

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL DESEMPEÑO DE DOS TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

Ana Line Vázquez Larios¹, Elvira Ríos Leal¹, Omar Solorza Feria²,
Héctor Mario Poggi Varaldo^{1*}

¹Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

²Depto. Química, CINVESTAV-IPN, A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

*Tel.: (5255) 5747 3800 ext. 4324, E-mail: hectorpoggi2001@gmail.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar el efecto de la temperatura sobre el desempeño de dos tipos de celdas de combustible microbianas (CCMs). Se construyó una celda de nuevo tipo (CCM-A) la cual se basó en una mayor superficie específica de electrodo (ξ) y arreglo de electrodos tipo emparedo (cátodo/membrana de intercambio protónico MIP/ánodo). La celda estándar (CCM-B) consistió de un ánodo y un cátodo cada uno en las caras opuestas de la celda. Las celdas fueron cargadas con un inóculo sulfato reductor y un extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrógeno a partir de residuos sólidos municipales. La resistencia interna (R_{int}) de las celdas fue determinada por el método de la curva de polarización (CPol). En general, a ambas temperaturas, los valores R_{int} de la CCM-A fueron consistentemente menores que los valores correspondientes de CCM-B. Las celdas fueron operadas a dos temperaturas, 23 y 35 °C. La R_{int} de CCM-A resultó mayor a temperatura ambiente que a 35°C, mientras que para la CCM-B sucedió lo opuesto. Posteriormente, en la operación por lote de 50 h a 23 y 35°C el desempeño de la CCM-A fue significativamente superior a la CCM-B. Las densidad de potencia (P_{An}) y potencia volumétrica (P_v) para la CCM-A fueron superiores a los de la CCM-B (4.5 y 2.2 veces, respectivamente). El aumento en la P_v de CCM-A fue atribuido a los efectos combinados de mayor ξ y la disminución de la R_{int} asociada al arreglo de electrodos tipo emparedo.

Palabras clave: Celda de combustible microbiana, resistencia interna, temperatura

1. Introducción

Como fuente de energía limpia y alternativa a la producción convencional de energía en los años recientes, las celdas de combustible microbianas (CCMs) han recibido una gran atención debido a que constituye una prometedora alternativa para la producción de energía y tratamiento de aguas residuales. Una CCM es un reactor bio-electroquímico que convierte la energía química almacenada en los enlaces químicos de la materia orgánica e inorgánica a energía eléctrica mediante reacciones catalíticas de microorganismos bajo condiciones anóxicas. Los electrones son transferidos hacia el ánodo, el cual actúa, como un intermediario, aceptor externo de electrones. Los electrones fluyen a través de un circuito externo, donde se encuentra una resistencia, produciendo electricidad y, finalmente los electrones reaccionan en el cátodo con los protones y el oxígeno para formar agua [1]. Los protones correspondientes liberados durante la oxidación de los compuestos orgánicos migran hacia el cátodo a través del electrolito contenido en la celda a la membrana de intercambio protónico (MIP) [2]. Diferentes investigaciones han demostrado la influencia de diferentes factores que influyen sobre el desempeño de una CCM incluyendo: (i) configuración del reactor [3-6], (ii) tipo de materiales de electrodos [7-9]; distancia entre electrodos [3, 10, 5, 11, 6]; (iv) tipo de inóculo [12-14]; (v) temperatura [15, 16, 17]. El objetivo de este trabajo fue determinar el efecto de la temperatura sobre el desempeño de dos tipos de CCMs (celda de nuevo diseño y celda estándar).

2. Parte experimental

2.1. Celdas de combustible microbianas

Ambas celdas consistieron de un cilindro horizontal de Plexiglass de 78 mm de longitud y 48 mm de diámetro interno. En la CCM-A (nuevo diseño), las dos caras circulares opuestas del cilindro fueron equipadas con arreglos de electrodos tipo “emparedados” que consistieron (del interior al exterior) de una lamina de acero inoxidable perforada de 1 mm de espesor, un ánodo de tela de carbón Toray, una MIP (Nafion 117) con una concentración final de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-EETK) como catalizador. El cátodo estuvo constituido de una tela de carbón Toray y una lámina de acero inoxidable perforada con 1 mm de espesor.

