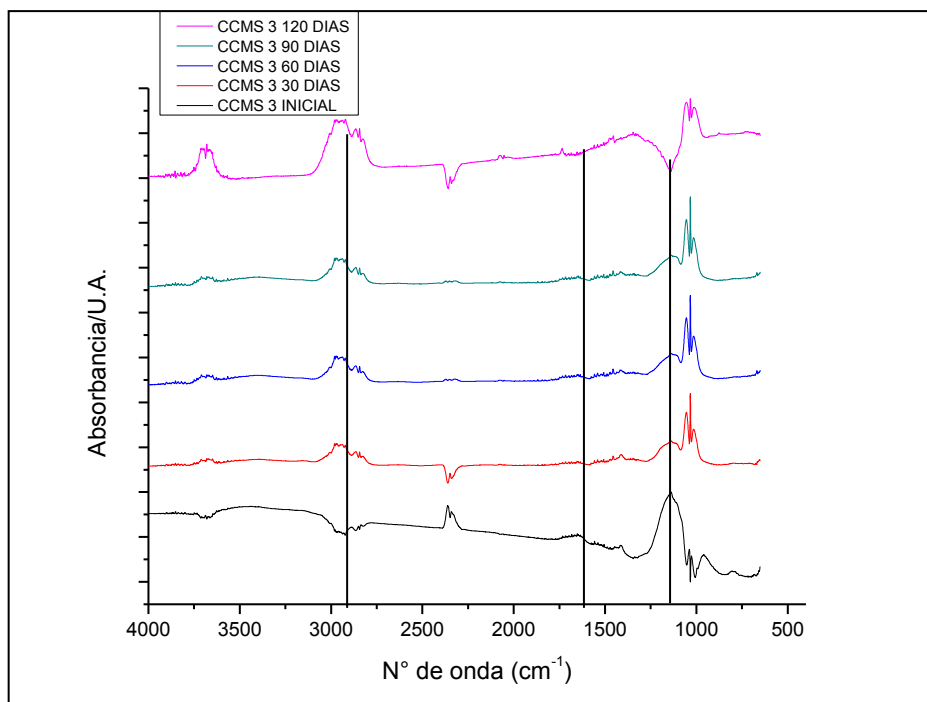


Figura 3. 23. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 3.

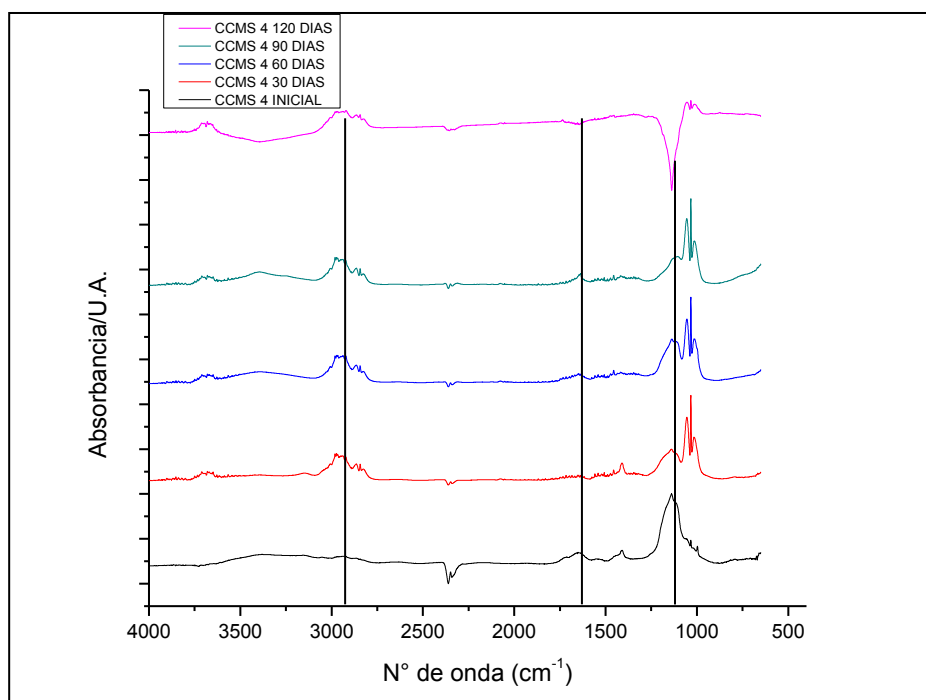


Figura 3. 24. Espectro FTIR para las muestras de ácido Fúlvico en el sedimento en CCMS 4.

