

## DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA INTERNA DE DOS TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

A.L. Vázquez Larios<sup>1</sup>, O. Solorza Feria<sup>2</sup>, G. Vázquez Huerta<sup>2</sup>, H.M. Poggi Varaldo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,

Apdo. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

<sup>2</sup>Depto. 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 la resistencia interna ( $R_{int}$ ) de dos tipos de celdas de combustible microbianas (CCMs) usando curva de polarización (CPol) y espectroscopía de impedancia (EI). La celda de combustible de nuevo tipo (CCM-A) consistió de un cilindro horizontal de acrilato, con dos sistemas de electrodos emparedados (cada uno con cátodo/membrana de intercambio protónico (MIP)/ánodo), la celda estándar (CCM-B) se equipó con ánodo y cátodo planos y separados en las caras opuestas de la celda. Las  $R_{int}$  de las celdas fueron determinadas por curva de polarización y espectroscopía de impedancia. El inóculo sulfato reductor (In-SR) procedió de un reactor continuo de mezcla completa, biomasa en suspensión, escala laboratorio. Los valores de  $R_{int}$  obtenidos por CP fue de 1 750 y 2 100  $\Omega$  para la CCM-A y CCM-B, respectivamente. La potencia volumétrica ( $P_v$ ) fue de 131 y 28  $mW/m^3$ . Los valores estimados de  $R_{int}$  por EI para la CCM-A y CCM-B fueron de 1 570 y 2 685  $\Omega$ . Los valores de  $R_{int}$  por los diferentes métodos fueron razonablemente similares, las diferencias en  $R_{int}$  entre los métodos fue 10% y -28% para la CCM-A y CCM-B respectivamente. En promedio, la  $R_{int}$  de la CCM-A fue significativamente más bajo (ca. 31%) que la CCM-B. La mejora de  $P_v$  de la CCM-A puede atribuirse a los efectos combinados de la disminución de la  $R_{int}$  debido al arreglo de los electrodos (cátodo/MIP/ánodo) y al aumento de la superficie de electrodos por unidad de volumen. El método de EI proporcionó datos más detallados sobre las diferentes contribuciones de la  $R_{int}$  de las celdas y en un tiempo experimental 80% más corto que el de CPol.

*Palabras clave: Celda de combustible microbiana, curva de polarización, espectroscopía de impedancia, resistencia interna*

## **1. Introducción**

Una celda de combustible microbiana (CCM) constituye una prometedora alternativa para la producción de energía y tratamiento de residuos. 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 [1,2]. 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) [3]. Una de las principales limitaciones electroquímicas de una CCM es su resistencia interna ( $R_{int}$ ), la cual es el resultado de las limitaciones óhmicas, cinéticas y de transporte. Para una CCM la limitación óhmica se debe principalmente a la resistencia de los electrolitos (anolito y catolito) y de la MIP, mientras que la limitación cinética es una resistencia a la transferencia de carga debida a los lentos tiempos de energía de activación en los electrodos ánodo y cátodo, y la limitación de transporte es una resistencia causada por la difusión retardada [4,5]. Uno de los métodos más utilizados es la curva de polarización (CPol). Sin embargo, el método de espectroscopía de impedancia (ES) se está aplicando para este fin [6]. La mejora en el rendimiento en el desempeño de una CCM ha sido disminuyendo la  $R_{int}$  a través de modificaciones en la arquitectura del reactor [7-9]. El objetivo de este trabajo fue determinar la resistencia interna ( $R_{int}$ ) de dos tipos de celdas de combustible microbianas (CCMs) usando curva de polarización (CPol) y espectroscopía de impedancia (EI).

## **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  $0.5 \text{ mg Pt/cm}^2$  (Pt 10 wt%/C-EETK) como catalizador, el cátodo estuvo constituido de una tela de carbón Toray y una lamina 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 deacrílico circular perforada, una MIP (Nafion 117) con una concentración final de  $0.5 \text{ mg Pt/cm}^2$  (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 [10-12]. 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  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 cada uno),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.6 cada uno). La concentración de materia orgánica del extracto modelo fue *ca.* 25 g DQO/L. Las celdas fueron cargadas con 143 mL de un inóculo sulfato reductor proveniente de un biorreactor 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 biorreactor tuvo un flujo de alimentación de 125 mL/d cuya composición fue (en g/L): sacarosa (5.0), ácido acético (1.5),  $\text{NaHCO}_3$  (3.0),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0.6),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3.0),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (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  $\text{O}_2/\text{L}$  y 890 mg SSV/L, respectivamente.

## **2.3. Curva de polarización y espectroscopía de impedancia**

El circuito de las celdas fue fijado con una resistencia externa variable. La curva de polarización fue obtenida variando la resistencia externa ( $R_{\text{ext}}$ ). Inicialmente las celdas se operaron a circuito abierto (CA) durante 1 h hasta obtener un valor estable del voltaje, posteriormente se varió la  $R_{\text{ext}}$  de un valor de 10 k $\Omega$  a 1 000 k $\Omega$  y viceversa. Al finalizar la variación del voltaje en función de la  $R_{\text{ext}}$  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.

