

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO



TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA MEDIANTE UN SISTEMA
BIOELECTROQUÍMICO PARA SU APROVECHAMIENTO EN UN CULTIVO
HIDROPÓNICO DE LECHUGA (*Lactuca sativa*) EN INVERNADERO

Tesis

Que presenta PEDRO PÉREZ RODRÍGUEZ
como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS EN AGRICULTURA PROTEGIDA

Saltillo, Coahuila

Octubre 2017

TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA MEDIANTE UN SISTEMA
BIOELECTROQUÍMICO PARA SU APROVECHAMIENTO EN UN CULTIVO
HIDROPÓNICO DE LECHUGA (*Lactuca sativa*) EN INVERNADERO

Tesis

Elaborada por PEDRO PÉREZ RODRÍGUEZ como requisito parcial para
obtener el grado de Doctor en Ciencias en Agricultura Protegida con la
supervisión y aprobación del Comité de Asesoría

Dra. Silvia Yudith Martínez Amador
Asesor Principal

Dr. Luis Alonso Valdez Aguilar
Asesor

Dr. Adalberto Benavides Mendoza
Asesor

Dr. José Antonio Rodríguez de la Garza
Asesor

Dr. Victor Manuel Ovando Medina
Asesor

Dra. Rosalinda Mendoza Villareal
Subdirectora de Postgrado
UAAAN

Saltillo, Coahuila

Octubre 2017

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro: a esta Honorable Institución por abrirme las puertas y permítame adquirir nuevos conocimientos que fortalecerán a largo plazo mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT): por el apoyo otorgado mediante la beca No. 371995.

A mi Asesor Principal: Dra. Silvia Yudith Martínez Amador, al apoyo constante durante estos años de trabajo.

A mi Comité de Asesoría: Dr. Luis Alonso Valdez Aguilar, Dr. Adalberto Benavides Mendoza, Dr. José Antonio Rodríguez de la Garza, Dr. Víctor Manuel Ovando Medina, por la orientación, los consejos y el tiempo invertido en mi formación académica.

A los docentes del programa de Doctorado en Ciencias en Agricultura Protegida, y de los Departamentos de Horticultura y Botánica.

DEDICATORIA

A mis padres: Pedro Pérez García y Juana Ma. Rodríguez de Pérez.

A mis hermanas: Fátima y Griselda.

A mis sobrinos: Ángel, Fátima, Uriel y Gabriel.

A Kelly por estos dos años.

CARTA DE ACEPTACIÓN DE ARTÍCULOS

6/2/2017

(4,029 unread) - syma_mx@yahoo.com - Yahoo Mail

Find messages, documents, photos or people

Sign

Home

Compose

Search results Archive Move Delete Spam

Inbox 999+

Unread

Starred

Drafts 233

Sent

Archive

Spam

Trash

Views

Photos

Documents

Tutorials

Folders

+ New folder

Deleted Mess...

important 20

Notes

V.M. Ovando-Medina <ovandomedina@yahoo.com.mx>
To: Pedro Pérez Rdz., Silvia Martinez,
Jose Antonio Rodriguez DE La Garza

Feb 22, 2016 at 8:42 AM

Estimados colegas/estudiante:

Me es grato compartirles el correo de aceptación del trabajo sobre polyurethane/graphite/polypyrrole de Pedro Pérez. Líneas abajo podrán ver el comentario del editor.

Saludos y felicidades a Pedro.

Atentamente;

Dr. Victor Manuel Ovando-Medina
PTC de Ingeniería Química
Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
Coordinación Académica Región Altiplano.

— Mensaje reenviado —

De: Enoch Y. Park <em@editorialmanager.com>

Para: Victor Ovando-Medina <ovandomedina@yahoo.com.mx>

Enviado: Domingo, 21 de febrero, 2016 23:02:17

Asunto: BBEN: Your manuscript entitled Bioanode of polyurethane/graphite/polypyrrole composite in microbial fuel cells

Ref.: Ms. No. BBEN-D-15-00628R3

Bioanode of polyurethane/graphite/polypyrrole composite in microbial fuel cells

Biotechnology and Bioprocess Engineering

Dear Dr. Ovando-Medina,

I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in Biotechnology and Bioprocess Engineering.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards

Enoch Y. Park, Ph.D.
Editor
Biotechnology and Bioprocess Engineering

Reviewer #1: The revised-manuscript is improved well according to reviewer's comment.

—

Reply, Reply All or Forward

Give feedback

<https://mg.mail.yahoo.com/d/search?name%3DV.M.%2520Ovando-Medina%26emailAddresses%3Dovandomedina%2540yahoo.com.mx%26listFilter%3DFRO...> 1/1

20/9/2017

Correo - q_pedrordz@hotmail.com

Fwd: [BAR-SPAM] [rmiq] Decisión del Editor

silvia.martinez@uaaaan.mx

mar 05/09/2017 02:30 p.m.

Para: Jose Antonio Rodriguez DE La Garza <antonio.rodriguez@uadec.edu.mx>; victor.ovando@uaslp.mx <victor.ovando@uaslp.mx>; qpedrordz <q_pedrordz@hotmail.com>;

Saludos, solo para comentarles que el articulo ya fue aceptado

----- Mensaje reenviado -----

De: "Jaime Vernon" <jvernoncarter@gmail.com>
Para: "Silvia Yudith Martínez Amador" <silvia.martinez@uaaaan.mx>
Enviados: Domingo, 3 de Septiembre 2017 1:26:53
Asunto: [BAR-SPAM] [rmiq] Decisión del Editor

Silvia Yudith Martínez Amador:

Hemos tomado una decisión sobre su envío en Revista Mexicana de Ingeniería Química, "DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA SECUENCIAL BIOELECTROQUÍMICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL MUNICIPAL Y GENERACIÓN DE VOLTAJE".

Nuestra decisión es: Aceptar el envío

Jaime Vernon
UAM-I
jvernoncarter@gmail.com

Revista Mexicana de Ingeniería Química

https://linkprotect.cudasvc.com/url?u=http://www.rmiq.org/ojs/index.php/rmiq&c=E.1qytRtRaRO6cgNY_SHqH-yQi3459yR_1k75cHZft-fvlzu4yLHr6-BBsY3K9-9c7-ft-APc-DeJn7cEiBqptnbyESJvGCWdS_09hdng_&tyo=1

<https://outlook.live.com/owa/?path=/mail/AQMkADAwATY3ZmYAZS1JOTQyLTgyMzQIMDAcLTAwCgAuAAADx375D5CG9Ue7PSUIAJHykAEAnGgayk...> 1/1

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el constante crecimiento poblacional (estimando 7,000 millones de habitantes en el planeta), ha comenzado a generar distintos tipos de problemáticas como lo es el agotamiento de los recursos naturales, entre ellos, el agua. La escasez del vital líquido para consumo humano no solo se debe a la demanda de este producto, sino que también es causada por otros factores, como lo son la distribución irregular de las reservas acuáticas, el constante desperdicio de este recurso por parte de las altas clases sociales, la contaminación de los mantos acuíferos y la gestión insostenible por extracción desmedida. De acuerdo con datos obtenidos por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), la industria utiliza 12% del agua disponible, la agricultura 70% y el consumo humano solo un 6%, aunque se ha establecido que estas cifras varían según la densidad demográfica (disminuyendo considerablemente la producción alimentaria). Considerando lo anterior, el tratamiento y la reutilización del agua han comenzado a jugar un papel fundamental en el manejo de este recurso.

El tratamiento de aguas residuales puede ser realizado por medio de métodos físicos (sedimentación, filtración), biológicos (degradación anaerobia, degradación aerobia) y químicos (cloración, oxidación), aunque comúnmente, involucra los 3 tipos de procesos promoviendo un tratamiento primario, secundario y terciario respectivamente.

En años recientes, se ha comenzado a estudiar el tratamiento de aguas residuales por medio de sistemas bioelectroquímicos como son las celdas de combustible microbianas (CCM), las cuales, transforman energía química en energía eléctrica mediante acción bacteriana como catalizador de reacción, al oxidar un compuesto orgánico como sustrato. Este método cuenta con algunas ventajas remarcables, como lo son, i) capacidad de trabajar a temperatura ambiente, ii) no se requieren químicos altamente reactivos y iii) no se forman productos tóxicos y iv) se combina un tratamiento biológico con uno electroquímico maximizando así la eficiencia obtenida. De la misma forma, las

CCM permiten tratar un mayor volumen de agua residual que los métodos convencionales al disminuir el tiempo de retención hidráulica (TRH) en el sistema.

Este trabajo tiene como objetivo evaluar la remoción de materia orgánica, y voltaje generado durante el tratamiento de agua residual doméstica, utilizando una CCM escala planta piloto (12 L) de forma secuencial anaerobia-aerobia (ánodo/cátodo).

REVISIÓN DE LITERATURA

En el mundo, diariamente 1,100 millones de personas no tienen acceso al agua potable. En México, alrededor de 12 millones padecen esta situación. En cuanto a acceso a saneamiento, se calcula que 2 mil 400 millones no cuentan con él en el mundo, mientras que en México 24 millones carecen de alcantarillado. Además, existe una gran cantidad de cuerpos de agua, superficiales y subterráneos, altamente contaminados.

El agua es indispensable; no tiene sustituto y no se conoce forma de vida que prescindiera de ella. Bosques, ciudades, zonas industriales, pastizales, plantíos y bacterias, de una manera u otra, necesitan el agua. Desde un punto de vista médico cabe destacar que el cuerpo de un hombre está constituido por un 60% agua y el de una mujer un 45%. El agua dio origen a la vida y la mantiene, es un factor que regula el clima del planeta, esculpe y permite la existencia de los ecosistemas y de la humanidad. En términos prácticos, no hay proceso de producción que directa o indirectamente no tenga relación con el agua. De igual manera, No se conoce ningún tipo de vida que no dependa del agua, con lo que se puede entender el papel crucial del agua en todo ecosistema y en nuestras propias vidas (CONAGUA, 2011).

La problemática no sólo es en el nivel nacional; el agua de todo el mundo enfrenta una amenaza ambiental alarmante: el cambio climático. La humanidad quema tal cantidad de combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón) que el clima en todo el planeta está cambiando. Miles de toneladas de gases invernadero (principalmente CO₂) aprisionan el calor en nuestra atmósfera, lo cual origina más sequías y huracanes. El derretimiento de los polos y los glaciares es una realidad. Se prevé que habrá cambios en los patrones de lluvia y en consecuencia en las actividades agropecuarias mundiales, así como en el abasto de agua para todas las demás actividades humanas (uso doméstico, industrial, de producción de energía, etc.).

Tratamiento de aguas residuales

Se conoce como tratamiento de aguas residuales a los distintos procesos relacionados con la extracción y control sanitario de los productos de desecho arrastrados por el agua y procedentes de viviendas e industrias. Cuando los seres humanos utilizamos el agua, ya sea en nuestra casa, oficina o en la industria, la mayoría de las veces ésta se convierte en agua de desecho y de drenaje, la cual contiene desechos humanos, restos de comida, aceites, productos para la limpieza y químicos. El origen, composición y cantidad de los desechos están relacionados con los hábitos de vida.

Cuando un producto de desecho se incorpora al agua, el líquido resultante recibe el nombre de agua residual. Este tipo de aguas tienen un origen doméstico, industrial, subterráneo y meteorológico, y reciben el nombre, respectivamente, de domésticas, industriales, de infiltración y pluviales. Las aguas residuales domésticas son resultado de las actividades cotidianas de las personas. La cantidad y naturaleza de los vertidos industriales es muy variada, dependiendo del tipo de industria, de la gestión de su consumo de agua y del grado de tratamiento que reciben antes de su descarga. Una acería, por ejemplo, puede descargar entre 5,700 y 151 mil litros por tonelada de acero fabricado; si se practica el reúso, se necesita menos agua. La infiltración de aguas residuales se produce cuando se sitúan conductos de alcantarillado por debajo del nivel freático o cuando el agua de lluvia se filtra hasta el nivel de la tubería. Esto no es deseable, ya que impone una mayor carga de trabajo al tendido general y a la planta depuradora. La cantidad de agua de lluvia que se drena dependerá de la pluviosidad, así como de las escorrentías o rendimiento de la cuenca de drenaje. Un área metropolitana estándar vierte un volumen de aguas residuales de entre 60% y 80% de sus requerimientos diarios totales, y el resto se usa para lavar coches y regar jardines, así como en procesos de enlatado y embotellado de alimentos. Las etapas del tratamiento de aguas residuales son mostradas a continuación:

1. Tratamiento preliminar. En esta etapa se retiran los sólidos como maderas, papel, trapos y plástico, se lavan, se secan y se llevan para eliminarlos a un botadero de basura autorizado.
2. Tratamiento primario. Los sólidos restantes se separan del líquido pasando el agua residual a través de grandes estanques de decantación, donde la mayor parte de la materia sólida se precipita al fondo. Más o menos 70% de los sólidos se decanta en esta etapa y se les llama "lodos", que son usados en la agricultura después de pasar por un nuevo tratamiento llamado "tratamiento de lodos".
3. Tratamiento secundario. Es un proceso biológico basado en microorganismos que existen naturalmente y que descomponen la materia orgánica y purifican el líquido. En un proceso simple de saneamiento, estos microorganismos se reproducen en piedras sobre las que se escurren lentamente las aguas residuales. Los microorganismos necesitan oxígeno para desarrollarse y se alimentan de las bacterias del agua residual, con lo cual purifican el agua. Estas unidades de tratamiento se llaman filtros de percolación. Este proceso se puede acelerar inyectando aire al interior de los estanques de aguas residuales. Estas unidades de tratamiento son llamadas estanques de aireación.
4. Desinfección. La desinfección del agua significa la extracción, desactivación o eliminación de los microorganismos patógenos que existen en este medio. La destrucción y/o desactivación de los microorganismos supone el final de la reproducción y crecimiento. Si estos microorganismos no son eliminados el agua no es potable, porque al beberla puede causar enfermedades. Este proceso es realizado utilizando germicidas químicos o rayos ultravioleta.

Después de cualquiera de las formas de tratamiento secundario, el agua residual se decanta en estanques para separar el lodo biológico del agua

residual purificada. A veces es necesario un tratamiento adicional para darle un “toque final” al agua residual, el cual se conoce como tratamiento terciario y en el que se usan varios métodos como filtros de arena, lechos de caña o lotes de pasto (CONAI, 2006).

Actualmente, el tratamiento de aguas residuales ha comenzado a ser estudiado mayormente en sistemas bioelectroquímicos, como lo son las celdas de combustible microbianas (CCM) y las celdas de combustible electrocatalíticas (CCE), prestando mayor atención a las CCM debido a su capacidad para generar energía eléctrica (Anderson, 2009; Kokare *et al.*, 2008).