CONCLUSIONES

Se logró remover el contenido de MO en los sedimentos de la Ciénaga de Puerto Progreso y Puerto de Abrigo de Yucalpetén de entre un 18-2% en general, concluyendo que la instalación de CCMS podrían ofrecer una mejora calidad ambiental debido a la disminución de contaminantes antropogénicos, reduciendo el riesgo de enfermedades, contribuyendo a un mejor desarrollo urbano y finalmente proporcionando energía renovable a las comunidades cercanas a estos puntos de interés en este estudio.

La extracción de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF), están directamente relacionado con compuestos aromáticos lo cual implica la humificación y por consiguiente enriquecimiento del sedimento.

La obtención de densidad de potencia de 69 mW/m^2 fue cercana a lo reportado en la literatura de 100 mW/m^2 , quienes utilizan electrodos con catalizador químico. Observando un mejor rendimiento en las celdas evaluadas en este trabajo obteniendo este resultado debido al contenido de MO elevado en el sedimento y agua utilizados.

Esta obtención de corriente y potencia fue de mayor alcance en la Ciénaga de Puerto Progreso que en el Puerto de Abrigo de Yucalpetén concluyendo que a mayor contenido de MO (23 % en la Ciénaga de puerto Progreso) mayor energía puede ser obtenida coincidiendo con lo reportado en la literatura.