La CCM-B (estándar) estuvo equipada con un ánodo circular de lamina de acero inoxidable perforada de 1 mm de espesor y una tela de carbón Toray colocado en una cara

circular de la cámara cilíndrica y un cátodo en la cara opuesta constituido (del interior al exterior): de una placa de acrílico circular perforada, una MIP (Nafion 117) con una concentración final de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-EETK) como catalizador, una tela de carbón Toray, y una placa de acero inoxidable perforada de 1 mm de espesor. Los cátodos de ambas celdas CCM-A y CCM-B estuvieron en contacto directo con el aire atmosférico del lado de la placa metálica perforada.

2.2. Extracto modelo e inóculo

Las celdas fueron cargadas con 7 mL de un extracto modelo similar a los extractos de sólidos fermentados generados en la producción hidrogenogénica anaeróbica de la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales [18-20]. El extracto modelo estuvo constituido de una mezcla de las siguientes sustancias (en g/L): los ácidos acético, propiónico y butírico (4 cada uno) así como acetona y etanol (4 cada uno) y sales minerales como NaHCO_3 y Na_2CO_3 (3 cada uno), K_2HPO_4 y NH_4Cl (0.6 cada uno). La concentración de materia orgánica del extracto modelo fue *ca.* 25 g COD/L. Las celdas fueron cargadas con 143 mL de un inóculo sulfato reductor (In-SR) proveniente de un bioreactor continuo de mezcla completa. El bioreactor tuvo un volumen de operación de 3 L y fue operado a 35 °C en un cuarto a temperatura constante. El bioreactor tuvo un flujo de alimentación de 125 mL/d cuya composición fue (en g/L): sacarosa (5.0), ácido acético (1.5), NaHCO_3 (3.0), K_2HPO_4 (0.6), Na_2CO_3 (3.0), NH_4Cl (0.6), además de sulfato de sodio (7.0). La DQO inicial y concentración de biomasa en el licor de la celda fue *ca.* 1 250 mg O_2/L y 890 mg SSV/L, respectivamente.

2.3. Curva de polarización

El circuito de las celdas fue fijado con una resistencia externa (R_{ext}) variable y registrando voltaje e intensidad de corriente con cada R_{ext} . La curva de polarización fue obtenida variando la (R_{ext}). Inicialmente las celdas se operaron a circuito abierto (CA) durante 1 h hasta obtener un valor estable del voltaje, posteriormente se varió la R_{ext} de un valor de 10 k Ω a 1 000 k Ω y viceversa. Al finalizar la variación del voltaje en función de la R_{ext} nuevamente las celdas se operaron a CA para corroborar el estado estacionario del sistema y de la misma forma que las condiciones en que se obtuvo la curva de polarización fueron

las adecuadas. El voltaje fue medido y registro mediante un multímetro ESCORT 3146A. La caracterización electroquímica de ambas celdas fue a 23 °C y 35°C.

2.4. Operación de las celdas

Después de la caracterización, la operación e lote de ambas celdas fue de la siguiente manera: Las CCMs fueron cargadas con sustrato e inóculo (ver 2.2) y fueron operadas en lote por 50 h a 23 y 35 °C. El circuito de cada celda fue fijada a una correspondiente R_{ext} igual a su R_{int} , con el fin de ser coherente con el Teorema de Jacobi [21] que indica a potencia máxima generada por una celda, cuando la R_{ext} es igual a su R_{int} .

2.5. Métodos analíticos y cálculos

La DQO y SSV de los licores del reactor sulfato reductor y las celdas fueron determinados de acuerdo al Estándar Métodos. Además la concentración de ácidos volátiles y los disolventes del extracto modelo fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatografo Perkin Elmer Autosystem equipado con un detector de ionización de flama como describe [18].

Para el parámetro estándar de la celda ξ (relación de la superficie del ánodo y el volumen de la celda) fue estimado por:

$$\xi_B = (\pi D_e^2/4)/ (\pi D_e^2 L/4) = 1/L \quad (1)$$

Donde D_e es el diámetro del electrodo (ya sea ánodo o cátodo); L es la longitud de la celda cilíndrica.