Celdas de combustible microbianas

Las CCM emplean microorganismos para generar electricidad por medio de energía bioquímica producida durante la metabolización de un sustrato orgánico (Ishii *et al.*, 2008). Las bacterias que se localizan en dicha celda mineralizan compuestos orgánicos generando como principales productos aprovechables agua pura y energía eléctrica (Das y Mangwani, 2010). Como sustrato orgánico se pueden utilizar un sinnúmero de compuestos, como lo son los azúcares reductores (glucosa, dextrosa, maltosa) o las aguas residuales y desechos orgánicos para el tratamiento de los mismos.

Desde el punto de vista de la generación de corriente eléctrica, las celdas de combustible microbianas presentan múltiples ventajas por encima de otros sistemas que se encuentran disponibles hoy en día para generar electricidad a partir de material biodegradable, entre las más importantes podemos mencionar i) elevado rendimiento para la conversión de materia orgánica a energía eléctrica (> 90%), ii) correcto funcionamiento de la celda al trabajar a temperatura ambiente, a diferencia de otros procesos que requieren temperaturas específicas para su óptimo desempeño, iii) poseen un amplio potencial de aplicación en lugares alejados donde no existe infraestructura eléctrica, y iv) pueden aplicarse en la degradación de ciertos compuestos orgánicos persistentes, al utilizar a los mismos como fuente de sustrato (Rabaey y Verstraete, 2005). Por otra parte, la principal y más importante

desventaja en las celdas de combustible microbianas es la baja densidad de poder alcanzada hasta el momento, logrando generar solo una fracción de la energía necesaria para que se pueda considerar el escalamiento de este tipo de sistemas a una proporción considerable (Kim *et al.*, 2008).

Configuración básica de una CCM

Toda celda de combustible microbiana debe de contar con ciertos elementos esenciales para su correcto funcionamiento, a continuación mencionándolos no por orden de importancia, sino por el orden en que comúnmente son fabricados, i) electrodos (tanto ánodo, como cátodo), los cuales deberán de ser producidos a partir de un material que sea compatible con los microorganismos en el sistema, ii) compartimentos anódico y catódico, así como las soluciones electrolíticas respectivas para cada uno de ellos, iii) membrana de intercambio protónico que separa los compartimentos, iv) sustrato de fácil asimilación, y v) una carga externa (Khera y Chandra, 2012; Huang *et al.*, 2010).

Principales diseños de CCM

Basados únicamente en el ensamblaje de los compartimentos anódico y catódico se pueden obtener dos tipos de configuraciones principales de CCM, aquellas conformadas por dos compartimentos (siendo estas las más comunes) y aquellas conformadas por un solo compartimento.

Las celdas de combustible microbianas de doble compartimento cuentan con un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por una membrana de intercambio protónico (MIP), la cual tiene la función tanto de permitir el paso de protones desde el compartimento anódico (producidos por la oxidación de materia orgánica) hacia el compartimento catódico de la celda (donde son transformados en agua pura o aprovechados como H₂), como de impedir la difusión de oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo (Hampannavaret *al.*, 2011; Zeng *et al.*, 2010; Mohan *et al.*, 2009). La principal desventaja de este tipo de configuración de celda es la necesidad de contar con soluciones electrolíticas para cada uno de los compartimentos involucrados (K₃[Fe(CN)₆],

H₂O₂), incrementando con esto los costos de producción (Jia *et al.*, 2008) debido a la pobre capacidad de recuperación de dichos compuestos al ser utilizados (Liu *et al.*, 2009). En la figura 1 se muestra un esquema de celda de combustible microbiana de doble compartimento, con cada una de sus partes básicas.

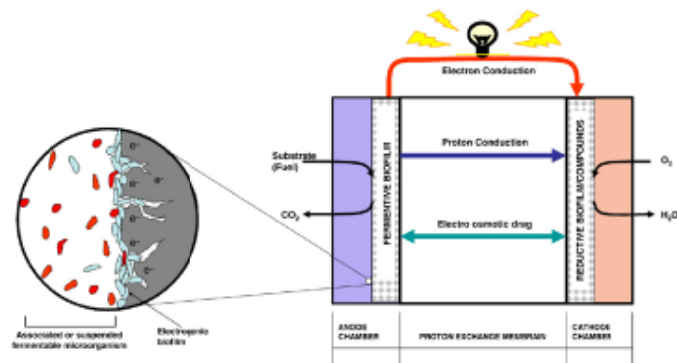


Figura 1. Esquema de una celda de combustible microbiana de doble compartimento (Oh *et al.*, 2010).

Por otra parte, las celdas de combustible microbianas de un solo compartimento son aquellas cuyo compartimento anódico está directamente unido a un compartimento catódico expuesto al aire libre, mientras una capa de difusión gaseosa o una membrana de intercambio protónico (PEM) separa dichos compartimentos (Patra, 2008). Su funcionamiento es similar a las CCM de doble compartimento, aunque las aplicaciones específicas y el desempeño de estas pueden ser distintos (Kannaiah *et al.*, 2011; Cheng y Logan, 2011). Una CCM de un solo compartimento (figura 2) presenta ciertas ventajas sobre aquellas de doble compartimento, la más destacada es que este tipo de celda no requiere reciclado, regeneración o aireación del catolito, lo que produce una considerable disminución en costos de producción y el posible escalamiento a volúmenes mayores, logrando así una alta generación de energía eléctrica (Lorenzo *et al.*, 2009; Chung y Okabe, 2009; Sukkasemet *et al.*, 2008).

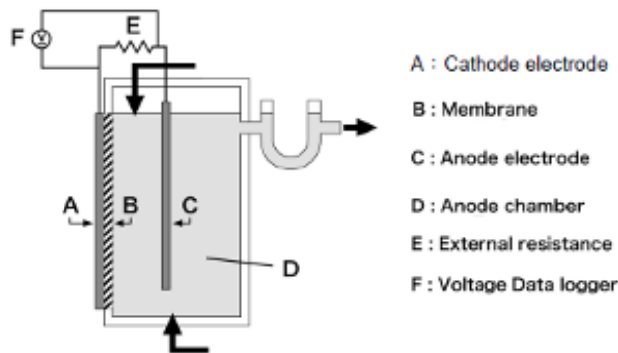


Figura 2. Esquema de una celda de combustible microbiana de un solo compartimento (Kubota *et al.*, 2010).

Características de los electrodos utilizados en CCM

Los materiales de fabricación de los electrodos en las CCM deben de contar con ciertas propiedades esenciales, algunas de ellas son, i) alta conductividad eléctrica, ii) biocompatibilidad con los microorganismos en el sistema, iii) estabilidad química (no reaccionen con soluciones electrolíticas), iv) área superficial de alta especificidad, y v) alta porosidad (Du *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007). Los electrodos fabricados a partir de elementos metálicos (platino, plata, oro, mercurio) suelen ser los más utilizados, aunque actualmente se ha comenzado a prestar más atención en aquellos compuestos por carbono (fibra de carbono, carbono vítreo, grafito).

Biopelículas

Las biopelículas son poblaciones conformadas por uno o varios microorganismos que se adhieren a una superficie, y que están rodeados por una sustancia polimérica extracelular (Blanco *et al.*, 2011). Dicha sustancia (parecida a una mucosa o gel) tiene la función de proteger a los microorganismos de cualquier cambio que pueda ocurrir en el sistema, por ejemplo, cambios drásticos de temperatura, pH, presión, etc. Así mismo, tiene la función de facilitar la comunicación célula-célula entre microorganismos, con la finalidad de lograr la uniformidad del consorcio, permitiendo el mayor

aprovechamiento de minerales y sustancias que ayudan al crecimiento y desarrollo celular (Denkhauset *al.*, 2007; Molobelaet *al.*, 2010).

En la naturaleza se pueden encontrar formaciones de biopelículas en diferentes tipos de ecosistemas, como pueden ser, superficies de suelos, rocas de ríos o sedimentos acuáticos; dicho de otra forma, en lugares en los que abunde la humedad, ya que esta es la principal variable que permite la correcta producción de biopelículas (Hall-Stoodleyet *al.*, 2004). Del mismo modo, existen otras variables que deben ser tomadas en consideración para el desarrollo y producción de biopelículas, como los son, la textura, la dureza, el carácter hidrofóbico o hidrofílico, composición química o carga eléctrica que presente la superficie en la que se depositan los microorganismos; la velocidad de flujo del medio, el pH, la temperatura, la presencia de productos antimicrobianos o la viabilidad de nutrientes, como propiedades del sistema, y la hidrofobicidad de la superficie celular, sustancias poliméricas extracelulares secretadas o señales moleculares aplicadas, en cuanto a las características de los microorganismos que conforman la biopelícula (Donlan, 2002; Rodríguez *et al.*, 2009).

Reutilización del agua residual tratada en la agricultura

Se ha comprobado que la utilización de agua residual tratada como irrigación en agricultura aumenta considerablemente el rendimiento en la producción, y permite la reforestación de zonas dañadas, por lo tanto previniendo la erosión de los suelos, un problema muy común en territorio mexicano. Entre los usos más comunes que se les da a las aguas tratadas es como irrigación en pastos urbanos, riego agrícola, riego de áreas restringidas, recarga de mantos acuíferos y reúsos potables indirectos. A pesar de lo anterior, es altamente recomendable realizar algún tipo de tratamiento terciario (químico) con el fin de eliminar microorganismos residuales e incrementar el área de aprovechamiento de estas aguas recuperadas. Existen múltiples beneficios en utilizar aguas residuales tratadas para el riego de cultivos agrícolas, donde destaca la alta concentración de nutrientes minerales presentes en el medio. Otras igual de importantes son el enriquecimiento de suelos, disminución en la demanda de

agua potable y el tratamiento adicional en suelos (Emin y Ozcan, 2009). En la Tabla 1 se muestran los límites máximos permisibles de contaminantes en agua residual tratada según la SEMARNAT.

Tabla 1. Límites máximos permisibles de contaminantes.

TIPO DE REUSO	PROMEDIO MENSUAL				
	Coliformes Fecales NMP/100 ml	Huevos de Helminto (h/l)	Grasas y Aceites mg/l	DBO ₅ mg/l	SST mg/l
SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO DIRECTO	240	≤ 1	15	20	20
SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO INDIRECTO U OCASIONAL	1,000	≤ 5	15	30	30

Generalidades de la lechuga (*Lactuca sativa*)

Las lechugas son nativas de las regiones templadas de Europa, Asia y América del Norte. Esta planta fue domesticada por los egipcios hacia el 4500 a.C. y se cultiva desde la antigüedad griega. Fue traída a América en los años 1600 por los europeos. Casi todos los botánicos consideran que la escarola es el origen de las variedades cultivadas de lechuga. Es una planta herbácea anual rústica, tiene hojas grandes, blandas, enteras o aserradas. Las lechugas se clasifican en tres tipos: de "cabeza" o "arrepolladas", de "hoja suelta" y "cos". En países como México y Costa Rica, se siembran principalmente las "arrepolladas", que son el tipo "Americana" representada por la variedad "Great Lakes" o Grandes Lagos, de textura suave y flexible, hojas crespadas y de color verde oscuro; es medianamente tolerante a la enfermedad fisiológica de la quemadura del borde de las hojas. Soporta bien el transporte, no obstante por ser muy quebradiza se le debe manejar con cuidado para evitar magulladuras y quebraduras en sus hojas. Se le puede cultivar en climas relativamente cálidos, porque no forma con facilidad tallos florales.

La lechuga es una hortaliza de trasplante por lo que primero se debe hacer un semillero. El trasplante se realiza cuando las plantas tienen entre 10 Y 12 cm de

altura (entre 30 y 40 días después de la siembra). La siembra se hace en camas de 1 a 1.2 metros de ancho y en hileras con 15 cm de altura. Para los cultivares arrepollados se recomienda una distancia de siembra entre 25 a 45 cm entre plantas y las de cabeza pequeña se adapta a distancias entre 10 Y 20 cm (MAG, 1998; Bermúdez *et al.*, 2000). El aporte nutricional de este cultivo es descrito en la Tabla 2.

Tabla 2. Aporte nutricional de la lechuga (Nutrient Data Laboratory, U.S.D.A.)

Contenido nutricional	
Energía	13 kcal
Agua	95.63%
Proteínas	1.35 g
Carbohidratos	2.23 g
Fibra	1.1 g
Minerales	
Calcio	35 mg
Hierro	1.24 mg
Potasio	238mg
Sodio	5 mg
Fósforo	33 mg
Magnesio	13 mg
Vitaminas	
A	14.8 mg
B1	0.06 mg
B2	0.08 mg
B3	0.7 mg
B6	0.06 mg
C	5 mg

LITERATURA CITADA

- ANDERSSON S. Characterization of bacterial biofilms for wastewater treatments. *Royal Institute of Technology*. 2009, 1:1-71.
- BLANCO A., TORRES E., FUENTE E. NEGRO C. New tool to monitor biofilm growth in industrial process waters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, 50: 5766-5773.
- BERMÚDEZ M., CASTILLO M., PÉREZ E., RUIZ C., Y DELGADO H. Influencia de las características del suelo en el acogollado de lechugas. *Ars Pharmaceutica*. 2000, 41(3): 269-278.
- CHENG S. Y LOGAN B. Increasing power generation for scaling up single-chambered air cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 4468-4473.
- CHUNG K. Y OKABE S. Continuous power generation and microbial community structure of anode biofilms in a three-stage microbial fuel cell system. *Applied Microbiology Biotechnology*. 2009, 83: 965-977.
- Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. Edición 2011. (1) 185, 2011.
- Consejo Nacional de Ingenieros Industriales. El agua en México: Lo que todos debemos saber. Primera Edición. 1: 96, 2006.
- DAS S. Y MANGWANI. Recent developments in microbial fuel cells: a review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2010, 69: 727-731.
- DENKHAUS E., MEISEN S., TELGHEDER U. Y WINGENDER J. Chemical and physical methods for characterization of biofilms. *Microchimica Acta*. 2007, 158: 1-27.
- DEWAN A., BEYENAL H. Y LEWANDOWSKI Z. Scaling up microbial fuel cells. *Environmental Science Technology*. 2008, 42: 7643-7648.
- DONLAN R. Biofilms: microbial life surfaces. *Emerging Infectious Disease*. 2002, 8: 881-890.
- DU Z., LI H. Y GU T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology advances*. 2007, 25: 464-482.
- EMIN M. Y OZCAN S. Sustainable Adopted Wastewater treatment and reuse in agriculture. *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development*. 2009, 1: 312.