PERSPECTIVAS

- Se recomienda optimizar el funcionamiento de las CCMS modificando el material de los electrodos sugiriendo tela de grafito, así como el diseño con respecto a la cercanía de los electrodos y a la profundidad del ánodo en el sedimento para mejorar el rendimiento de la misma.
- Evaluar la distancia óptima entre los electrodos para mejorar la obtención de densidad de potencia y corriente.
- Evaluar los sedimentos en las tres diferentes temporadas presentes (secas, lluvias y nortes) para establecer por todo el año en el Puerto las CCMS e instalación de las mismas a escala real.
- Identificar el radio de actividad electroquímica en el sedimento, lo que facilitará predecir la distancia a la cual debe ser trasladado nuevamente el ánodo respecto a su posición original.
- Estudiar la influencia del área del cátodo en la fase acuosa que estará directamente relacionado con el coeficiente de transferencia de oxígeno de este tipo de sistemas.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Terradas; T. Franquesa ; P. Margarita; L. Chaparro, *Ecología urbana, Investigación y ciencia* 52-60, 2011
2. M. Rahimnejad; A. A. Ghoreyshi; G. D. Najafpour; H. Younesi; M. Shakeri, A novel microbial fuel cell stack for continuous production of clean energy, *INT J HYDROGEN ENERG* 37, 5992-6000, 2012
3. D. Zizumbo Villareal, *El deterioro del sistema ecológico, ciénega de Progreso*, Secretaría de ecología, Gobierno del Estado de Yucatán, Mérida, Yucatán, 1989,
4. S. d. d. u. y. m. a. (SEDUMA), Programa de desarrollo urbano del municipio de Progreso 2007
5. H. J. Jeon; K. W. Seo; S. H. Lee; Y. H. Yang; R. S. Kumaran; S. Kim; Y. S. Choi; H. J. Kim, Production of algal biomass (*Chlorella vulgaris*) using sediment microbial fuel cells, *BIORESOURCE TECHNOL* 2012
6. S. W. Hong; H. S. Kim; T. H. Chung, Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells, *ENVIRON POLLUT* 158, 185-191, 2010
7. J. An; S. J. Lee; H. Yong Ng; I. Seop Chang, Determination of effects of turbulence flow in a cathode environment on electricity generation using a tidal mud-based cylindrical-type sediment, *J ENVIRON MANAG* 91, 2478-2482, 2010
8. T. S. Song; H. L. Jiang, Effects of sediment on the performance of sediment microbial fuel cell, *BIORESOURCE TECHNOL* 102, 10465-10470, 2011
9. T. S. Song; Z. S. Yan; Z. W. Zhao, Construction and operation of freshwater sediment microbial fuel cell for electricity generation, *Bioprocess Biosyst Eng* 34, 621-627, 2011
10. B. E. Logan; B. Hamelers; R. Rozendal; U. Schroder; J. Keller; S. Freguia; P. Aelterman; W. Verstraete; K. Rabaey, Microbial fuel cells: Methodology and Technology, *Environ Sci. Technol* 40, 5181-5192, 2006
11. C. E. Reimers; L. M. Tender; S. Ferting; W. Wang, Harvesting energy pro the marine sediment-water interface, *Environ Sci. Technol* 35, 192-195, 2001
12. C. REIMERS; L. TENDER; STEPHANIEFERTIG; WEIWANG, Harvesting Energy from the Marine Sediment-Water Interface, *Environ Sci. Technol* 35, 192-195, 2001
13. W. H. Seok; S. K. Hank; H. C. Tai Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells, *Environmental Pollution* 158, 185-191, 2010
14. J. C. M. Scholten; A. J. M. Stams, The effect of sulfate and nitrate on methane formation in freshwater sediment *ANTON LEEUW* 68, 304-315, 1995
15. K. Rabaey; L. Angenent; U. Schröder; J. Keller, *Bioelectrochemical Systems: From extracellular electron transfer to biotechnological application*, IWA Publishing, London, 2010,
16. F. Zhao; J. R. Varcoe; R. C. T. Slade, Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective, *CHEM SOC REV* 38, 1926-1939, 2009
17. H. P. Bennetto, Electricity generation by micro-organism *BIOTECHNOL EDUC* 163-168, 1990
18. B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*, WILEY-INTERSCIENCE, a John Wiley and Sons, Inc., Publication, Pennsylvania State University, 2008,
19. S. T. Oh; J. R. Kim; G. C. Premier; T. H. Lee; C. Kim; W. T. Sloan, Sustainable wastewater treatment: How might microbial fuel cells contribute, *BIOTECHNOL ADV* 28, 871-881, 2010
20. C. M. Drapcho; N. P. Nhuan; T. H. Walker, *Microbial fuel cell*, in *Biofuels Engineering Process Technology*, M. G. Hill, Editor. 2008: United States of American.