Las medidas de impedancia se realizaron en el rango de 1 MHz a 10 mHz. Los experimentos se realizaron en un potenciostato Voltalab modelo PGZ402. Posteriormente, los diagramas de Nyquist se graficaron con la componente imaginaria ( $Z_{im}$ ) en las ordenadas y la componente real ( $Z_{re}$ ) en el eje de las abscisas. Los datos de los diagramas de Nyquist fueron ajustados a los parámetros de circuitos equivalentes de las celdas [6]. La caracterización electroquímica de ambas celdas fue a 23 °C.

#### 2.4. 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 [13]. 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 [10].

Para el parámetro estándar de la celda  $\xi$  (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  $\xi$  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 Poggi-Varaldo *et al.*, [14].

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Curva de polarización

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  $\Omega$  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 [15-19, 9]. En particular, el porcentaje de disminución de  $R_{int}$  en este trabajo fue menor a lo reportado por [20] 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<sup>2</sup> 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<sup>3</sup>) comparado con la CCM-B (28.7 mW/m<sup>3</sup>), 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 de los protones aumenta, es decir, que la transferencia directa de otros cationes a la MIP disminuye [20].

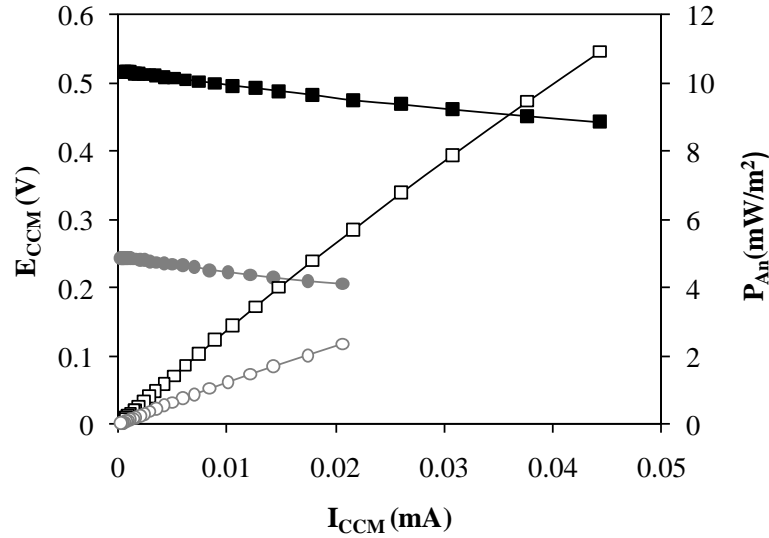


Figura 1. Curva de polarización (■, CCM-A nuevo diseño; ●, CCM-B estándar) y densidades de potencia (□, MCC-A nuevo diseño; ○, CCM-B estándar) de las celdas de combustible microbianas usando un inóculo sulfato reductor a 23°C.

### 3.3. Espectroscopía de impedancia

Para obtener los datos cuantitativos de las resistencias de la CCM-A y CCM-B, se analizó la  $R_{int}$  y sus fuentes mediante el ajuste de los datos experimentales a un circuito equivalente (Figura 2) utilizando un software (ZView™). Donde el símbolo “ $R_1$  y  $R_2$ ” representa la resistencia a la transferencia de carga y un elemento de fase constante “ $CPE_1$  y  $CPE_2$ ”. Este elemento de fase constante es usado en lugar de un condensador “C” para simular el comportamiento no ideal de la distribución de la capacitancia, típica en electrodos porosos [8]. Para la CCM-A y CCM-B  $R_1$  y  $R_2$  representan la resistencia a la transferencia de carga para los electrodos (ánodo y cátodo),  $R_m$  para la resistencia a la transferencia de carga de la membrana de intercambio protónico y  $R_s$  para la resistencia a la transferencia de carga de la solución únicamente para la CCM-B ya que en la CCM-A se elimina esta resistencia debido al arreglo de los electrodos (ánodo/MIP/cátodo).

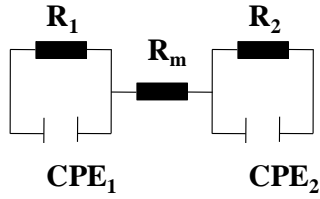
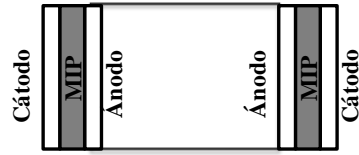
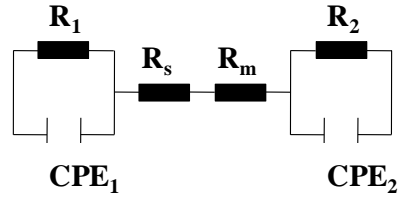
**a****b**

Figura 2. Circuitos equivalentes para (a) celda de nuevo tipo y (b) celda estándar.  $R_i$  son resistencias,  $CPE_i$  so elementos de fase constante (Ramassamy et al., 2008)

En la Figura 3 se muestra el diagrama de Nyquist donde el eje  $x$  y  $y$  representan la parte real ( $Z_{re}$ , componente de resistencia) y la parte imaginaria ( $Z_{im}$ , componente de reactancia) de la impedancia, respectivamente.