Por otra parte, para la CCM-A celda de nuevo diseño, la relación fue

$$\xi_A = 2(\pi D_e^2/4)/ (\pi D_e^2 L/4) = 2/L \quad (2)$$

Esto es, la relación de ξ de ambas celdas

$$\xi_A/\xi_B = 2 \quad (3)$$

La corriente (I_{CCM}), potencia (P_{CCM}), densidad de potencia (P_{An}) y potencia volumétrica (P_V) fueron calculadas como se describe en [12](Poggi- Varaldo *et al.*, 2009). La η_{Coul} es la relación entre los electrones producidos reales (CRS) y los electrones que pueden ser producidos por el sustrato (CTS), como sigue:

$$\eta_{Coul} (\%) = \frac{CRS}{CTS} \cdot 100 \quad (4)$$

$$CRS = \int_0^t I_{CCM} dt \quad (5)$$

$$CTS = \frac{F \cdot b_{DQO} \cdot (DQO_i - DQO_f) \cdot V_{CCM}}{M_{DQO}} \quad (6)$$

Donde F: Contante de Faraday (96 485 Coulombs/mol e^-), b_{COD} : número de moles de electrones producidos de la DQO (4 mol e^- por mol de DQO), DQO_i : initial COD (g/L), DQO_f : final DQO (g/L), V_{CCM} : volumen de operación de la CCM (L), M_{DQO} : peso molecular de la DQO (32 g/mol).

3. Resultados y discusión

3.1 Curva de polarización a 23°C

La curva de polarización y densidad de potencia para las celdas cargadas con In-SR a 23°C se muestra en la Figura 1. La R_{int} fue calculada mediante la pendiente de la correspondiente curva de polarización. Los valores de R_{int} fueron de 1 745 y 2 040 Ω para la CCM-A y CCM-B, respectivamente (*i. e.*, con factor de reducción de 1.2).

El nuevo diseño llevo a una reducción significativa del 15% de la resistencia interna comparado con la celda estándar. Este efecto pudo ser atribuido al diseño de electrodos emparedados (ánodo/MIP/cátodo). La disminución de la R_{int} con la disminución de la distancia entre los electrodos es consistente con los experimentos anteriores donde se evaluó el efecto de la distancia de los electrodos sobre la resistencia interna de una CCM

[5,3,11,10,6]. En particular, el porcentaje de disminución de R_{int} en este trabajo fue menor a lo reportado por debido posiblemente a la disminución de la temperatura de operación en un factor de 1.5.

La máxima densidad de potencia fue de 10.93 y 2.36 mW/m^2 para la CCM-A y CCM-B, respectivamente (*i.e.*, un factor de reducción de 4.6). Para la P_V máxima fue 4.6 mayor para la CCM-A ($131mW/m^3$) comparado con la CCM-B ($28.7 mW/m^3$), esto pudo deberse al menos en parte a la disminución de R_{int} mediante el cambio de configuración de la CCM y diseño de los electrodos, donde el cátodo/MIP/ánodo fueron unidos, lo que permitió que los protones generados por las bacterias pudieran ser transferidos directamente a la MIP/cátodo, evitando la difusión en el anolito. Por lo tanto, la eficiencia del transporte de los protones aumenta, es decir, que la transferencia directa de otros cationes a la MIP disminuye [22].