21. B. Wang; J. I. Han, A single chamber stackable microbial fuel cell with air cathode, *Biotechnol Lett* 31, 387-393, 2009
22. N. Kaku; N. Yonezawa; Y. Kodama; K. Watanabe, Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field, *BIOTECHNOL PRODUCD PROGR ENG* 79, 43-49, 2008
23. T. Shimoyama; K. Shoko; A. Yamazawa; Y. Ueno; B. E. Logan; K. Watanabe, Electricity generation from model organic wastewater in a cassette-electrode microbial fuel cell, *STUD ENVIRON SCI* 80, 325-330, 2008
24. 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
25. J. F. Heidelberg, Paulsen, I.T., Nelson, K.E., Gaidos, E.J., Nelson, W.C., Read, T.D., Elisen, J.A.,; R. Seshadri, Ward, N., Methe, B., Clayton, R.A., Meyer, T., Tsapin, A., Scott, J., Beanan, M.,; L. Brinkac, Daugherty, S., DeBoy, R.T., Dodson, R.J., Durkin, A.S., Haft, D.H., Kolonay,; M. J.F., R., Peterson, J.D., Ymayam, L.A., White, O., Wolf, A.M., Vamathevan, J.,; J. Weidman, Impraim, M., Lee, K., Berry, K., Lee, C., Mueller, J., HKhour, H., Gill, J.,; T. R. Utterback, McDonald, L.A., Feldblyum, T.V., Smith, H.O., Venter, J.C., Nealson, K.H.; C. M. and Fraser, *Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium Shewanella oneidensis*, 2002,
26. N. Ward, Beanan, M.J., Dodson, R.J., Madupu, R., Brinkac, L.M., Daugherty, S.C., DeBoy, R.T., Durkin, A.S., Gwinn, M., Kolonay, J.F., Sullivan, S.A., Haft, D.H., Selengut, J., Davidsen, T.M., Zafar, N., White, O., Tran, B., Romero, C., Forberger, H.A., Weidman, J., Khouri, H., Feldblyum, T.V., Utterback, T.R., Van Aken, S.E., Lovley, D.R. and Fraser, C.M., Genome of *Geobacter sulfurreducens*: Metal reduction in subsurface environments, *Science* 302, 167- 1969., 2003
27. B. E. Logan; J. M. Regan, Microbial challenges and *Environ Sci. Technol* 5172-5180, 2006
28. R. C. Clark, Bowden, E.F., Voltammetric peak broadening for cytochrome c/alkanethiolate monolayer structures: dispersion of formal potentials, *Langmuir* 13, 559-565., 1997
29. A. El Kasmi, Wallace, J.M., Bowden, E.F., Binet, S.M., Linderman, R.J., Controlling interfacial electron-transfer kinetics of cytochrome c with mixed self-assembled monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 225-226, 1998
30. M. Collinson, Bowden, E.F., Tarlov, M.J., Voltammetry of covalently immobilized cytochrome-c on self-assembled monolayer electrodes, *Langmuir* 8, 1247-1250, 1992
31. M. J. Tarlov, Bowden, E.F., Electron-transfer reaction of cytochrome-c adsorbed on carboxylic-acid terminated alkanethiol monolayer electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1847-1849, 1991
32. A. Avila, Gregory, B.W., Niki, K., Cotton, T.M., An electrochemical approach to investigate gated electron transfer using a physiological model system: cytochrome c immobilized on carboxylic acid-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on gold electrodes, *J. Phys. Chem.* 104, 2759-2766, 2000
33. D. A. Lowy; L. M. Tender; J. G. Zeikus; D. Park; D. R. Lovley, Harvesting energy from the marine sediment-water interface II kinetic activity of anode materials, *BIOSENS BIOELECTRON* 21, 2058-2063, 2006
34. M. T. Madigan; J. M. Martinko; J. Parker, *Brock.Biología de los Microorganismos*, Pearson, Prentice Hall, Southern Illinois University Carbonate,
35. M. C. Potter, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds., *Proc. Roy. SOC. London Ser. B* 84, 260-276, 1911