- HALL L., COSTERTON J. Y STOODLEY P. Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases. *Nature Reviews*. 2004, 2: 95-108.
- HAMPANNAVAR U. Y PRADEEP N. Treatment of distillery wastewater using single chamber and double chambered MFC. *International Journal of Environmental Sciences*.2011, 2(1): 114-123.
- HUANG L., CHENG S. Y CHEN G. Bioelectrochemical systems for efficient recalcitrant wastes treatment. *Journal of Chemical Technological Biotechnology*.2010, 86: 481-491.
- ISHII S., SHIMOYAMA T., HOTTA Y., Y WATANABE K. Characterization of a filamentous biofilm community established in a cellulose-fed microbial fuel cell. *BMC Microbiology*.2008, 1: 85-93.
- JIA Y., TRAN H. Y KIM D. Simultaneous organics removal and bio-electrochemical denitrification in microbial fuel cells. *Bioprocess Byosystems Engineering*. 2008, 31: 315-321.
- KANNAIAH R., SURESH P. Y MOHAN S. Canteen based composite food waste as potential anodic fuel for bioelectricity generation n single chambered microbial fuel cell (MFC): Bio-electrochemical evaluation under increasing substrate loading condition. *International Journal of Hydrogen Energy*.2011, 36: 6210-6218.
- KHERA J. Y CHANDRA A. Microbial fuel cells: recent trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*. 2012, 82(1): 31-41.
- KIM I., CHAE K., CHOI M. Y VERSTRAETE W. Microbial fuel cells: recent advances, bacterial communities and application beyond electricity generation. *Environmental Engineering Research*.2008, 13(2): 51-65.
- KOKARE C., CHAKRABORTY S., KHOPADE A. Y MAHADIK K. Biofilms importance and applications. *Indian Journal of Biotechnology*.2009, 8: 159-168.
- LORENZO M., CURTIS T., HEAD I. & SCOTT K. A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewater. *Water Research*.2009, 43: 3145-3154.
- LIU L., LI F. Y FENG C. Microbial fuel cell with an azo-dye-feeding cathode. *Applied Microbiology Biotechnology*.2009, 85: 175-183.
- LIU L., TSYGANOVA O., LEE D., CHANG J., WANG A. Y REN N. Double chambered microbial fuel cells started up under room and low

- temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*.2013, 38(35): 15574-15579.
- LOGAN B. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2010, 85: 1665-1671.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA Y GANADERÍA DE COSTA RICA. Guías técnicas del manejo poscosecha de apio y lechuga para el mercado fresco. Primera Edición, 1998.
- MOHAN S., MOHANAKRISHNA G., REDDY B., SARAVANAN R. Y SARMA P. Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment. *Biochemical Engineering Journal*.2008, 39: 121-130.
- MOLOBELA I., CLOETE T. Y BEUKES M. Protease and amylase enzymes for biofilm removal and degradation of extracellular polymeric substances (EPS) produced by *Pseudomonas fluorescens* bacteria. *African Journal of Microbiology Research*.2010, 4(14): 1515-1524.
- PATRA A. Low-Cost, single-chambered microbial fuel cells for harvesting energy and cleansing wastewater. *Journal of the U.S. SJPW*.2008, 1:72-85.
- RABAEY L., OSSIEUR W., VERHAEGE M. Y VESTRATETE W. Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Water Science Technology*. 2005, 52(1-2): 515-23.
- RODRÍGUEZ D., ALMEIDA M., TEIXEIRA P., OLIVEIRA R. Y AZEREDO J. Effect of batch and fed-batch growth modes on biofilm formation by *Listeria monocytogenes* at different temperatures. *Current Microbiology*.2009, 59: 457-462.
- SUKKASEM C., XU S., PARK S., BOONSAWANG P. Y LIU H. Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells. *Water Research*.2008, 1: 1-8.
- XU Y., ZHU Y., ZHAO F. Y MA C. Electrocatalytic reductive dehalogenation of polyhalogenated phenols in aqueous solution on Ag electrodes. *Applied Catalysis A: General*.2007, 324: 83-86.
- YAN M. Y FAN L. Constant voltage output in two-chambered microbial fuel cell under fuzzy PID control. *International Journal of Electrochemistry Science*.2013, 8: 3321-3332.

ZENG Y., CHOO Y., KIM B. Y WU P. Modeling and simulation of two-chamber microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*.2010, 195: 79-89.

Bioanode of Polyurethane/Graphite/Polypyrrole Composite in Microbial Fuel Cells

Pedro Pérez-Rodríguez, Víctor M. Ovando-Medina, Silvia Y. Martínez-Amador, and José A. Rodríguez-de la Garza

Received: 30 September 2015 / Revised: 25 January 2016 / Accepted: 22 February 2016
© The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering and Springer 2016

Abstract Polyurethane (PU) foams were coated with graphite, and pyrrole monomer was subsequently polymerized onto its surface by chemical oxidization to obtain nanostructured polyurethane/graphite/polypyrrole (PU/Graph/PPy) composites, which were used for anaerobic microorganisms grown and tested as anodes in microbial fuel cells (MFC) using municipal wastewater as fuel. The effects of oxidizing agent type (ammonium persulfate and FeCl_3) used in pyrrole polymerization on the performance of electrodes in MFC were studied. Composites were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), and by the four-point probes to determine conductivity. It was observed from SEM analysis that globular nanostructures of PPy were formed onto PU surface with average diameters between 120 and 450 nm, which are typical of aqueous polymerization of pyrrole monomer. The highest output power density observed in MFCs was 305.5 mW/m^2 for the composite synthesized using FeCl_3 as the oxidant, and 128.6 mW/m^2 using the composite obtained with ammonium persulfate as oxidizing; the corresponding chemical oxygen demand (COD) removal were 48.2 and 45.5%, respectively. The

calculated coulombic efficiency for PU/Graph/PPy composite obtained with FeCl_3 as oxidant was of 9.4%. Internal resistance of MFC using the composite obtained with FeCl_3 as oxidant was determined by linear sweep voltammetry (LSV) and the variable resistance (VR) methods, giving 4.8 and $2.9 \text{ k}\Omega$ respectively, with average maximum power density of 237.5 mW/m^2 .

Keywords: polyurethane, polypyrrole, graphite, microorganism, MFC

1. Introduction

MFCs are energy producer systems in which chemical energy is directly transformed into electrical energy by the catalytic activity of electroactive microorganisms [1]. MFC have become one of the most promising techniques for alleviating energy deficiency and environmental pollution at the same time because of their clean, sustainable, and renewable nature [2–4]. MFC use metabolism of exoelectrogens, microorganisms that mediate extracellular electron transfer, to convert chemical energy into electrical energy [5]. Therefore, in MFC, the performance is controlled by electroactive bacteria attached to the anode surface to form biofilms rather than planktonic microorganisms [6]. Therefore, as Yuan *et al.* [7] stated, the anode as the material electron transfer and as the support for biofilm formation is a key component in determining power generation. Generally, the anode will perform better if the anode material has a greater specific surface area and higher affinity for bacterial cells (good microorganism compatibility).

Since a practical point of view, anodes in MFC have to accomplish at least four requisites: low-cost, easy preparation/synthesis, affinity of microorganism by the anode surface,

Pedro Pérez-Rodríguez, Silvia Y. Martínez-Amador
Departamento de Botánica, Universidad Autónoma Agraria Antonio
Narro, Calzada Antonio Narro 1923, Buenavista, Saltillo, Coahuila 25315,
México

Víctor M. Ovando-Medina*
Ingeniería Química, COARA – Universidad Autónoma de San Luis
Potosí, Carretera a Cedral KM 5+600, San José de las Trojes, Matehuala,
SLP, México 78700
Tel: +52-48-8125-0150; Fax: +52-48-8125-0150
E-mail: ovandomedina@yahoo.com.mx

José A. Rodríguez-de la Garza
Departamento de Biotecnología, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de Coahuila, José Cárdenas Valdez y Venustiano
Carranza S/N, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila 25280, México

and high current collection. In this sense, a wide variety of materials and configurations have been studied for the anode, such as carbonaceous, metal and metal oxides, and composite materials [8,9]. For that reasons, researches are directed towards the preparation and characterization of new electrodes with advanced materials. For example, Yuan and Kim [10] prepared conductive carbon paper sheet by immersing carbon paper into a polypyrrole/carbon black composite dispersion, and also by electropolymerization of pyrrole onto the carbon paper sheet. They immobilized *Proteus vulgaris* (aerobically grown and suspended in a phosphate buffer solution pH of 7.0) onto this material and used as anode in a small MFC with glucose as fuel. These authors observed that MFC performance increased when the anode was coated with carbon black or polypyrrole, achieving the best performance (452 mW/m² of power density) when polypyrrole/carbon black composite material was coated onto a carbon paper electrode. Yuan *et al.* [7] used a vegetable sponge, obtained from the fruit of a plant named *loofah*, as anode in MFC. Sponges were previously carbonized or, coated with polyaniline (PANI) and carbonized to obtain nitrogen enriched carbon nanoparticles deposited onto sponges. They used preacclimated bacteria (sample taken from a running MFC) from activated anaerobic sludge and, sodium acetate as carbon source and a culture medium (NaH₂PO₄, NH₄Cl, KCl, vitamin stock solution, and a mineral stock solution); obtaining a power density of approximately 1,000 mW/m² using the PANI coated loofah sponge. Patil *et al.* [11] deposited PANI onto a graphite electrode and used as anode in a MFC to immobilize electrochemically active microbes (*Enterobacter aerogenes*) using activated sludge as inoculum and dairy waste (collected from a local dairy industry) as fuel. A voltage of 1.02 V was observed with modified graphite electrode, compared with unmodified graphite, which produced 0.48 V.

The synthesis of composites of PU with semiconducting polymers has been previously reported. For example, Choi *et al.* [12] reported the synthesis of PU and deposition of PPy by chemical oxidation of pyrrole onto its surface to be used as actuators. Broda *et al.* [13] obtained conducting composite of PPy nanoparticles and PU for tissue engineering; from the cytocompatibility assay data, they observed minimal cytotoxic effect of composites. Chiu *et al.* [14] polymerized pyrrole electrochemically in a matrix of PU. By this procedure, it was observed that PPy grew in a treelike structure, with molecular chains spreading from the electrode surface into the solution. Also, the transition temperature of PU/PPy composite increased with PPy content. PU has been also coated and mixed with others semiconducting polymers like polyaniline (PANI) as reported by Bouanga *et al.* [15] who studied the electrical properties of PU/PANI composite obtained by chemical

oxidation of aniline inside of a previously swelled PU film. They observed a relaxation process of composite explained in terms of interfacial polarization due to the double-layered structure of composite film. Rangel-Vazquez *et al.* [16] synthesized and characterized copolymer of PU and PANI. These authors proposed a morphological interpretation in which PANI chains formed a phase dispersed in a PU matrix, linked together by an interphase that could be responsible for the connectivity between the two polymers and determine excellent mechanical properties. However, only few works have been reported using composites of PU/semiconducting materials with immobilized microorganism as anodes in MFC. Xie *et al.* [5,17] used anodes of carbon nanotubes and graphene deposited onto PU foams and stainless steel sheets as current collector in MFC, achieving 1.24 and 1.57 W/m² for carbon PU/nanotubes and PU/graphene composites, respectively. In a previous work, our research group [18] demonstrated that coating a PU foam matrix with semiconducting copolymer of PPy and PANI, the microorganism grown can be increased due to better compatibility of microorganisms with the surface of PU/(PPy-co-PANI) composite and increased superficial area, and used as filler in continuous flow packed-bed reactors for wastewater treatment with chemical oxygen demand removal efficiencies up to 94%.

As can be seen, semiconducting polymers as PPy can be used to increase microorganism biocompatibility with a surface as PU, and work as current collector in MFCs. Therefore, in this work, composites of PU/Graph/PPy were obtained by chemical oxidation of pyrrole monomer. Composites were used for microorganism grown onto its surface and tested in municipal wastewater treatment into a MFC. To the best of our knowledge, this is the first time that composites of PU/Graph/PPy are used to grow microorganism and used as anode in MFC with a municipal wastewater as carbon source.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Pyrrole (> 98%), FeCl₃•6H₂O (> 97%) and ammonium persulfate (APS, > 98%) were purchased from Sigma-Aldrich (Toluca, Mexico) and used as received. Polyurethane foam (PU) was purchased from a local market in Saltillo, Mexico. Graphite (aerosol) was acquired from CRC Industrial™ (Dry Graphite Lube) and used as received. Distilled water was used in all polymerizations. Reagents used for chemical oxygen demand (COD) determinations were: sulfuric acid (96 ~ 98%), potassium dichromate (96 ~ 98%) purchased from ANALYTYKA (Saltillo, Mexico); mercuric sulfate (> 98%) and silver sulfate (> 98%), from

Table 1. Amounts in grams of reactants used in electrodes preparation

Electrode	Pyrrrole	Graphite ^a	FeCl ₃ ·6H ₂ O	APS
PU/Graph/PPy-APS	0.25	0.025		0.8443
PU/Graph/PPy-FeCl ₃	0.25	0.025	2.002	

^aAverage amounts attached to PU foam after graphite coating, washing and drying.

JALMEK CIENTIFICA, S.A. DE C.V., and potassium biphthalate (> 99.95%) from FERMONT (Monterrey, Mexico). Ion exchange membrane used for MFC was acquired from Aldrich (Nafion[®] 117, thickness 0.007 in.).

2.2. Preparation of PU/Graph/PPy anodes

PU foam was cut in pieces of 3 cm × 3 cm × 0.8 cm and washed with distilled water and acetone to remove impurities and then dried at 80°C for 2 h. After that, three homogeneous layers of aerosol graphite were applied onto PU foams. PU/Graph foams were dried at room temperature through 2 h and washed with distilled water to remove non-attached graphite and, dried again at 80°C for 2 h. Table 1 shows the compositions used in the preparation of each electrode. Polymerizations of pyrrole onto PU/Graph foams were made as follows: 100 mL of distilled water were mixed with 0.25 g (3.7 mmol) of pyrrole monomer under magnetic stirring in a baker of 250 mL. Afterwards, the PU/Graph foams were immersed in the solution and the air bubble were extracted and allowed to saturate with pyrrole through 1 h under magnetic stirring. Then, to start polymerizations, the oxidizing agent (APS or FeCl₃) dissolved in 5 mL of distilled water was added to the reaction mixture, allowing to proceed polymerizations by 2 h. The resulting PU/Graph/PPy electrodes were washed gently with distilled water and dried at 60°C through 24 h. Amounts of polypyrrole attached to PU/Graph foam were determined by gravimetry from a mass balance as $CP = (W_f - W_i)/W_f \times 100$, where CP represents the % of PPy in the material of PU/Graph/PPy, W_f is the final dried weight of foam after polymerization of pyrrole, and W_i is the initial dried weight of PU/Graph foams.