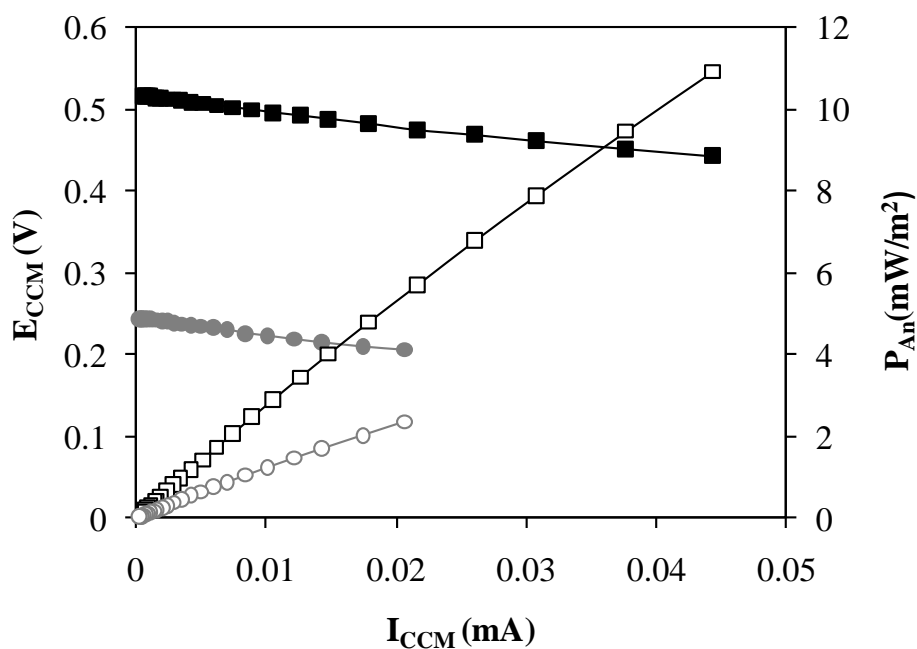


Figura 1. Curva de polarización (■, CCM-A nuevo diseño; ●, CCM-B estándar) y densidades de potencia (□, MCC-A nuevo diseño; ○, CCM-B estándar) de las celdas de combustible microbianas usando un inóculo sulfato reductor a 23°C.

3.2 Curva de polarización a 35°C

La curva de polarización y la densidad de potencia con respecto a la corriente para la CCM-A y CCM-B cargadas con In-SR se muestran en la Figura 2. Las curvas de polarización fueron muy cercanas a unas líneas rectas. La resistencia interna de las celdas fueron determinadas mediante la pendiente de las correspondientes líneas de regresión con 1 200 y 3 900 Ω para la CCM-A y CCM-B respectivamente, es decir, con un factor de 3.25 y disminuye un porcentaje del 68%. En particular, la proporción de disminución de la R_{int} operadas a 35 °C de este trabajo fue similar al 68% de la reducción del valor de la R_{int} por Liang *et al.* [22] en un estudio comparativo de una CCM de una cámara equipada con un electrodo emparedado (cátodo/MIP/ánodo) y una segunda celda donde los electrodos ánodo y cátodo fueron separados por una distancia de 4 cm.

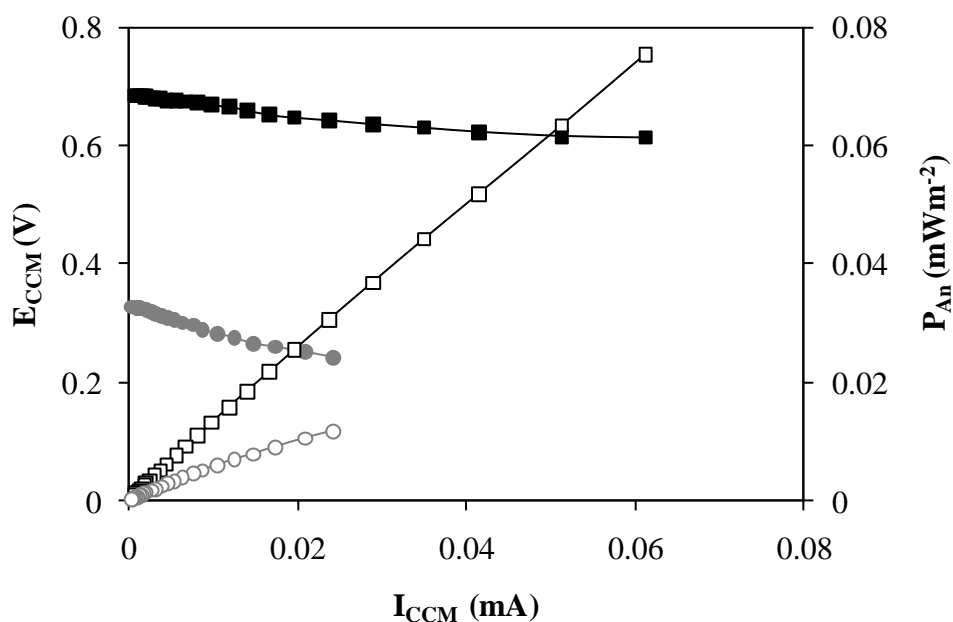


Figura 1. Curva de polarización (■, CCM-A nuevo diseño; ●, CCM-B estándar) y densidades de potencia (□, MCC-A nuevo diseño; ○, CCM-B estándar) de las celdas de combustible microbianas usando un inóculo sulfato reductor a 35°C.