36. F. P. Miller; A. F. Vandome; J. McBrewter, *Microbial Fuel Cell*, Iphascript publishing 2009,
37. C. T. Chiou; D. E. Kile, Contaminant Sorption By Soil and Bed Sediment, *U.S. Department of interior, U.S. Geological Survey, Reston, VA.* 2000
38. J. M. Hodgson, *Descripción del suelo* in *Muestro y descripción de suelos*, S. A. Reverté, Editor. 1987: Barcelona p. 43-46.
39. M. I. Velasco; P. A. Campitelli; S. B. Ceppi; Havel, Analysis of humic acid from compost of urban wastes and soil by fluorescence spectroscopy, *Agriscientia* 21, 31-38, 2004
40. C. S. Mosquera; I. Bravo; E. W. Hansen, Comportamiento estructural de los ácidos húmicos obtenidos de un suelo andisol del departamento del cauca *REV COLOMB QUIM* 36, 31-41, 2007
41. M. H. B. Hayes; T. Y. Tseng; M. K. Wang, Chemistry of soil organic matter *J for Sci* 22, 215-226, 2007
42. M. D. Rodríguez Torres; J. Venegas González; M. V. Sngoa; J. L. Montañez Soto, Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de ácidos húmicos en diferentes compost y el efecto sobre el trigo, *REV MEX CIENC AGR* 1, 133-147, 2010
43. S. E. Manahan, *Introducción a la Química ambiental* S. A. Reverté, Editor. 2007: México D.F. p. 61-63.
44. J. N. Solis, *Fundamentos de Edafología* 1981, 117-120
45. S. V. M. M. Lenin Babu, Influence of graphite flake addition to sediment on electrogenesis in a sediment-type fuel cell, *Bioresource Technology* 110, 206-213, 2012
46. F. Zhang; L. Tian; Z. He, Powering a wireless temperature sensor using sediment microbial fuel cells with vertical arrangement of electrodes, *J POWER SOURCES* 196, 9568-9573, 2011
47. K. Scott; I. Cotlarciuc; I. Head; K. P. Katuri; D. Hall; J. B. Lakeman; D. Browning, Fuel cell power generation from marine sediments: Investigation of cathode materials, *J Chem Technol Biotechnol* 83, 1244-1254, 2008
48. 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
49. C. Donovan; A. Dewan; H. Deukhyoun; H. Beyenal, Batteryless, Wireless Sensor Powered by a Sediment Microbia Fuel Cell, *Environ.Sci.Technol* 42, 8591-8596, 2008
50. C. Dumas; A. Mollica; D. Féron; R. Basseguy; R. Basseguy; L. Etcheverry; A. Bergel, Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell, *Biosource Technology* 99, 8887-8894, 2008
51. T. S. Song; H. L. Jiang, Effects of sediment pretreatment on the performance of sediment microbial fuel cells, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 102, 10465-10470, 2011
52. C. Donovan; A. Dewan; P. Huan; D. Heo; H. Beyenal, Power management system for 2.5 W remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell, *J POWER SOURCES* 196, 1171-1177, 2011
53. Z. He; H. Shao; L. T. Angenent, Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode, *BIOSENS BIOELECTRON* 22, 3252-3255, 2007

54. L. M. Tender; C. E. Reimers; H. A. Stecher III; D. E. Holmes; D. R. Bond; D. A. Lowy; K. Pilobello; S. J. Fertig; D. R. Lovley, Harnessing microbially generated power on the seafloor, *NAT BIOTECHNOL* 20, 821-825, 2002
55. C. E. Reimers, Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N. and Whaling, P. , *Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep*, 2006, 123-136
56. N. Rickelynck; H. A. Stecher III; C. E. Reimers, Understanding the anodic mechanism of seafloor fuel cell: interactions geochemistry and microbial activity, *J BIOCHEM* 76, 113-139, 2005
57. M. Lenin Babu; S. Venkata Mohan, Influence of graphite flake addition to sediment on electrogenesis in a sediment-type fuel cell, *BIORESOURTE TECHNOL* 110, 206-213, 2012
58. J. An; B. Kim; J. Nam; H. Y. Ng; I. S. Chang, Comparison in performance of sediment microbial fuel cells according to depth of embedded anode, *BIORESOURTE TECHNOL* 127, 138-142, 2013
59. A. Estere Núñez, Bacterias productoras de electricidad, *Actualidad-SEM* 45, 34-39, 2008
60. D. L. Bond; D. E. Holmes; L. M. Tender; D. R. Lovley, Electrode-Reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments, *Science* 295, 483-485, 2002
61. G. Martins; L. Peixoto; D. C. Ribeiro; P. Parpot; A. G. Brito; R. Nogueira, Towards implementation of a benthic microbial fuel cell in lake Furnas (Azores): Phylogenetic affiliation and electrochemical activity of sediment bacteria, *Bioelectrochemistry* 78, 67-71, 2010
62. D. E. Holmes; D. R. Bond; D. R. Lovley, Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe(III) and graphite electrodes, *ENVIRON MICROBIOL* 70, 1234-1237, 2004
63. R. C. Burgos Castillo, Evaluación electroquímica de materiales anódicos y su aplicación en celdas de combustible microbianas *Tesis licenciatura. FIQ.UADY* 103, 2012
64. D. R. Lovley, Bug juice: harvesting electricity with microorganisms, *NAT REV MICROBIOL* 4, 497-508, 2006
65. T. S. Song; W. M. Tan; X. Y. Wu; C. C. Zhou, Effect of graphite felt and activated carbon fiber felt on performance of freshwater sediment microbial fuel cell, *J Chem Technol Biotechnol* 2012
66. C. Dumas; A. Mollica; D. Féron; R. Basséguy; L. Etcheverry; A. Bergel, Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials, *ELECTROCHIM ACTA* 53, 468-473, 2007
67. W. S. D. Wilcock; P. C. Kauffman, Development of a seawater battery for deep-water applications, *J POWER SOURCES* 66, 71-75, 1997
68. F. Zhang; S. Cheng; D. Pant; G. Van Bogaert; B. E. Logan, Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell, *ELECTROCHEM COMMUN* 11, 2177-2179, 2009
69. Q. Deng; X. Li; J. Zuo; A. Ling; B. E. Logan, Power generation using an activated carbon fiber felt cathode in an upflow microbial fuel cell, *J POWER SOURCES* 2009
70. D. Jiang; B. Li, Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes, *BIOCHEM ENG J* 47, 31-37, 2009