2.3. Microorganism grown onto composites

Biofilm formation onto electrodes was made as follows: each electrode was immersed in 200 mL of municipal wastewater (from a wastewater treatment plant) and mixed with 100 mL of degranulated anaerobic sludge (from a UASB reactor in the wastewater treatment plant of a brewery in Monterrey, Mexico). Reactors were in batch regime for 15 days at 35°C under anaerobic conditions for biofilm formation. Each two days, reactors were gently stirred to homogenize it. Afterwards, the supernatant was removed along with the excess of sludge to use the electrodes with biofilm in MFC. Uncoated PU foam was

prepared in a similar way for comparison.

2.4. Chemical and morphological characterization

PU foam and electrodes of PU/Graph/PPy-APS and PU/Graph/PPy-FeCl₃ were analyzed by FTIR spectroscopy (Agilent Tech, Cary 630) to determine chemical compositions, and by scanning electron microscopy (SEM) (FEI, Quanta-3D FEG) to know surface morphology of composites before and after microorganism colonization. Determinations of COD removal during anaerobic wastewater treatment were made as follows: the aqueous samples were centrifuged (SOLBAT J-600 Centrifuge) at 3,000 rpm for 5 min before testing, using the supernatant to evaluate COD. COD was measured as soluble by the closed reflux colorimetric method in accordance with Standard Methods [19] and NMX-AA-030-SCFI-2001 [20]: 2.5 mL of samples, standards (potassium biphthalate dilutions) and blanks (distilled water) were heated to 150 ± 2°C in a closed reactor (HACH, Digital Reactor Block 200) for 2 h in the presence of acid dichromate solution (3.5 mL of a solution of silver sulfate dissolved in sulfuric acid, and 1.5 mL of a solution of potassium dichromate, mercuric sulfate and sulfuric acid, dissolved in distilled water). The tubes were then cooled down and measured at 600 nm on a HACH Spectrophotometer (DR 5000).

2.5. MFC arrangement

Fig. 1 shows a diagram of the arrangement of MFC used in the experiments. It consisted of PU/Graph/PPy anode with microorganisms colonization (biofilm) filled with 50 mL of fresh domestic wastewater as fuel and in anaerobic conditions. The cathodic compartment was filled with 50 mL of a solution 50 mM of K₃[Fe(CN)₆], and a cathode of a stainless steel sheet (3 cm × 3 cm × 0.2 cm). A stainless steel rod was attached to each electrode for electron collection and connected to an external resistance of 1.0 kW. Both compartment were separated by a proton exchange membrane (4 cm × 4 cm) previously hydrated (sequentially boiled for 1 h in H₂O₂ (30%), deionized water, 0.5 M H₂SO₄, and deionized water). MFC were placed into an incubator at 35°C. A sample of wastewater was collected at the end of experiments from the anodic compartment to determine COD removal. Voltage generation (V) was measured with a digital multimeter (Fluke 289, Trendcapture). The polarization and power density curves

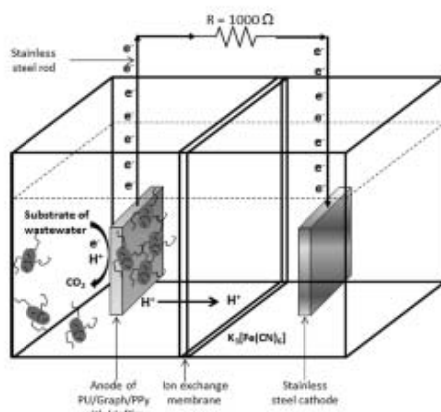


Fig. 1. Diagram of the arrangement of MFC used in the experiments.

by the VR method were measured by varying the load resistance from 50×10^{-3} to $100 \text{ k}\Omega$ when the MFC reached a stable output voltage. LSV was done using a potentiostat/galvanostat (Gamry G300) at the recommended scan rate of 1 mV/sec starting from the measured open circuit potential [21,22]. Power density by LSV and VR methods were normalized with the anodic compartment volume in m^3 . Electrodes configuration was as follows: the anode of MFC was used as the counter and reference electrode, and the cathode as working [23]. The current and power outputs were normalized to the volume of anodic compartment of MFC.

To establish the amount of biomass attached to the supports, assessments were carried out as follows: The colonized supports were removed from MFC, dried at 105°C for 24 h and weighted. This value was compared with the weight of the support before used in MFC, obtaining the biomass weight in mg per gram of clean support.

3. Results and Discussion

There are many factors that can affect the MFCs performance (electrode materials, solution ionic strength, chemical substrate, electrode spacing, internal and external cell

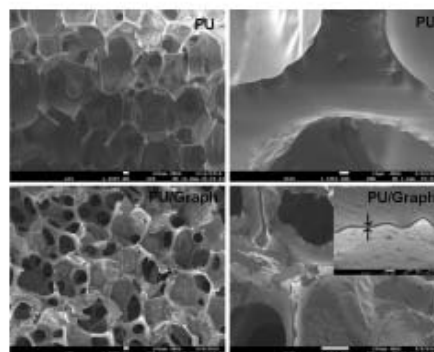


Fig. 2. SEM images of PU foam and PU/Graph at different magnifications.

resistance, etc.) but it is well recognized that the anode with the attached microorganisms has the highest impact on power density and wastewater treatment efficiency [24]. In the past few years, some researchers have studied the anode material and its structure by increasing its specific surface area and conductivity, because these factors can directly affect the bacteria attachment, electron transfer and substrate oxidation [25]. Table 2 shows the amounts of graphite and polypyrrole attached to the PU foam, and conductivity after the synthesis. It can be seen that there is practically no difference on the quantity attached of this compounds between the studied treatments, however, conductivity value of PU/Graph/PPy- FeCl_3 electrode was almost five magnitude orders higher than that observed for PU/Graph/PPy-APS. Even though both treatments had the same components, the presence of ferric chloride (FeCl_3) in small amounts remaining after washing can considerably act as a doping agent increasing the conductivity of this composite.

Fig. 2 shows the SEM images at different magnifications of PU foams before and after coating with graphite layers. It can be seen that PU foam consisted of homogeneous surface of well-defined pores with average diameter of $600 \mu\text{m}$. Sample of PU/Graph shows some slightly occluded pores, with an average thickness of graphite layer of approximately $2 \mu\text{m}$ (arrows in the inset of Fig. 2). As can be seen in Fig. 3, after pyrrole polymerization using APS as oxidant, the initial PU foam pores became highly

Table 2. Amounts of graphite and polypyrrole attached to PU foam

Electrode	Graphite (%)	PPy (%)	Conductivity (S/m)
PU/Graph/PPy-APS	44.9	23.1	9.4×10^{-7}
PU/Graph/PPy- FeCl_3	46.1	24.3	2.4×10^{-2}

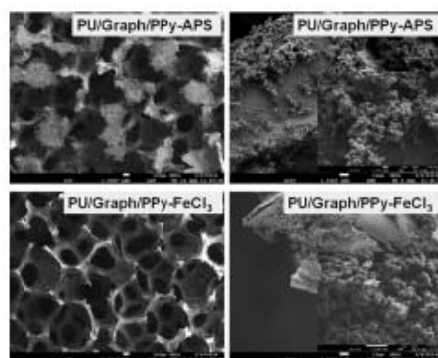


Fig. 3. SEM images of PU/Graph/PPy composites prepared using APS and FeCl₃ as oxidizing agents at different magnifications.

occluded and globular structures of PPy were formed with diameters ranging from 280 to 450 nm, which is typical of PPy formation in aqueous dispersion without the presence of any surfactants. When FeCl₃ was used as the oxidant, less occluded PU foam pores can be observed, and not only globular nanostructures with smaller diameters than that observed using APS as oxidant, ranging between 120 and 250 nm, but also fiber-like structures (Inset in Fig. 3 and arrows in Fig. S8 of electronic supplementary information) of 200–800 nm in large, connecting the globular nanostructures. Due to PPy morphology coating PU foam, increased surface area can be obtained, so that more microorganisms and organic molecules can have access to the modified surface. More importantly, positively charged nature of PPy, increases adhesion of negatively charged bacteria to the surface through electrostatic attraction [18,26,27].

The attachment of biomolecules or biologically active species to conductive nanostructures is a critical step in order to achieve its biofunctionality. The development of flexible designs that combines the structural features of nanostructured conductive polymers with the biofunctionality and biocompatibility required for the application is still considered the principal task in creating feasible bioactive systems [18,28]. Combining mechanical properties of PU with biocompatibility of PPy, results in a material that can be used for microorganism colonization for applications like wastewater treatment and energy production using MFCs.

Fig. 4 shows the FTIR spectra of different materials synthesized and that of uncoated PU foam. The spectrum of PU foam shows the typical signal of toluene diisocyanate groups (TDI); signals at 1730 and at 1640/cm are ascribed to C=O stretching in urethane units, signal at 1600/cm is

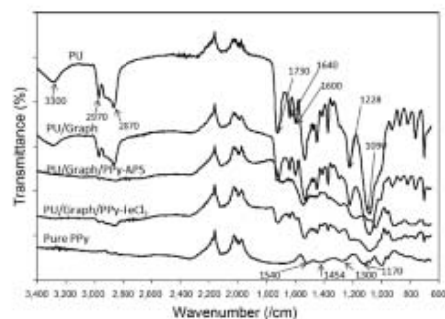


Fig. 4. FTIR spectra of composites of PU/Graph/PPy and its comparison with uncoated PU foam, PU/Graph, and pure PPy.

attributable to C=C of aromatic ring, signal at 1228/cm is ascribed to C-O, peak at 1090/cm can be attributed to C-O-C [29], which demonstrates that a TDI was used in the PU foam production. It can be also observed that intensities of signals of PU foam at 3300 and at 2970/cm decrease with graphite presence and disappear after coating with PPy. On the other hand, signals of PPy in composites of PU/Graph/PPy are observed at 1454/cm (C-C, ring stretching), 1540 (C-C, backbone stretching), 1300/cm (C-H in-plane) and, at 1170 /cm (C-N, stretching vibrations). The differences in conductivity between synthesized electrodes (using APS and FeCl₃ as oxidants) can be explained by comparison of signals of PPy at 1540 and at 1454/cm as follows: A higher ratio of these two peaks (C=C/C-C) represents higher conductivity because of longer effective π -conjugation along the PPy chains [30]. The integrated ratio intensities of C=C/C-C for PU/Graph/PPy-APS was 1.29, whereas the corresponding value for PU/Graph/PPy-FeCl₃ was 1.32, which confirms the higher conductivity value. These results imply that the use of FeCl₃ as oxidant, not only increases conductivity due to a doping effect, but also due to morphology (smaller particle diameters and fiber-like nanostructures, as shown in Fig. S8 of electronic supplementary information) and chemical structure of PPy chains.

Previously to test the synthesized electrodes in the MFCs, the COD removal in batch reactors were determined. Fig. 5 shows the profile of COD removal as a function of time of the wastewater treated using the different composites after microorganism colonization. It can be seen that after 2 days of degradation, COD decreases relatively fast from 480 to 368 mg/L when using pure PU foam and, from 440 to 335 mg/L for PU/Graph/PPy-APS and to 357 mg/L for PU/Graph/PPy-FeCl₃ composites. After ten days of treatment, COD removal behavior for PU foam and PU/

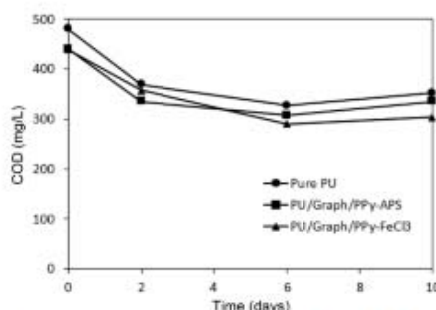


Fig. 5. COD removal profile using the synthesized PU foam composites.

Graph/PPy-APS was very similar, but slightly higher COD removal can be achieved by using PU/Graph/PPy-FeCl₃ material. This implies that PPy nanostructure obtained with FeCl₃ and electrical properties enhance microorganism colonization to this material. In the case of PU/Graph/PPy-APS, occluded pores were observed, giving negative results in COD removal, even similar to pure PU. Optimized morphology of surface was achieved for PU/Graph/PPy-FeCl₃, in which pores of PU structures were not so occluded and globular morphology with enhanced superficial area was observed, and more microorganisms can be immobilized. In this sense, cell densities of supports determined as mg of biomass per gram of clean support were 0.119 mg/g for PU, 0.074 mg/g for PU/Graph/PPy-APS, and 0.077 mg/g for PU/Graph/PPy-FeCl₃; namely, composites showed 38 and 35% less than pure PU, however PU/Graph/PPy-FeCl₃ showed just 3% higher of attached biomass than PU/Graph/PPy-APS.

The performance of PU foam, PU/Graph/PPy-APS and PU/Graph/PPy-FeCl₃ as MFC anodes were evaluated. Fig. 6 shows the power density (P) generated by the MFCs as a function of time in mW/m² calculated as $P = V^2/R_{ext}$, where R_{ext} is the external resistance, and V is the observed potential at different times. Fig. 6 (inset) also shows the percentage of COD removal at the end of MFC operation. It can be observed in all cases that maximum output power density is reached after 36 h of MFCs operation, and decreased continuously until a constant power density value. The output power density observed at 36 h with PU/Graph/PPy-FeCl₃ and PU/Graph/PPy-APS anodes were 23.2 times higher (~305.5 mW/m²) and 9.8 times (~128.6 mW/m²) higher than that observed for pure PU foam (13.1 mW/m²), respectively. However, the output power density of PU/Graph/PPy-FeCl₃ was 2.4 times higher than the value for PU/Graph/PPy-APS. Similarly, COD removal percentage for PU/Graph/PPy-FeCl₃ and PU/Graph/PPy-APS were 38.5 and 30.7% higher than with uncoated PU foam (Inset in Fig. 6).

To determine the fraction of the electrons from converted organic matter that end up in the electrical circuit, the coulombic efficiency ($\epsilon_{c,b}$) was evaluated. Data of voltage in Fig. 6 were converted to current (not shown here) using the relationship of $I = V/R_{ext}$, where I represents the current in A, V and R_{ext} are the potential in Volts and the external resistance (1 k Ω), respectively. These data were used in the following equation to calculate coulombic efficiencies of MFCs [31]:

$$\epsilon_{c,b} = \frac{M \int_0^t I dt}{F b v_{det} \Delta COD} \quad (1)$$

where M is the molecular weight of oxygen, I is the current, F is Faraday's constant, $b = 4$ is the number of electrons

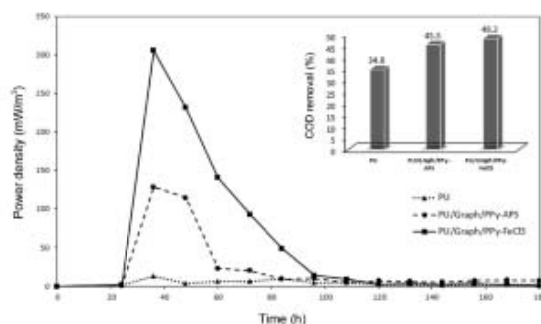


Fig. 6. Power density generated by the MFC as a function of time, and % of COD removal (inset) at the end of MFC operation.