Las máximas densidades de potencia generadas por la CCM-A y CCM-B en este trabajo fueron 20.9 y 3.3 mWm^{-2} , respectivamente, es decir, 6.4 veces mayor para la CCM. La mejora sustancial en la P_V (i.e., 13 veces) fue probablemente a los efectos combinados del incremento de la superficie específica (σ) y la disminución de la resistencia interna. Sin

embargo, es interesante observar que el incremento esperado debido a estos dos aspectos serian del orden de 6.5 ($6.5 = (2/1) * (3\ 900\ \Omega / 1\ 200\ \Omega)$), es decir, el mejoramiento del factor fue casi el doble del valor algebraico. Al parecer hubo una sinergia entre la arquitectura de la celda (σ) y la baja resistencia interna del arreglo “emparedado” (ánodo/MIP/cátodo) sobre la potencia volumétrica de la CCM, probablemente combinado con la influencia del In-SR [12].

3.3 Efecto de la temperatura sobre la operación en lote de las celdas

En la Figura 3 se muestra la variación de voltaje con respecto al tiempo para los dos tipos de celdas cargadas con In-SR, operadas a 23 y 35°C durante 50 h. Generalmente el voltaje de salida fue superior para la CCM-A para ambas temperaturas. El área gris muestra el voltaje de salida a circuito abierto (E_{CCMCA}) con valores de 0.5 y 0.3 V para la CCM-A y CCM-B a 35°C y 0.5 y 0.2 V para la CCM-A y CCM-B a 23°C. Los voltajes promedios para las celdas a 35°C fueron 0.21 y 0.18 V para la CCM-A y CCM-B respectivamente y 0.28 y 0.16 V para la CCM-A y CCM-B a 23 °C, siendo el voltaje ligeramente mayor para la CCM-A a las dos temperaturas.

La máxima potencia volumétrica ($P_{V\ max}$) disminuye de 922 y 712 mW/m³ cuando la CCM-A fue operada a 35 y 23 °C, respectivamente. Por otra parte, $P_{V\ max}$ de la CCM-B incrementa de 70 a 159 mW/m³ cuando disminuye la temperatura (Tabla 1).

Sin embargo, la potencia volumétrica $P_{V\ ave}$ mostraron tendencias diferentes: sorpresivamente esta incrementó cuando la temperatura fue menor para la CCM-A y CCM-B. La eficiencia coulombimétrica total a las dos temperaturas fueron comparables siendo ligeramente mayor a 23 °C Tabla 1.

Los valores $P_{V\ max}$ para la CCM-A a ambas temperaturas son consistentes con lo reportado a Liu *et al.* [10] quienes encontraron una disminución cuando incrementa la temperatura de 20 a 32 °C, probablemente al efecto combinado de la disminución de la actividad biológica y incremento de la resistencia del electrolito a bajas temperaturas. Sin embargo, la CCM-B muestra una respuesta inesperada con la temperatura.