71. A. Bergel; D. Fe'ron; A. Mollica, Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm, *ELECTROCHEM COMMUN* 7, 900-904, 2005
72. D. Zizumbo Villareal, El deterioro del sistema ecológico, cienaga de progreso, *Secretaría de ecología* 66, 1989
73. S. d. d. u. y. m. ambiente, Estudio precio justificativo para el establecimiento del área natural protegida "reserva estatal ciénagas y manglares de la costa norte de Yucatán, *Comisión nacional de áreas protegidas* 115, 2009
74. E. Batllori-Sampedro; J. L. Febles-Patrón, Landscape Change in Yucatan's Northwest Coastal Wetlands (1948-1991), *RES HUM ECOLOGY* 6, 8-20, 1999
75. CONAGUA, Se prevé que en la temporada 2012 se formen 23 ciclones, *CONAGUA (Comisión Nacional del Agua)* 1-2, 2012
76. A. V. Botello; J. R. v. Osten; G. G. Bouchot; C. A. Hernández, *Golfo de México: Contaminación e impacto ambiental*, Universidad Autónoma de Campeche, 2005, 327
77. S. d. d. u. y. m. ambiente, Proyecto de desarrollo urbano del Municipio de Progreso, *SEDUMA* 1, 1-59, 2007
78. A. L. R. Barbosa, *Estudios del subsuelo superficial de Yucalpetén, Progreso, Yucatán*, in *Facultad de Ingeniería*. 1995, Universidad Autónoma de Yucatán: Mérida, Yucatán, México. p. 152.
79. A. R. Maciel Carmona, *Evaluación del desempeño de las celdas de combustible microbianas de sedimentos de cinco puntos de la zona costera de Yucatán*, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, Yucatán, 2011,
80. H. Company, *Procedures Manual. Hach DR/890 colorimeter. Handbook*, USA, USA, 1997-2005,
81. *Standard Methods for examination of water and wastewater*, American public health association, 2005,
82. M. A. Sánchez Monedero; A. Roig; J. Cerraga; M. P. Bernal; C. Paredes, Effects of HCl-HF purification treatment on chemical composition and structure of humic acids, *Eur.J.Soil Sci* 53, 375-381, 2002
83. J. L. Weishaar; G. R. Aiken; B. A. Bergamaschi; M. S. Fram; R. Funji; K. Mopper, Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environ Sci. Technol* 37, 4702-4708, 2003
84. Y. N. Chen; M. Senesi; M. Schnitzer, Information provided on humic substances by E4/E6 ratios *SOIL SCI SOC AM J* 41, 352-358, 1977
85. A. J. Zambrano; F. A. Contreras; J. E. Paolini; C. Rivero, Caracterización espectroscópica de enmiendas orgánicas, *Revista de investigación y difusión científica agropecuaria* 15, 67-85, 2011
86. T. Janhom; S. Wattanachira; P. Pavasant, Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis, *J ENVIRON MANAGE* 90, 1184-1190, 2009
87. G. Gigliotti; D. Businelli; P. L. Giusquiani, Composition change of soil humus after massive application of urban waste compost: a comparison between FT-IR spectroscopy and humification parameters *NUTR CYCL AGROECOSYS* 55, 23-28, 1999
88. D. R. Lovley, Microbial energizers: Fuel cell that keep on going, *Microbes* 1, 323-329, 2006
89. G. Antonopolou; K. Stamatelatu; S. Bebelis; G. Lyberatos, Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell, *BIOCHEM ENG J* 50, 10-15, 2010