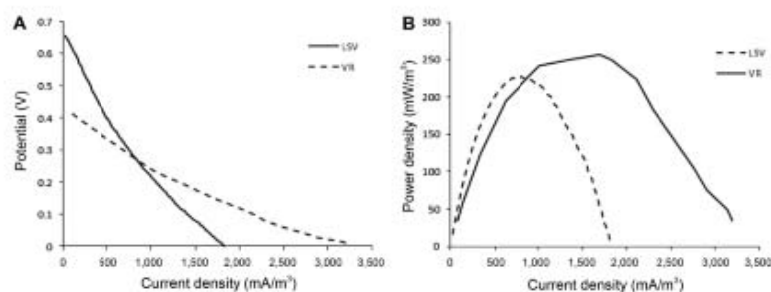


Fig. 7. Electrochemical characterization of MFC by LSV and VR methods: (A) potential and (B) power density as a function of current density.

exchanged per mole of oxygen, v_{det} is the volume of liquid in the anode compartment, and ΔCOD is the change in COD over time t . The obtained $\epsilon_{c,s}$ values for PU/Graph/PPy-FeCl₃, PU/Graph/PPy-APS and PU foam were 9.4, 6.9 and 4.4%, respectively, which demonstrated that microorganisms are able to use conducting anodes as an electron acceptor. Guo *et al.* [32] used anaerobic fluidized bed MFC to generate electricity using wastewater as fuel and activated carbon as electrode, they reported about 5% of coulombic efficiency, which was due to electron-transfer bacteria were incapable of converting all the available organics into electricity, therefore, the excessive substrate created favors the methanogens growth. In our case, the highest value of 9.4% of coulombic efficiency is relatively good, taking into account that municipal wastewater was used as fuel and that air was not fed to cathode chamber. When substrates as glucose or acetate are used as fuel, higher efficiencies can be achieved, as can be seen in the revision of Fornero *et al.* [33].

On the other hand, estimates of the maximum power generated in an MFC and the internal resistance can depend upon the technique used to obtain the polarization curve [34]. In the variable resistance (VR) method the circuit resistance is varied at fixed time intervals, ranging from 10 sec to 24 h. An alternative approach is sweeping the potential at different scan rates using a technique called linear sweep voltammetry (LSV) [22]. In this work, we compared the techniques of VR and LSV for determining internal resistance and polarization behavior for the characterization of a MFC using the PU/Graph/PPy-FeCl₃ anode, which gave the best output power density as a function of time (Fig. 6). Fig. 7 shows the electrochemical characterization of MFC by LSV and VR methods: (a) Polarization curves and (b) Power density as a function of current density. It can be observed that MFC maximum power density from PU/Graph/PPy-FeCl₃ anode by LSV

and VR methods were ~ 225 mW/m² at a current density of 700 mA/m² and ~ 250 mW/m² at a current density of 1350 mA/m², respectively. Even when current density values at which maximum occurs were very dissimilar, difference in maximum power density value between two methods was only $\sim 11\%$.

The internal resistance (R_{int}) is one of the main characteristics of a MFC, because high values tend to result in low power output of the cell. On the other hand, according to Jacobi's theorem of maximum power delivered by an electromotive force, a MFC fitted with an external resistance equal to its internal resistance will give its maximum power output [22]. Internal resistance calculated from polarization curves (Fig. 7A) by LSV and VR methods were 4.8 and 2.9 k Ω , respectively, therefore we took 3.9 k Ω as the internal resistance of MFC.

Fig. 8 shows the SEM images of the electroactive biofilm

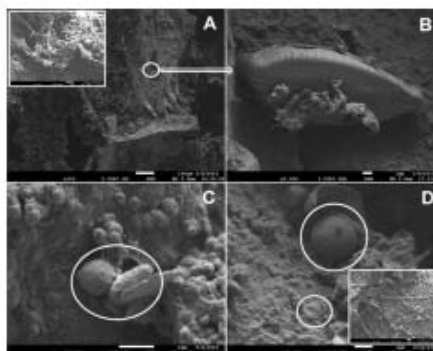


Fig. 8. Microbial colonization onto PU/Graph/PPy-FeCl₃ anode in anaerobic conditions.

grown on the PU/Graph/PPy-FeCl₃ anode after MFC operation. It can be observed that cell aggregates are formed in the anode making a thin biofilm attached to the inner surface of support. Morphologies resembling diatoms, bacillus and cocci can be observed. Although an appropriate characterization of microbial colonization of anode in the MFC was not performed, it is possible to assume that among the many bacterial species present in the bioanode there is an abundant presence of electrochemically active bacteria, considering the nature of the inoculum, the observed morphologies and the obtained power densities. Schröder [35] indicated that *Geobacter*, *Shewanella* and *Rhodospirillum rubrum* are the most well-known electrochemically active microorganisms that can inhabit aquatic sediments, such as the substrate and inoculum used in our study, being *Geobacter* species the most representative because of the great variety of substrates they can utilize. For example, Yuan *et al.* [7] observed rod-shape bacterial cells attached to the surface of an anode based on polyaniline-modified natural loofah sponge in MFC with bacteria from activated anaerobic sludge. However, considerably more work is needed in order to fully characterize microorganisms in our bioanode; we are working on massive parallel sequencing analysis and the results will be published in the future.

4. Conclusion

Surface modification of PU foam coating with graphite and semiconducting PPy synthesized with APS and FeCl₃ as oxidizing agents, allowed their use in MFC with relatively low-cost materials (cathode catalyst-free). It was possible to generate an electrical power up to 225 mW/m² when FeCl₃ was used to polymerize pyrrole monomer, which was ascribed to higher anode conductivity and surface morphology of PPy. Internal resistance of the MFC was 3.9 kΩ as an average value calculated by two electrochemical methods (LSV and VR), with coulombic efficiency of 9.4%, which is a relatively high value taking into account that municipal wastewater was used as fuel. The low-cost MFC produced operating with PU/Graph/PPy-FeCl₃ as the anode gave 2.13 times more efficiency than using pure PU foam, which makes this low-cost device interesting for scaling up process not only for energy collection but also for wastewater treatment.

Acknowledgements

Author P.P.R. acknowledges the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (Scholarship # 371995). This work was supported by the Consejo Nacional de

Ciencia y Tecnología, México (Grant # SEP-80843). Author V.M.O.M. acknowledges the hospitality of Dr. L. Farias-Cepeda at the sabbatical leave in Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila.

References

- Logan, B. E. and J. M. Regan (2006) Microbial fuel cells - challenges and applications. *Environ. Sci. Technol.* 40: 5172-5180.
- Liu, X., X. Du, X. Wang, N. Li, P. Xu, and Y. Ding (2013) Improved microbial fuel cell performance by encapsulating microbial cells with a nickel-coated sponge. *Biosens. Bioelectron.* 41: 848-851.
- Kieley, P. D., R. Cusick, D. F. Call, P. A. Selembo, J. M. Regan, and B. E. Logan (2011) Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters. *Bioresour. Technol.* 102: 388-394.
- Premier, G. C., J. R. Kim, I. Michie, R. M. Dinsdale, and A. J. Guwy (2011) Automatic control of load increases power and efficiency in a microbial fuel cell. *J. Power Sour.* 196: 2013-2019.
- Xie, X., G. Yu, N. Liu, Z. Bao, C. S. Criddle, and Y. Cui (2012) Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 5: 6862-6866.
- Fan, Y., E. Sharbrough, and H. Liu (2008) Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 42: 8101-8107.
- Yuan, Y., S. Zhou, Y. Liu, and J. Tang (2013) Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 47: 14525-14532.
- Park, H. O., S. Oh, R. Bade, and W. S. Shin (2011) Application of Fungal Moving-Bed Biofilm Reactors (MBBRs) and chemical coagulation for dyeing wastewater treatment. *KSCSE J. Civ. Eng.* 15: 453-461.
- Deng, Q., X. Li, J. E. Zuo, B. E. Logan, and A. Ling (2009) Power generation using an activated carbon fiber felt (ACFF) cathode in an upflow microbial fuel cell. *J. Power Sour.* 195: 1130-1135.
- Yuan, Y. and S. Kim (2008) Improved performance of a microbial fuel cell with polypyrrole/carbon black composite coated carbon paper anodes. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 29: 1344-1348.
- Patil, V. D., D. B. Patil, M. B. Deshmukh, and S. H. Pawar (2013) Role of modified electrode on the performance of microbial fuel cell. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol.* 2: 138-143.
- Choi, H. J., Y. M. Song, I. Chung, K. S. Ryu, and N. J. Jo (2009) Conducting polymer actuator based on chemically deposited polypyrrole and polyurethane-based solid polymer electrolyte working in air. *Smart Mater. Struct.* 18: 024006.
- Broda, C. R., J. Y. Lee, S. Sirivisoot, C. E. Schmidt, and B. S. Harrison (2011) A chemically polymerized electrically conducting composite of polypyrrole nanoparticles and polyurethane for tissue engineering. *J. Biomed. Mater. Res.* 98: 509-516.
- Chiu, H. T., J. S. Lin, and C. M. Huang (1992) The morphology and conductivity of polypyrrole/polyurethane alloy films. *J. Appl. Electrochem.* 22: 358-363.
- Bouanga, C. V., K. Fatyeyeva, P. Y. Baillif, C. Khaokong, J. F. Pilard, and M. Tabellout (2010) Dielectric relaxation phenomena and electric properties of conductive composite polyurethane/polyaniline films. *Macromol. Symp.* 290:175-184.
- Rangel-Vázquez, N. A., R. Salgado-Delgado, E. García-Hernández, and A. M. Mendoza-Martínez (2009) Characterization of

- copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI), *J. Mex. Chem. Soc.* 53: 248-252.
17. Xie, X., M. Ye, L. Hu, N. Liu, J. R. McDonough, W. Chen, H. N. Alshareef, C. S. Criddle, and Y. Cui (2012) Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes. *Energy Environ. Sci.* 5: 5265-5270.
 18. Antonio-Carmona, I. D., S. Y. Martínez-Amador, H. Martínez-Gutiérrez, V. M. Ovando-Medina, and O. González-Ortega (2015) Semiconducting polyurethane/polypyrrole/polyaniline for microorganism immobilization and wastewater treatment in anaerobic/aerobic sequential packed bed reactors. *J. Appl. Polym. Sci.* 132: 42242-42252.
 19. Eaton, A. D., L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, and M. A. H. Franson (1995) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
 20. NMX-AA-030-SCFI-2001 (2001) *Análisis de Agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-030-1981)*. Secretaría de Economía, México.
 21. Logan, B. E., B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder U., J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey (2006) Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40: 5181-5192.
 22. Sathish-Kumar, K., O. Solorza-Feria, R. Hernández-Vera, G. Vázquez-Huerta, and H. M. Poggi-Varaldo (2012) Comparison of various techniques to characterize a single chamber microbial fuel cell loaded with sulfate reducing biocatalysts. *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 15: 195-201.
 23. Borole, A. P., D. Aaron, C. Y. Hamilton, and C. Tsouris (2010) Understanding long-term changes in microbial fuel cell performance using electrochemical impedance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 44: 2740-2745.
 24. Kim, S. I. and S. H. Roh (2010) Multiwalled carbon nanotube/polycrylonitrile composite as anode material for microbial fuel cells application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10: 3271-3274.
 25. Zou, Y., C. Xiang, L. Yang, L. X. Sun, F. Xu, and Z. Cao (2008) A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material. *Int. J. Hydrogen Energy.* 33: 4856-4862.
 26. Cheng, S. and B. E. Logan (2007) Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 9: 492-496.
 27. Yuan, Y. and S. Kim (2008) Improved performance of a microbial fuel cell with polypyrrole/carbon black composite coated carbon paper anodes. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 29: 1344-1348.
 28. Pérez-Martínez, C. J., T. del Castillo-Castro, M. M. Castillo-Ortega, D. E. Rodríguez-Félix, P. J. Herrera-Franco, and V. M. Ovando-Medina (2013) Preparation of polyaniline submicro/nanostructures using L-glutamic acid: Loading and releasing studies of amoxicillin. *Synth. Met.* 184: 41-47.
 29. Gregori, B. S., M. Guerra, G. Mieres, L. Alba, A. Brown, N. A. Rangel-Vázquez, M. Sosa, and Y. de la Hoz (2008) Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopia FTIR y RMN (^1H y ^{13}C). *Rev. Iberoam. Polim.* 9: 377-388.
 30. Choi, J., H. Kim, S. Haam, and S. Y. Lee (2010) Effects of reaction sequence on the colloidal polypyrrole nanostructures and conductivity. *J. Disper. Sci. Technol.* 31: 743-749.
 31. Buitron, G. and C. Cervantes-Astorga (2013) Performance evaluation of a low-cost microbial fuel cell using municipal wastewater. *Water Air Soil Poll.* 224: 2-8.
 32. Guo, Q., S. Zhao, X. Wang, X. Yue, and L. Hou (2010) Electricity generation characteristics of an anaerobic fluidized bed microbial fuel cell. *The 13th International Conference on Fluidization - New Paradigm in Fluidization Engineering*, Art. 43: 1-8.
 33. Fomero, J. J., M. Rosenbaum, and L. T. Argenent (2010) Electric power generation from municipal, food, and animal wastewaters using microbial fuel cells. *Electroanal.* 22: 832-843.
 34. Menicucci, J. H., Beyenal, E. Marsili, R. Angathevar, G. Demir, and Z. Lewandowski (2006) Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 40: 1062-1068.
 35. Schröder, U. (2007) Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9: 2619-2629.

2 **DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA SECUENCIAL**
3 **BIOELECTROQUÍMICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL**
4 **MUNICIPAL Y GENERACIÓN DE VOLTAJE**

5 **DESIGN AND EVALUATION OF A SEQUENTIAL BIOELECTROCHEMICAL**
6 **SYSTEM FOR THE MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT AND**
7 **VOLTAGE GENERATION**

8 P. Pérez-Rodríguez¹, S.Y. Martínez-Amador^{1*}, L.A. Valdez-Aguilar¹, A. Benavides-
9 Mendoza¹, J.A. Rodríguez-de la Garza² y V.M. Ovando-Medina³

10 ¹Departamento de Botánica, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Calzada
11 Antonio Narro 1923, Buenavista, Saltillo, Coahuila, 25315, México.