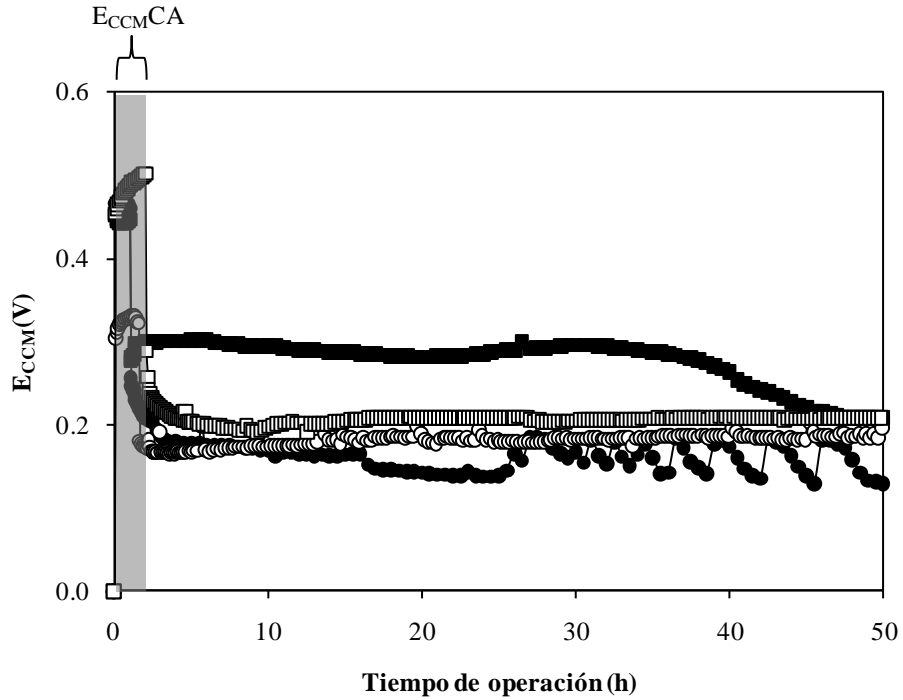


Figura 3. Generación de electricidad (■, CCM-A nuevo diseño; ●, CCM-B estándar) a 23 °C y (□, MCC-A nuevo diseño; ○, CCM-B estándar) a 35 °C.

Contrariamente con lo que se esperaba, el desempeño promedio en términos de $P_{V\text{ ave}}$ fue mejor a 23 °C que a 35°C para ambas celdas. Si estos resultados son corroborados, serán una ventaja, ya que el consumo de energía asociado a la calefacción aplicado a las celdas a 35°C será ahorrado.

La P_V de la CCM-A se encontró dentro de los valores medios de los reportados en la literatura [23]. Sin embargo, la P_{An} de la CCM-A fue baja con lo reportado en literatura [24, 22, 11], esto pudo deberse a que predominan estudios donde aplican sustratos simples como glucosa, acetato, etc., uso de Pt en los electrodos y conexiones [23, 17].

Tabla 1. Desempeño promedio de las celdas de combustible microbianas en este trabajo

Parámetro	35°C		23°C	
	CCM-A	CCM-B	CCM-A	CCM-B
R_{int} (Ω)	1 200	3 900	1 745	2 204
P_{An-max} (mWm^{-2})	38.43	4.63	29.67	13.29
P_{V-max} (mWm^{-3})	922.24	69.75	712	159.43
$E_{CCM-max}$ (V)	0.29	0.20	0.30	0.22
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.24	0.05	0.18	0.11
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.14	0.01	0.10	0.02
P_{An-ave} (mWm^{-2})	19.98 ± 1.92	4.64 ± 0.39	25.25 ± 4.79	7.54 ± 1.40
P_{V-ave} (mWm^{-3})	479.59 ± 23.09	55.63 ± 4.72	606 ± 57.47	90.51 ± 23.12
$E_{CCM-ave}$ (V)	0.21 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.28 ± 0.03	0.16 ± 0.02
$I_{CCM-ave}$ (mA)	0.17 ± 0.03	0.04 ± 0.002	0.16 ± 0.02	0.08 ± 0.02
$P_{CCM-ave}$ (mW)	0.07 ± 0.003	0.01 ± 0.0007	0.09 ± 0.009	0.01 ± 0.003
η_{COD} (%)	35	38	32	37
η_{Coul} (%)	4	1	5	2

Notas:

P_{An-max} : Máxima densidad de potencia; P_{An-ave} : Densidad de potencia promedio; P_{V-max} : Máxima potencia volumétrica; P_{V-ave} : Potencia volumétrica promedio; η_{COD} : Remoción de la demanda química de oxígeno; η_{Coul} : Eficiencia coulombimétrica.

4. Conclusiones

El nuevo diseño de CCM cuyas características principales fueron los electrodos tipo emparedado y un área mayor de superficie extendida de electrodos mostraron un rendimiento significativamente superior a la de una celda estándar donde los electrodos estaban separados. La disminución de temperatura en la CCM-A no afectó significativamente su desempeño, lo que permite eliminar el uso de calefacción para el mantenimiento de la temperatura a 35 °C y así evitar el consumo de energía adicional en la operación de estos dispositivos.