90. Y. Huang; Z. He; J. Kan; A. K. Manohar; K. H. Neelson; F. Mansfeld, Electricity generation from a floating microbial fuel cell, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 114, 308-313, 2012
91. J. Bisquert; A. Compte, Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion, *J ELECTROANAL CHEM* 499, 112-120, 2001
92. J. B. P. Duarte, *Fabricación y Caracterización de Supercondensadores Basados en Poli(pirrol) y Poli(3-metiltofeno) Soportados Sobre Nanotubos de Carbón*, in *ENERGÍA RENOVABLE*. 2011, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.: Mérida, Yucatán, México. p. 93.
93. R. M. Atras; R. Bartha, *Ciclos biogeoquímicos: nitrógeno, fósforo, azufre, hierro y otros elementos*, in *Ecología Microbiana y Microbiología ambiental*, Pearson, Editor. 2008: España. p. 429.
94. Christian Pfeffer, et al., Filamentous bacteria transport electrons over centimetre distances, *Macmillan Publishers* 1-4, 2012
95. L. Zhuang; S. Zhou; Y. Li; Y. Yuan, Enhanced performance of air-cathode two-chamber microbial fuel cells with high-pH anode and low-pH cathode, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 101, 3514-3519, 2010
96. J. M. Morris; S. Jin, Enhanced biodegradation of hydrocarbon-contaminated sediments using microbial fuel cells, *J HAZARD MATER* 213-214, 474-477, 2012
97. F. ZHAO; F. HARNISCH; U. S. DER; F. SCHOLZ; P. BOGDANOFF; I. HERRMANN, Challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells, *Environ Sci. Technol* 40, 5193-5199, 2006
98. Y. Ahn; B. E. Logan, Saline catholytes as alternatives to phosphate buffers in microbial fuel cells, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 132, 436-439, 2013
99. Z. Chen; Y.-c. Huang; J.-h. Liang; F. Zhao; Y.-g. Zhu, A novel sediment microbial fuel cell with a biocathode in the rice rhizosphere, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 108, 55-59, 2012
100. C. Fuentes-Albarrán; A. Del Razo; K. Juárez; A. Alvarez-Gallegos, Influence of NaCl, Na₂SO₄ and O₂ on power generation from microbial fuel cells with non-catalyzed carbon electrodes and natural inocula, *SOL ENERGY* 86, 1099-1107, 2012
101. 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
102. A. Shantaram; H. Beyenal; R. Raajan; A. Veluchamy; Z. Lewandowski, Microbial fuel cells: A green technology for power generation *Environ Sci. Technol* 39, 5037-5042, 2005
103. O. G. Rodríguez, *Escalamiento de una celda de combustible microbiana para la generación de electricidad y tratamiento de agua residual doméstica en una casa habitación*, in *Unidad de Energía Renovable*. 2012, Centro de Investigación Científica de Yucatán: Mérida, Yucatán. p. 144.
104. J. R. Kim; G. C. Premier; F. R. Hawkes; R. M. Dinsdale; A. J. Guwy, Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode, *J POWER SOURCES* 187, 393-399, 2009
105. B. Min; F. W. Poulsen; A. Thygesen; I. Angelidaki, Electric power generation by a submersible microbial fuel cell equipped with a membrane electrode assembly, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 118, 412-417, 2012
106. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, Editor. 1999: New York. p. 143-248.