12 ²Departamento de Biotecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma
13 de Coahuila, José Cárdenas Valdez y Venustiano Carranza S/N, Col. República Oriente,
14 Saltillo, Coahuila, 25280, México.

15 ³Ingeniería Química, COARA – Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera a
16 Cedral KM 5+600, San José de las Trojes, Matehuala, SLP, 78700, México.

17 Fecha de envío: 13, junio, 2017

18 **Resumen:**

19 El objetivo del presente trabajo fue evaluar a diferentes tiempos de retención hidráulica
20 (TRH) la remoción de materia orgánica y el voltaje generado durante el proceso de
21 tratamiento de agua residual municipal, utilizando una celda de combustible microbiana a
22 escala laboratorio (12 L) en modo secuencial anaerobio-aerobio (ánodo/cátodo) empleando
23 compósitos de espuma de poliuretano/grafito/polipirrol (EPU/Grafito/PPy) y espuma de
24 poliuretano/grafito (EPU/Grafito) como ánodo y cátodo, respectivamente. Se observó que,
25 la mayor eficiencia de remoción de DQO (91.8%), DBO₅ (90.6%), sólidos totales (27.8%),
26 huevos de helmintos (95.9%) y coliformes fecales (99.9%), se logró a un TRH de 72 h. Sin
27 embargo, la producción de energía eléctrica en el sistema (0.0932 V , $1.42 \times 10^{-5}\text{ A}$, 0.2202
28 mW/m^3) disminuyó de forma considerable al reducir el flujo volumétrico del influente, lo
29 que evitaba el correcto transporte del sustrato hacia las partes activas de la biopelícula
30 microbiana, incrementando así la resistencia interna del sistema ($6.57\text{ k}\Omega$). La eficiencia
31 coulombica del sistema bioelectroquímico fue de 0.0067%. Los resultados demuestran la
32 viabilidad técnica de utilizar sistemas bioelectroquímicos secuenciales como alternativa en
33 el tratamiento de aguas residuales.

34 *Palabras clave:* tratamiento de agua residual; sistema bioelectroquímico; celda de
35 combustible microbiana; poliuretano; grafito; polipirrol; tiempo de retención hidráulica.

36 **Abstract:**

37 The objective of the present work was to evaluate at different hydraulic retention times
38 (HRT) the removal of organic matter and the voltage generated during municipal
39 wastewater treatment process, using a sequential anaerobic-aerobic (anode/cathode)
40 laboratory scale microbial fuel cell (12 L) using composites of polyurethane
41 foam/graphite/polypyrrole (PUF/Graphite/PPy) and polyurethane foam/graphite

42 (PUF/Graphite) as anode and cathode, respectively. It was observed that, the highest
43 removal efficiencies of COD (91.8%), BOD₅ (90.6%), total solids (27.8%), helminth eggs
44 (95.9%) and fecal coliforms (99.9%), were achieved at a HRT of 72 H. However, the
45 electrical energy production in the system (0.0932 V, 1.42×10⁻⁵ A, 0.2202 mW/m³)
46 decreased considerably by reducing the volumetric flow rate of the influent, which
47 prevented the correct transport of the substrate to the active parts of the microbial biofilm,
48 thus increasing the internal resistance of the system (6.57 kΩ). The coulombic efficiency of
49 the bioelectrochemical system was 0.0067%. The results demonstrate the technical
50 feasibility of using sequential bioelectrochemical systems as an alternative in the treatment
51 of wastewater.

52 *Keywords:* wastewater treatment; bioelectrochemical system; microbial fuel cell;
53 polyurethane; graphite, polypyrrole, hydraulic retention time.

54

55 1. Introducción

56 Actualmente, los sistemas bioelectroquímicos (SBE), como tecnología energética y
57 ambientalmente sustentable, han generado interés de la comunidad científica en el mundo,
58 debido a su capacidad simultánea para la generación de energía eléctrica y el tratamiento de
59 distintos residuos (Rabaey y Verstraete, 2005; Domínguez-Maldonado *y col.* 2014; Liu *y*
60 *col.* 2014). Al compararlos con otros dispositivos convencionales, los SBE destacan por su
61 capacidad de operar a temperatura ambiente, utilizar una amplia variedad de sustratos
62 (glucosa, celulosa, residuos orgánicos), y en la mayoría de los casos, no requieren metales
63 preciosos tales como el platino, oro o plata como catalizadores (Pant *y col.* 2012). De entre
64 este tipo de sistemas, el que más destaca por su versatilidad son las celdas de combustible
65 microbianas (CCM), las cuales generan energía eléctrica a partir de la oxidación de
66 compuestos orgánicos utilizando microorganismos exoelectrógenos (metabolismo que
67 fomenta la transferencia electrónica extracelular) como catalizadores (Valdez-Ojeda *y col.*
68 2014; Zhao *y col.* 2017).

69 Los principales factores clave a considerar durante el diseño y construcción de SBE/CCM
70 son, el tipo de material (pueden ser a base de carbono, metales o polímeros
71 semiconductores) y el área superficial de los electrodos, la implementación de colectores de
72 corriente, el tipo de separador entre compartimentos (intercambiador de iones), y las rutas
73 metabólicas de las bacterias exoelectrogénicas asociadas a la superficie de los electrodos
74 (Logan, 2010). Sin embargo, estos factores también pueden a su vez ser considerados como
75 grandes desafíos al intentar escalar este tipo de sistemas (Heidrich *y col.* 2013). En
76 consecuencia, gran parte de los estudios realizados a escala planta piloto, para el
77 tratamiento de aguas residuales o la generación de energía eléctrica en SBE/CCM,
78 involucran la preparación, caracterización u optimización de alguna de estas variables
79 (Bajracharya *y col.* 2016). Por ejemplo, Lu *y col.* (2014) diseñaron un SBE de doble
80 columna (50 L) empacado con una muestra de suelo contaminado por hidrocarburos para
81 investigar la biodegradación pasiva de los compuestos orgánicos utilizando electrodos de
82 bajo costo (grafito granular). Análogamente Tao *y col.* (2011) fabricaron un SBE escala
83 planta piloto (16 L) con el objetivo de remover iones de cobre (Cu²⁺) por medio de su
84 reducción y posterior precipitación electroquímica. Estos autores observaron, que, al

85 disminuir la distancia entre los electrodos, disminuía a su vez la resistencia interna del
86 sistema, lo que producía un incremento considerable en la densidad de potencia generada y
87 la remoción de iones metálicos. Por otra parte, Rabaey *y col.* (2010) utilizaron una CCM de
88 doble compartimento (1 L) para producir sosa cáustica (NaOH) en el compartimento
89 catódico de la celda, mediante la oxidación de una solución de acetato de sodio como
90 sustrato (compartimento anódico). Para validar los resultados obtenidos, los autores
91 sustituyeron la solución original por una muestra de agua residual de la industria cervecera
92 y verificaron la eficacia para la generación de corriente eléctrica (0.38 A) y producción de
93 NaOH (61%). En otro trabajo, Hiegemann *y col.* (2016) acoplaron una CCM de 45 L al
94 proceso primario de una planta tratadora de aguas residuales (PTAR), para determinar su
95 capacidad de remover materia orgánica e inorgánica mediante el proceso
96 bioelectroquímico, demostrando que, a un TRH de 22 h, la demanda química de oxígeno
97 (DQO) disminuyó un 24%, mientras que su eficiencia coulombica alcanzaba valores del
98 24.8%. Por último, Zhang *y col.* (2013) instalaron dos CCM de 4 L en una PTAR municipal
99 para evaluar, durante 400 días, el comportamiento de la DQO en las celdas. Los resultados
100 mostraron una eficiencia de remoción de la DQO superior al 65% a un TRH de 11 h,
101 demostrando la viabilidad de utilizar esta tecnología a escala industrial.

102 Por lo tanto, los SBE pueden ser utilizados en el tratamiento de aguas residuales,
103 promoviendo la remoción de materia orgánica y el aprovechamiento de energía eléctrica. El
104 objetivo de este trabajo fue evaluar a diferentes TRH la remoción de materia orgánica, y
105 voltaje generado durante el tratamiento de agua residual municipal (ARM), utilizando una
106 CCM a escala laboratorio (12 L) de forma secuencial anaerobia-aerobia (ánodo/cátodo).

107

108 **2. Metodología**

109 *2.1. Métodos analíticos*

110 La DQO (NMX-AA-030/2-SCFI-2011), la DBO₅ (NMX-AA-028-SCFI-2001), los sólidos
111 totales (NMX-AA-034-SCFI-2001), los huevos de helmintos (NMX-AA-113-SCFI-2012),
112 y las coliformes fecales (NMX-AA-42-1987), fueron determinadas en el influente y
113 efluente de cada compartimento en todos los TRH estudiados (24, 48 y 72 horas). Todos los
114 reactivos y medios de cultivo utilizados en las diferentes técnicas de análisis eran grado
115 analítico.

116 *2.2. Preparación de los electrodos*

117 La EPU fue cortada en piezas con forma de discos de 11 cm de diámetro y 0.8 cm de
118 espesor. Posteriormente las piezas fueron sometidas a un proceso de recubrimiento con
119 grafito y polipirrol para obtener los compósitos que fueron empleados como electrodos en
120 el SBE, tal y como lo describe Pérez-Rodríguez *y col.* (2016).

121

122 *2.3. Construcción del sistema bioelectroquímico y operación*

123 La Figura 1 muestra el diagrama del SBE secuencial (CCM tipo H) utilizado en estos
124 experimentos. El SBE constaba de un volumen total de 12 L (6 L por compartimento), en
125 su interior se instalaron 8 electrodos (ánodo con compósito de EPU/Grafito/PPy y cátodo
126 con compósito de EPU/Grafito) acoplados en cada compartimento a varillas de acero
127 inoxidable como colector de electrones. Ambos compartimentos fueron separados por una
128 membrana de intercambio catiónico (CMI-7000 marca International Membranes Inc.)
129 previamente hidratada (en una solución de NaCl al 5% por 12 h). El SBE secuencial fue
130 alimentado con ARM previamente colectada del módulo de recepción de la PTAR del
131 Bosque Urbano Ejército Mexicano de la Ciudad de Saltillo, Coahuila, por medio de una
132 bomba peristáltica (MANOSTAT, 72-310-000). El ARM entraba al compartimento anódico
133 (anaerobio) y después hacia el compartimento catódico (aerobio, equipado con un difusor
134 de aire). La generación de voltaje (V) fue medida con un multímetro digital (Fluke 289 -
135 Trendcapture). La densidad de potencia (W/m^3) generada en el SBE fue calculada como

$$P_v = \frac{UI}{V}$$

136 donde P_v es la densidad de potencia volumétrica (W/m^3), I es la corriente eléctrica (A), U
137 es el voltaje (V), y V es el volumen del compartimento anódico (Luo *et al.*, 2010). Por otra
138 parte, y con base en lo propuesto por Logan *y col.* (2006), la eficiencia coulombica (%) fue
139 calculada como

$$\varepsilon_{cb} = \frac{MI}{Fbq\Delta DQO}$$

140 donde $M = 32$, correspondiente al peso molecular del oxígeno, I es la corriente eléctrica (A)
141 en el sistema, F es la constante de Faraday, b es el número de electrones intercambiados por
142 mol de oxígeno, q es el flujo volumétrico de entrada y ΔDQO es la diferencia entre el valor
143 del influente y efluente de DQO (mg/L). Las curvas de polarización y densidad de potencia
144 fueron calculadas por el método de resistencia variable, aplicando resistencias externas de
145 entre $50 \times 10^{-3} \text{ k}\Omega$ a $100 \text{ k}\Omega$ cuando el sistema alcanzaba un voltaje estable (Sathish-Kumar
146 *y col.* 2012). Se establecieron 3 TRH de 24, 48 y 72 h para determinar la eficiencia de
147 remoción de materia orgánica y cuantificar la densidad de potencia generada en el sistema
148 (en función del volumen del compartimento anódico). Es importante mencionar que, de
149 cada TRH, la mitad del tiempo el ARM pasaba en el compartimento anódico y la otra mitad
150 en el compartimento catódico. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura
151 ambiente y por triplicado. **[Insertar Fig. 1]**

152

153 2.4. Inmovilización de microorganismos en los compósitos

154 La CCM empacada con los respectivos compósitos anteriormente mencionados fue
155 inoculada con ARM de la PTAR del Gran Bosque Urbano, Ejército Mexicano,
156 recirculándola en cada uno de los compartimentos por 30 días para permitir el desarrollo de
157 microorganismos tanto en el ánodo como en el cátodo. El ARM en recirculación fue
158 sustituida al alcanzar un valor inferior a los 100 mg de DQO/L. Este proceso fue llevado a
159 cabo a temperatura ambiente.

160

161 3. Resultados y discusión

162 La fracción orgánica presente en el ARM tratada mediante un SBE secuencial, actuó como
163 donador de electrones durante la generación de energía eléctrica en el sistema, permitiendo
164 una acción en conjunto con el objetivo de aumentar el valor agregado del proceso
165 (Mohanakrishna *y col.* 2010).