5. Agradecimientos

Se agradece la colaboración del personal del Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables y del Grupo de H₂ y Celdas de Combustible del CINVESTAV-IP.N., así como al CONACYT.

6. Referencias

- [1] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Environ Sci Technol.* 40, 5181, (2006).
- [2] H. Rismani-Yazdi, S.M. Carver, A.D.Christy, O.H. Tuovinen, *J. Power Source.*, 180, 683, (2008).
- [3] J. K. Jang, T. H. Pham, I. S. Chang, K. H. Kang, H. Moon, K. S. Cho, B. H. Kim, *Process Biochem.* 39:1007 (2004).
- [4] K. Rabaey, P. Clauwaert, P. Aelterman, W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8077, (2005).
- [5] Y. Z. Fan, H. Q. Hu, H. Liu, *J Power Sources.* 171:348 (2007)
- [6] A. L. Vázquez Larios, G. Vázquez-Huerta, F. Esparza-García, O. Solorza-Feria, H. M. Poggi Varaldo, IX Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. 505.512 Saltillo, Coahuila, México, (2009).
- [7] U. Schroder, J. Nieben, F. Scholz, *Angew Chem Int Ed.* 42, 2880 (2003).
- [8] D. H. Park, J. G. Zeikus, *Biotechnol Bioeng.* 81, 348, (2003).
- [9] B. H. Kim, H. S. Park, G. T. Kim, I. S. Kim, I. S. Chang, J. Lee, N.T. Phung, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63, 672, (2004).
- [10] H. Liu, S. Cheng, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 39, 5488 (2005).
- [11] T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen, S. Shen, J. Chen, Electricity generation from terephthalic acid using a microbial fuel cell. *Technol. Biotechnol.* 84: 356 (2008).
- [12] H. M. Poggi-Varaldo, A. Carmona-Martínez, A. L. Vázquez-Larios, O. Solorza-Feria, *J. New Mater Electrochem Syst.*, 12, 49, (2009).
- [13] A. L. Vázquez Larios, G. Vázquez-Huerta, F. Esparza-García, O. Solorza-Feria, H. M. Poggi Varaldo, IX Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. 513-520, Saltillo, Coahuila, México, (2009).
- [14] D. Jiang, L. Baikun, J. Wenzhao, L. Yu, *App Biochem Biotechnol*, 160, 182, (2010)
- [15] Y. Choi, E. Jung, H. Park, S. R. Paik, S. Jung, S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25(6), 813 (2004).
- [16] B. Min, O. B. Román, I. Angelidaki, *Biotechnol. Lett.*, 30, 1213, (2008).
- [17] X. Wang, Y. J. Feng, H. Lee, *Water Science & Technology*, 57(7), 1117, (2008).
- [18] I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, F. Esparza-García, F. Cecchi, H.M. Poggi-Varaldo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1383, (2005).
- [19] H. M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, G. Fernández-Villagómez, F. Esparza-García, *Water Sci. Technol.* 35(2-3), 197, (1997).
- [20] R. Sparling, D. Risbey, H. Poggi-Varaldo, *Int. J. Hydrogen Energy.* 22, 563, (1997).
- [21] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentals of Physics.* 7th Edition. (2005).
- [22] P. Liang, X. Huang, M-Z Fan, X-X Cao, C. Wang, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 77: 551 (2007).
- [23] H. Liu, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4040, (2004).
- [24] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Environ. Sci. Technol.* 40 (17), 5181 (2006).

Notación

E_{CCM}^{CA}	Voltaje a circuito abierto
CCM	Celda de combustible microbiana
DQO	Demanda química de oxígeno
In-SR	Inóculo sulfato reductor
MIP	Membrana de intercambio protónico
P_{An}	Densidad de potencia generada por la celda
P_V	Potencia volumétrica generada por la celda
R_{ext}	Resistencia externa
R_{int}	Resistencia interna

Caracteres Griegos

η_{DQO}	Remoción de la demanda química de oxígeno
η_{Coul}	Eficiencia coulombimétrica