107. H. Wang; Z. Ren; J.-D. Park, Power electronic converters for microbial fuel cell energy extraction: Effects of inductance, duty ratio, and switching frequency, *J POWER SOURCES* 220, 89-94, 2012
108. D. E. P. Catalán, *Síntesis de polímeros electroconductores para la aplicación en dispositivos energéticos no-convencionales*, in *Materiales Poliméricos*. 2009, Centro de Investigación Científica de Yucatán: Mérida, Yucatán. p. 174.
109. Z. He; F. Mansfeld, Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies, *ENERG ENVIRON SCI* 2, 115-119, 2009
110. Y. Zhang; I. Angelidaki, Bioelectrode-based approach for enhancing nitrate and nitrite removal and electricity generation from eutrophic lakes, *WATER RES* 46, 6445-6453, 2012
111. J. Jiang; Q. Zhao; L. Wei; K. Wang; D.-J. Lee, Degradation and characteristic changes of organic matter in sewage sludge using microbial fuel cell with ultrasound pretreatment, *BIORESOURCE TECHNOL* 102, 272-277, 2011
112. 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, *B KOR CHEM SOC* 29, 2008
113. C. N. Sawyer; P. L. McCarty; G. F. Parkin, *Química para ingeniería ambiental*, McGrawHill, 2000,
114. A. Larrosa-Guerrero; K. Scott; I. M. Head; F. Mateo; A. Ginesta; C. Godinez, Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells, *Fuel* 89, 3985-3994, 2010
115. J. K. Jang; T. H. Pham; I. S. Chang; K. H. Kang; H. Moon; K. S. Cho; B. H. Kim, Construction and operation of a novel mediator and membrane-less microbial fuel cell., *PROCESS BIOCHEM* 39, 1007–1012., 2004
116. M. M. Kononova; Z. T. Nowakowsky; D. C. A. Newman, *Its nature, its role in soil formation and in soil fertility.*, in *Soil organic matter* n. e. P. Press, Editor. 1966: New York, USA.
117. M. Kononova, *Bioquímica del proceso de formación del humus* Barcelona, España, 1982, 63-109
118. D. F. J. Jaramillo, CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL HORIZONTE SUPERFICIAL DE UN ANDISOL HIDROMÓRFICO DEL ORIENTE ANTIOQUEÑO, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 35, 23-33, 2011
119. I. M. Bravo, L. & Potosí S., Fraccionamiento del fósforo y correlación con la materia orgánica en dos suelos del departamento del Cauca, *Suelos Ecuatoriales* 37, 147-154, 2007
120. A. Piccolo, Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment, *Soil Science* 146, 418-426, 1988
121. C. Aparna; P. Saritha; V. Himabindu; Y. Anjaneyulu, Techniques for the evaluation of maturity for composts of industrially contaminated lake sediments, *WASTE MANAGE* 28, 1773-1784, 2008
122. B. K. G. Theng, *Chapter 12 - Humic Substances*, in *Developments in Clay Science*, B. K. G. Theng, Editor. 2012, Elsevier. p. 391-456.
123. E. Loffredo; V. D’Orazio; G. Brunetti; N. Senesi, Adsorption of chlordanes onto humic acids from soils and pig slurry, *ORG GEOCHEM* 30, 443-451, 1999
124. X. Q. Lu; J. V. Hanna; W. D. Johnson, Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state C-13 CP/MAS NMR and Py-GC/MS study, *APPL GEOCHEM* 15, 1019-1033, 2000

125. K. Kalbitz; D. Schwesig; J. Schmerwitz; K. Kaiser; L. Haumaier; B. Glaser; R. Ellerbrock; P. Leinweber, Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation, *SOIL BIOL BIOCHEM* 35, 1129-1142, 2003