166

167 3.1. Tratamiento del agua residual municipal

168 La concentración de materia orgánica en el efluente varió de forma considerable al
169 modificar el TRH en el SBE. La DQO fue medida antes de la entrada al SBE (influyente),
170 después de pasar por el compartimento anódico y al salir del compartimento catódico, la
171 suma de la remoción en cada compartimento es el porcentaje total de remoción. En
172 promedio, la eficiencia de remoción de DQO total en el sistema fue de 58.34%, 76.88% y
173 91.76% a TRH de 24, 48 y 72 h, respectivamente. Como se muestra en la Figura 2, el TRH
174 en el SBE, afecta principalmente el desempeño obtenido en el compartimento anódico de la
175 celda (panel a), ya que a un TRH de 24 horas el compartimento anódico solo removió
176 12.15% de la DQO, mientras que el compartimento catódico un 46.19%. Al incrementar el
177 TRH a 48 y 72 horas, la remoción en el compartimento anódico aumento en un 26.3% y
178 46.3%, respectivamente. La remoción de la DQO en el compartimento catódico se mantuvo
179 relativamente constante en los tres TRH probados entre un 45% a 50%, por lo cual, en un
180 estudio futuro se podrían probar TRH menores a 12 horas en el compartimento catódico de
181 la CCM para determinar si la remoción de la DQO sigue constante. De forma similar, Abiri
182 *y col.* (2017) al tratar agua residual de una industria textil, detectaron que el compartimento
183 aerobio (22 h) de un reactor secuencial (anaerobio-aerobio) requería un menor TRH que el
184 compartimento anaerobio (34 h), para alcanzar valores similares (o superiores) de remoción
185 de materia orgánica, mismo comportamiento detectado por López-López *y col.* (2008) al
186 utilizar un sistema secuencial anaerobio-aerobio en el tratamiento de agua residual del
187 rastro. Al transcurrir 150 días de operación, la eficiencia de remoción de DQO en el SBE
188 disminuyó de forma significativa (datos no mostrados), a causa del descenso de la
189 temperatura ambiental (0-10°C), por lo que se pospuso el resto de los experimentos hasta
190 que fueran detectadas temperaturas más cálidas (20-30°C) que fomentaran la
191 biodegradación del sustrato. De la misma manera, Cheng *y col.* (2011) observaron que al
192 bajar la temperatura en el sistema (4-10°C), disminuía la eficiencia de remoción de materia
193 orgánica y producción de energía eléctrica en una CCM de un solo compartimento, y
194 atribuían este fenómeno a la disminución del metabolismo de las bacterias adheridas a la
195 superficie del ánodo. **[Insertar Fig. 2]**

196 Como se observa en la Tabla 1, los resultados más notables fueron obtenidos a un TRH de
197 72 h, logrando una remoción de DBO₅, sólidos totales, huevos de helmintos y coliformes
198 fecales del 90.6%, 27.8%, 95.9% y 99.9%, respectivamente. Dependiendo del parámetro
199 analizado en el SBE, se considera que existen distintos tipos de procesos que permitieron la
200 eliminación de estos contaminantes. La remoción de la DBO₅ depende en su totalidad, de la
201 capacidad de los microorganismos adheridas a los electrodos para oxidar la materia

202 orgánica en el sistema, por lo que se le considera un fenómeno de naturaleza
203 bioelectroquímico (Kharkwal *y col.* 2017). Por otra parte, los sólidos totales presentes en la
204 muestra, son solubilizados en el compartimento anódico debido a la disminución del pH de
205 7.2 a 5.4 (datos no mostrados), que se alcanzan durante la digestión anaerobia del sustrato
206 (acidogénesis), facilitando la asimilación y reduciendo su concentración final (Xiao *y col.*
207 2011). Lo anterior, se presentó a cualquier TRH aplicado en el SBE, por lo que se descarta
208 que el valor del pH alcanzado influya en la eficiencia de remoción de materia orgánica en el
209 compartimento anódico de la celda (anaerobio). Finalmente, el crecimiento y desarrollo de
210 microorganismos exoelectrógenos altamente competitivos, sumado al pH básico del
211 compartimento catódico, impiden la reproducción de patógenos como los huevos de
212 helmintos y coliformes fecales dentro del SBE, reduciendo su población de forma
213 significativa (Koné *y col.* 2007). [Insertar Tabla 1]

214

215 3.2. Generación de energía eléctrica

216 Existe un gran número de factores que pueden afectar la eficiencia eléctrica de una CCM
217 (composición química y estructural de los electrodos, fuerza iónica de la solución,
218 naturaleza del sustrato, espaciado entre electrodos, resistencia interna y externa de la celda,
219 etc.), dentro de ellos, el que más destaca es la relación entre el ánodo y los
220 microorganismos exoelectrógenos que habitan en su superficie, debido al impacto que
221 presenta en la densidad de potencia generada (Kim y Roh, 2010). Considerando lo anterior,
222 compósitos de EPU/Grafito/PPy y ÉPU/Grafito fueron evaluados en los compartimentos
223 anódico y catódico, respectivamente, del SBE secuencial para determinar su capacidad de
224 capturar la energía eléctrica generada por la biopelícula microbiana a distintos TRH. Los
225 valores máximos de voltaje (0.097 V), corriente eléctrica (2.47×10^{-5} A) y densidad de
226 potencia (0.3996 mW/m^2) alcanzados fueron registrados a un TRH de 24 h (Tabla 2).
227 Paralelamente, la eficiencia coulombica (fracción de electrones recuperados como energía
228 eléctrica a partir de la oxidación de materia orgánica en el sistema) calculada para los TRH
229 de 24, 48 y 72 h fue de 0.0066%, 0.0059% y 0.0067%, lo que demostró que los
230 microorganismos adheridos a la superficie del ánodo son capaces de utilizar este material
231 como aceptor final de electrones, sin depender del TRH aplicado al SBE (Zou *y col.* 2008).
232 Es importante destacar que la relación inversa que se presenta entre el desempeño eléctrico
233 de la celda y la eficiencia de remoción de materia orgánica se debe, principalmente a que a
234 TRH cortos se logra mayor generación de electricidad, pero disminuye la eficiencia de
235 remoción de la materia orgánica presente en el agua residual. Este fenómeno fue reportado
236 por Akman *y col.* (2013) que observaron un aumento en la generación de electricidad al
237 evaluar una CCM alimentada de forma continua con agua residual sintética (glucosa y
238 minerales), al disminuir el TRH de 2 a 1.5, 1 y 0.5 días. En un estudio realizado por Ge *y*
239 *col.* (2013) en el cual evaluaron el efecto del TRH en el desempeño de una CCM osmótica
240 alimentada con agua residual doméstica, detectaron que al disminuir el TRH de 24 a 6
241 horas (con lo cual aumenta la carga orgánica), se incrementó la generación de electricidad,
242 de tal manera que la generación de la corriente estaba limitada por el suministro orgánico.
243 Efecto que también observaron Ma *y col.* (2016), al estudiar el efecto del TRH en el
244 desempeño de una CCM para tratar agua residual de una granja porcina, por lo cual
245 mencionan que algunas razones son, que el ánodo de una CCM contiene 2 tipos de
246 microorganismos como bacterias adheridas y bacterias suspendidas, las bacterias

247 suspendidas podrían degradar los compuestos orgánicos biodegradables (y con mayor
248 lentitud los compuestos orgánicos disueltos) mientras que las bacterias adheridas generan
249 electricidad via generación de electrones a través de la transformación de compuestos
250 orgánicos en electricidad. También cabe destacar, que los resultados obtenidos en el
251 presente estudio, en relación a la generación de energía eléctrica durante el proceso de
252 tratamiento, fue bajo comparado con otros autores bajo condiciones similares (Jiang *y col.*
253 2011, 300 mW/m², 0.3% E_{Cb} ; Zhang *y col.* 2010, 4.4 W/m³, 3.83% E_{Cb} ; Mohan *y col.* 2008,
254 8.89 mW/m², 8.2% E_{Cb}).

255 La resistencia interna (R_{im}) del SBE fue calculada por el método de resistencia variable
256 (RV), obteniendo valores de 3923.998 Ω , 6132.695 Ω y 6572.758 Ω a TRH de 24, 48 y 72
257 h, respectivamente (Tabla 2). Un bajo flujo volumétrico del influente al SBE, como ocurre
258 a TRH largos (≥ 24 h), puede limitar el transporte del sustrato a la biopelícula microbiana
259 (Behera y Ghangrekar, 2009) lo que incrementa la R_{im} del sistema, disminuyendo la
260 densidad de potencia máxima alcanzada (ElMekawy *y col.* 2013). **[Insertar Tabla 2]**

261

262 Conclusiones

263 Los resultados obtenidos muestran un gran potencial para el uso de los SBE a mayor escala
264 para el tratamiento de agua residual municipal. Cabe recalcar que se logró una reducción
265 sustancial de la concentración de DQO, DBO₅, sólidos totales, huevos de helmintos y
266 coliformes fecales. La remoción simultánea de estos contaminantes durante la operación del
267 SBE, puede ser atribuida a procesos como el tratamiento biológico anaerobio-aerobio,
268 disociación electrolítica, oxidación electroquímica e inhibición competitiva microbiana. La
269 aplicación de un compuesto semiconductor (EPU/Grafito/PPy) en el compartimento
270 anódico del SBE, promovió la adhesión de microorganismos exoelectrógenos y la captura
271 de energía eléctrica en la celda. Sin embargo, el SBE mostró no ser un buen
272 generador/colector de energía eléctrica según lo comparado con otros autores. Un futuro
273 estudio en donde se modifiquen algunos parámetros operacionales del SBE empleado en
274 esta investigación, como, por ejemplo, la reducción de la resistencia interna del sistema y a
275 una temperatura controlada, podría realizarse para conocer si hay una mayor conversión de
276 materia orgánica a corriente eléctrica, que pudiera ser más atractivo.

277

278 Agradecimientos

279 El autor P.P.R. agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México por la beca
280 doctoral otorgada (Beca #371995). V.M.O.M. agradece al financiamiento parcial de este
281 trabajo a través del proyecto (CONACYT-PN-384).

282

283 Referencias

284

- 285 Abiri, F., Fallah, N., & Bonakdarpour, B. (2017). Sequential anaerobic-aerobic biological
286 treatment of colored wastewaters: case study of a textile dyeing factory wastewater.
287 *Water Science and Technology*, 75(6), 1261-1269. DOI: 10.2166/wst.2016.531.
- 288 Akman, D., Cirik, K., Ozdemir, S., Ozkaya, B., & Cinar, O. (2013). Bioelectricity
289 generation in continuously-fed microbial fuel cell: effects of anode electrode material
290 and hydraulic retention time. *Bioresource Technology*, 149, 459-464. Disponible en?
291 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413015344>
292
- 293 Bajracharya, S., Sharma, M., Mohanakrishna, G., Benneton, X. D., Strik, D. P., Sarma, P.
294 M., & Pant, D. (2016). An overview on emerging bioelectrochemical systems
295 (BESs): Technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery,
296 chemical production and beyond. *Renewable Energy*, 98, 153-170. Disponible en:
297 <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.002>.
- 298 Behera, M., & Ghangrekar, M. M. (2009). Performance of microbial fuel cell in response
299 to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource*
300 *Technology*, 100(21), 5114-5121. Disponible en:
301 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.020>.
- 302 Cheng, S., Xing, D., & Logan, B. E. (2011). Electricity generation of single-chamber
303 microbial fuel cells at low temperatures. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1913-
304 1917. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.05.016>.
- 305 Dominguez-Maldonado, J. A., García-Rodríguez, O., Aguilar-Vega, M., Smit, M., &
306 Alzate-Gaviria, L. (2014). Disminución de la capacidad de intercambio catiónico en
307 una pila de combustible microbiana y su relación con la densidad de potencia. *Revista*
308 *mexicana de ingeniería química*, 13(2), 527-538. Disponible en:
309 [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382014000200017&lng=es&tlng=pt)
310 [27382014000200017&lng=es&tlng=pt](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382014000200017&lng=es&tlng=pt).
- 311 ElMekawy, A., Hegab, H. M., Dominguez-Benetton, X., & Pant, D. (2013). Internal
312 resistance of microfluidic microbial fuel cell: challenges and potential
313 opportunities. *Bioresource Technology*, 142, 672-682. Disponible en:
314 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.061>.
- 315 Ge, Z., Ping, Q., Xiao, L., & He, Z. (2013). Reducing effluent discharge and recovering
316 bioenergy in an osmotic microbial fuel cell treating domestic
317 wastewater. *Desalination*, 312, 52-59. Disponible en:
318 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412004912>
- 319 Heidrich, E. S., Dolfing, J., Scott, K., Edwards, S. R., Jones, C., & Curtis, T. P. (2013).
320 Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial
321 electrolysis cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(15), 6979-6989. DOI:
322 10.1007/s00253-012-4456-7.
- 323 Hiegemann, H., Herzer, D., Nettmann, E., Lübken, M., Schulte, P., Schmelz, K. G.,
324 Gredigk-Hoffmann, S., & Wichern, M. (2016). An integrated 45 L pilot microbial
325 fuel cell system at a full-scale wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*,
326 218, 115-122. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.052>.
- 327 Ieropoulos, I., Winfield, J., & Greenman, J. (2010). Effects of flow-rate, inoculum and
328 time on the internal resistance of microbial fuel cells. *Bioresource Technology*,
329 101(10), 3520-3525. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.108>.
- 330 Jiang, D., Curtis, M., Troop, E., Scheible, K., McGrath, J., Hu, B., ... & Li, B. (2011). A
331 pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs)

- 332 to enhance the power production in wastewater treatment. *International Journal of*
 333 *Hydrogen Energy*, 36(1), 876-884. Disponible en:
 334 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.074>.
- 335 Kharkwal, S., Tan, Y. C., Lu, M., & Ng, H. Y. (2017). Development and Long-Term
 336 Stability of a Novel Microbial Fuel Cell BOD Sensor with MnO₂
 337 Catalyst. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(2), 276. DOI:
 338 10.3390/ijms18020276.
- 339 Kim, S. I., & Roh, S. H. (2010). Multiwalled carbon nanotube/polyacrylonitrile composite
 340 as anode material for microbial fuel cells application. *Journal of Nanoscience and*
 341 *Nanotechnology*, 10(5), 3271-3274. Disponible en:
 342 <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2347>.
- 343 Koné, D., Cofie, O., Zurbrugg, C., Gallizzi, K., Moser, D., Drescher, S., & Strauss, M.
 344 (2007). Helminth eggs inactivation efficiency by faecal sludge dewatering and co-
 345 composting in tropical climates. *Water Research*, 41(19), 4397-4402. Disponible en:
 346 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.024>.
- 347 Liu, X. W., Li, W. W., & Yu, H. Q. (2014). Cathodic catalysts in bioelectrochemical
 348 systems for energy recovery from wastewater. *Chemical Society Reviews*, 43(22),
 349 7718-7745. DOI: 10.1039/C3CS60130G.
- 350 Logan, B. E. (2010). Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems.
 351 *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(6), 1665-1671. Disponible en: DOI:
 352 10.1007/s00253-009-2378-9.
- 353 Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman,
 354 P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and
 355 technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181-5192. Disponible
 356 en: DOI: 10.1021/es0605016.
- 357 López-López, A., De la Barrera-Fraire, J., & Vallejo-Rodríguez, R. (2008). Acoplamiento
 358 de un sistema Anaerobio/Aerobio para el tratamiento de agua residual de rastro.
 359 *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 4(2):269-277. Disponible en:
 360 [http://www.itson.mx/publicaciones/rlrn/Documents/v4-n2-31-acoplamiento-de-un-](http://www.itson.mx/publicaciones/rlrn/Documents/v4-n2-31-acoplamiento-de-un-sistema-anaerobio-aerobio-para-el-tratamiento-de-agua-residual-de-rastro.pdf)
 361 [sistema-anaerobio-aerobio-para-el-tratamiento-de-agua-residual-de-rastro.pdf](http://www.itson.mx/publicaciones/rlrn/Documents/v4-n2-31-acoplamiento-de-un-sistema-anaerobio-aerobio-para-el-tratamiento-de-agua-residual-de-rastro.pdf)
- 362 Lu, L., Yazdi, H., Jin, S., Zuo, Y., Fallgren, P. H., & Ren, Z. J. (2014). Enhanced
 363 bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil using pilot-scale
 364 bioelectrochemical systems. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 8-15. Disponible
 365 en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.060>.
- 366 Luo, Y., Zhang, R., Liu, G., Li, J., Li, M., & Zhang, C. (2010). Electricity generation from
 367 indole and microbial community analysis in the microbial fuel cell. *Journal of*
 368 *Hazardous Materials*, 176(1), 759-764. Disponible en:
 369 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.100>.
- 370 Ma, D., Jiang, Z. H., Lay, C. H., & Zhou, D. (2016). Electricity generation from swine
 371 wastewater in microbial fuel cell: Hydraulic reaction time effect. *International*
 372 *Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21820-21826. Disponible en:
 373 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916310746>.
- 374 Mohan, S. V., Raghavulu, S. V., & Sarma, P. N. (2008). Biochemical evaluation of
 375 bioelectricity production process from anaerobic wastewater treatment in a single
 376 chambered microbial fuel cell (MFC) employing glass wool membrane. *Biosensors*
 377 *and Bioelectronics*, 23(9), 1326-1332. Disponible en:
 378 <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.11.016>

- 379 Mohanakrishna, G., Mohan, S. V., & y Sarma, P. N. (2010). Bio-electrochemical treatment
380 of distillery wastewater in microbial fuel cell facilitating decolorization and
381 desalination along with power generation. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1),
382 487-494. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.059>.
- 383 NMX-AA-028-SCFI-2001. (2001). *Análisis de Agua – Determinación de la Demanda*
384 *Bioquímica de Oxígeno en aguas Naturales, Residuales (DBO₅) y Residuales*
385 *Tratadas – Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-028-1981)*. Secretaría de
386 Economía, México. Disponible en: [http://www.aniiq.org.mx/pqta/pdf/NMX-AA-
388 quimiscosorg.pdf](http://www.aniiq.org.mx/pqta/pdf/NMX-AA-
387 quimiscosorg.pdf).
- 389 NMX-AA-030/2-SCFI-2011. (2011). *Análisis de Agua – Determinación de la Demanda*
390 *Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas – Método*
391 *de Prueba – Parte 2 – Determinación del Índice de la Demanda Química de Oxígeno*
392 *– Método de Tubo Sellado a Pequeña Escala*. Secretaría de Economía, México.
393 Disponible en: [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166775/NMX-AA-
395 030-2-SCFI-2011.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166775/NMX-AA-
394 030-2-SCFI-2011.pdf).
- 396 NMX-AA-034-SCFI-2015. (2015). *Análisis de Agua – Medición de Sólidos y Sales*
397 *Disueltas en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas – Método de Prueba*
398 *(Cancela a la NMX-AA-034-SCFI-2001)*. Secretaría de Economía, México.
399 Disponible en: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-
401 034-scfi-2015.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-
400 034-scfi-2015.pdf).
- 402 NMX-AA-113-SCFI-2012. (2012). *Análisis de Agua – Medición del Numero de Huevos de*
403 *Helminto en Aguas Residuales y Residuales Tratadas por Observación Microscópica*
404 *– Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-113-SCFI-1999)*. Secretaría de
405 Economía, México. Disponible en:
406 [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166809/NMX-AA-113-SCFI-
408 2012.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166809/NMX-AA-113-SCFI-
407 2012.pdf).
- 409 NMX-AA-42-1987. (1987). *Calidad del Agua Determinación del Numero Más Probable*
410 *(NMP) de Coliformes Totales, Coliformes Fecales (Termotolerantes) y Escherichia*
411 *Coli Presuntiva*. Secretaria de Comercio y Fomento Industrial (Actualmente
412 Secretaria de Economía), México. Disponible en:
413 <http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa042.pdf>.
- 414 Pant, D., Singh, A., Van Bogaert, G., Olsen, S. I., Nigam, P. S., Diels, L., &
415 Vanbroekhoven, K. (2012). Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy
416 production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters.
417 *Royal Society of Chemistry Advances*, 2(4), 1248-1263. DOI: 10.1039/C1RA00839K.
- 418 Pérez-Rodríguez, P., Ovando-Medina, V. M., Martínez-Amador, S. Y., & Rodríguez-de la
419 Garza, J. A. (2016). Bioanode of polyurethane/graphite/polypyrrole composite in
420 microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 21(2), 305-313.
421 Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12257-015-0628-5>.
- 422 Rabaey, K., & Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy
423 generation. *TRENDS in Biotechnology*, 23(6), 291-298. Disponible en:
424 <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.04.008>
- 425 Rabaey, K., Butzer, S., Brown, S., Keller, J., & Rozendal, R. A. (2010). High current
426 generation coupled to caustic production using a lamellar bioelectrochemical system.
427 *Environmental Science & Technology*, 44(11), 4315-4321. Disponible en: DOI:
428 10.1021/es9037963.

- 425 Sathish-Kumar, K., Solorza-Feria, O., Hernández-Vera, R., Vazquez-Huerta, G., & Poggi-
 426 Varaldo, H. M. (2012). Comparison of various techniques to characterize a single
 427 chamber microbial fuel cell loaded with sulfate reducing biocatalysts. *Journal of New*
 428 *Materials for Electrochemical Systems*, 15, 195-201. Disponible en:
 429 <https://doi.org/10.14447/jnmes.v15i3.65>.
- 430 Tao, H. C., Zhang, L. J., Gao, Z. Y., & Wu, W. M. (2011). Copper reduction in a pilot-
 431 scale membrane-free bioelectrochemical reactor. *Bioresource Technology*, 102(22),
 432 10334-10339. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.116>.
- 433 Valdez-Ojeda, R., Aguilar-Espinosa, M., Gómez-Roque, L., Canto-Canché, B., Escobedo
 434 Gracia-Medrano, R. M., Domínguez-Maldonado, J., & Alzate-Gaviria, L. (2014).
 435 Identificación genética del bioánodo y biocátodo de una celda de electrolisis
 436 microbiana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(2), 573-581. Disponible
 437 en: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-
 438 27382014000200021&lng=es&tlng=en](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382014000200021&lng=es&tlng=en).
- 439 Xiao, B., Yang, F., & Liu, J. (2011). Enhancing simultaneous electricity production and
 440 reduction of sewage sludge in two-chamber MFC by aerobic sludge digestion and
 441 sludge pretreatments. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1), 444-449. Disponible
 442 en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.058>.
- 443 Zhang, F., Ge, Z., Grimaud, J., Hurst, J., & He, Z. (2013). Long-term performance of liter-
 444 scale microbial fuel cells treating primary effluent installed in a municipal wastewater
 445 treatment facility. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4941-4948. DOI:
 446 10.1021/es400631r.
- 447 Zhang, F., Jacobson, K. S., Torres, P., & He, Z. (2010). Effects of anolyte recirculation
 448 rates and catholytes on electricity generation in a litre-scale upflow microbial fuel
 449 cell. *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1347-1352. DOI: 10.1039/C001201G.
- 450 Zhao, N., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2017). Electricity generation and microbial
 451 community in response to short-term changes in stack connection of self-stacked
 452 submersible microbial fuel cell powered by glycerol. *Water Research*, 109, 367-374.
 453 Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.064>.
- 454 Zou, Y., Xiang, C., Yang, L., Sun, L. X., Xu, F., & Cao, Z. (2008). A mediatorless
 455 microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode
 456 material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(18), 4856-4862. Disponible
 457 en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.061>.

458 Índice de figuras

459 **Figura 1** Esquema del SBE utilizado en los experimentos.

460 **Figura 2** Eficiencia de remoción de DQO (%) en el SBE a tiempos de retención hidráulica
 461 (TRH) de, a) 24 h, b) 48 h y c) 72 h.

462

463 Índice de tablas

464 **Tabla 1** Desempeño promedio obtenido en el tratamiento de agua residual municipal a
 465 distintos TRH en el SBE/CCM.

466 **Tabla 2** Desempeño electroquímico promedio obtenido en el SBE durante el tratamiento de
467 agua residual municipal a distintos TRH.

468

469

470

471

472

473

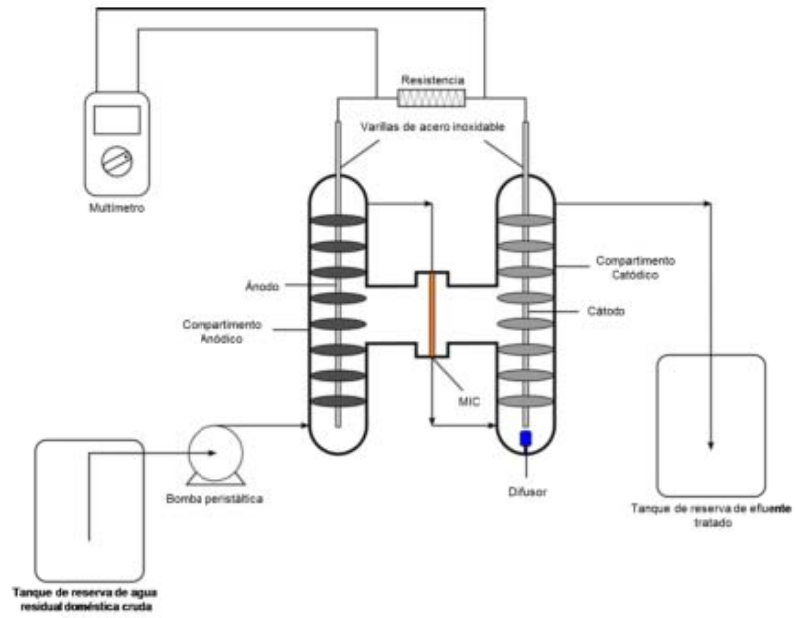
474

475

476

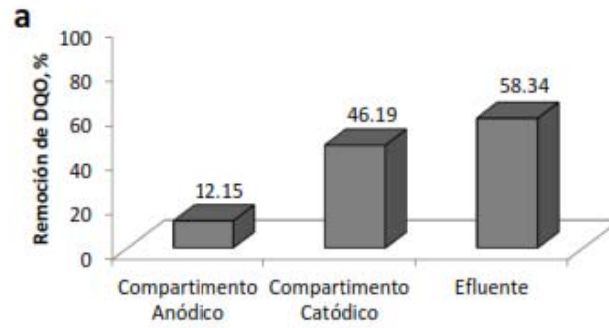
477

478

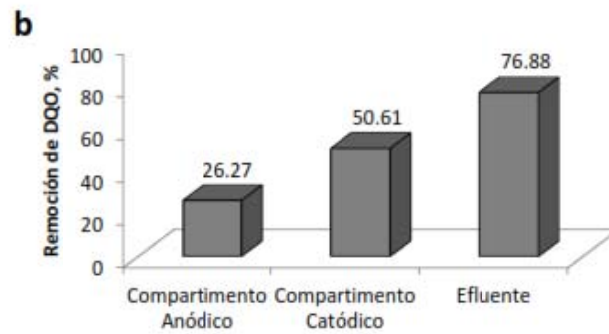


479
480
481

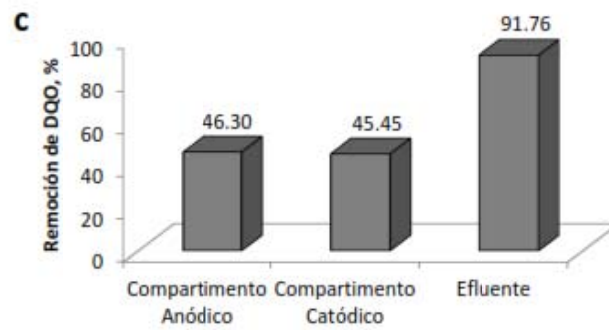
Figura 1 Esquema del SBE utilizado en los experimentos.



482



483



484

485

486

Figura 2 Eficiencia de remoción de DQO (%) en el SBE a tiempos de retención hidráulica (TRH) de, a) 24 h, b) 48 h y c) 72 h.

487 **Tabla 1** Desempeño promedio obtenido en el tratamiento de agua residual municipal a
 488 distintos TRH en el SBE.

Parámetro	Tiempo de retención hidráulica (TRH)					
	24 h		48 h		72 h	
	Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente
DQO (mg/L)	764.96	318.66	782.37	180.88	828.66	68.29
DBO ₅ (mg/L)	385.01	135.09	344.47	85.17	364.74	34.44
ST (mg/L)	1172.22	861.11	1233.33	938.88	1238.88	894.44
pH	7.33	8.3	7.25	8.23	7.28	8.1
Huevos de helmintos (h/L)	200	12	240	11	220	9
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	1 x 10 ⁷	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁵	1 x 10 ³	1 x 10 ⁶	1 x 10 ³

489 ^a Valores promedio después de 3 ciclos de operación.

490

491 **Tabla 2** Desempeño electroquímico promedio obtenido en el SBE durante el tratamiento de
 492 agua residual municipal a distintos TRH.

Tiempo de retención hidráulica (TRH)	Voltaje (V)	Densidad de potencia (mW/m ³)	Corriente eléctrica (A)	Resistencia interna (Ω)	Eficiencia coulombica (%)
24 h	0.097	0.3996	2.47×10 ⁻⁵	3923.998	0.0066
48 h	0.0921	0.2305	1.50×10 ⁻⁵	6132.695	0.0059
72 h	0.0932	0.2202	1.42×10 ⁻⁵	6572.758	0.0067

493 ^a Valores promedio máximos alcanzados después de 3 ciclos de operación.

494

CONCLUSIÓN GENERAL

Los resultados obtenidos muestran un gran potencial para el uso de SBE a mayor escala para el tratamiento de agua residual municipal. Por otra parte, el SBE mostró no ser un buen generador/colector de energía eléctrica según lo comparado con otros autores. Con este estudio, se logró reducir de forma exitosa la concentración de DQO, DBO₅, sólidos totales, huevos de helminto y coliformes fecales. La remoción simultánea de estos contaminantes durante la operación del SBE, puede ser atribuida a procesos como el tratamiento biológico anaerobio-aerobio, disociación electrolítica, oxidación electroquímica e inhibición competitiva microbiana. La aplicación de un compósito semiconductor (EPU/Grafito/PPy) en el compartimento anódico del SBE, promovió la adhesión de microorganismos exoelectrógenos y la captura de energía eléctrica en la celda. Con la optimización de algunos parámetros, como la reducción de la resistencia interna del sistema y un mayor control de la temperatura aplicada, se espera obtener una mayor tasa de conversión de materia orgánica a corriente eléctrica, lo que promovería la inversión en este tipo de sistemas.