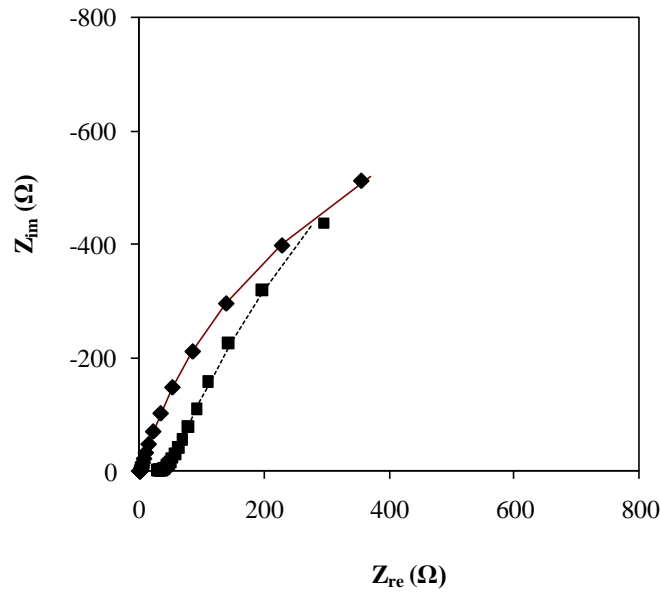


Figura 3. Diagrama de Nyquist para la celda de nuevo tipo (◆, emparejado) y celda estándar (■).

Como de muestra en la Figura 3 los datos experimentales para la CCM-A y CCM-B fueron ajustados al circuito equivalente siendo 1 570 y 2 685  $\Omega$  para la CCM-A y CCM-B (Tabla 1), respectivamente. Estas fueron similares a los valores obtenidos por curva de polarización de 1 745 y 2040  $\Omega$  para la CCM-A y CCM-B, respectivamente. La diferencia entre los métodos para la determinación de la  $R_{int}$  fueron de 10% y -28 % para el tipo la CCM-A y CCM-B. El promedio de la  $R_{int}$  de la CCM-A fu significativamente menor (ca. 31%) que la de la CCM-B. La mejor  $P_{An}$  y  $P_V$  de la celda A se atribuyó al efecto combinado de la disminución de la  $R_{int}$  debida a la aplicación de electrodos “emparedados” y el aumento de  $\xi$ . La EI proporciona datos más detallados sobre la resistencia de las celdas en sólo el 10 % del tiempo utilizado en CPol.

*Tabla I. Resistencia interna de las celdas determinada por curva de polarización y espectroscopia de impedancia a 23 ° C.*

Método	$R_{int}$ ( $\Omega$ )	
	MFC-A	MFC-B
Curva de polarización	1 750 $\pm$ 361	2 100 $\pm$ 395
Espectroscopía de impedancia	1 570 $\pm$ 124	2 685 $\pm$ 241

#### 4. Conclusiones

El método de ES proporciona similitud de valores y datos más detallados de las diferentes contribuciones de la resistencia de las celdas en solo 10% del tiempo utilizado para el método de CPol. Para ambos métodos la  $R_{int}$  fue menor para la CCM-A equipada con electrodos emparedados. La disminución en la distancia entre los electrodos y la disminución de la  $R_{int}$  posiblemente aumento el desempeño de la CCM-A.

#### 5. Agradecimientos

Se agradece la colaboración del personal del Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables y del Grupo de H<sub>2</sub> y Celdas de Combustible del CINVESTAV-I.P.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] A. Carmona-Martínez, O. Solorza-Feria, and H. M. Poggi-Varaldo, Battelle Press, Columbus, OH (2008).



- [3] H. Rismani-Yazdi, S.M. Carver, A.D.Christy, O.H. Tuovinen, *J. Power Source.*, 180, 683, (2008).
- [4] Z. He,N. Wagner, S. D.Minteer, L. T. Angenent. *Environ. Sci. Technol.*, 40,5212, (2006).
- [5] K. Rabaey, P. Clauwaert, P. Aelterman, W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8077, (2005).
- [6] E. Barsoukov, J. R. MacDonald, (2005) *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience: Hooboken, New Jersey, (2005).
- [7] Z. Du, H. Li, T. Gu, *Biotechnology Advances.*, **25**, 464, (2007).
- [8] R. P. Ramasamy, Z. Ren, M. M. Mench, J. M. Regan, *Biotechnol. Bioeng.*, **101**(1), 101, (2008).
- [9] 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. Saltillo, Coahuila, México, (2009). ISBN: 978-607-95325-0-5
- [10] I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, F. Esparza-García, F. Cecchi, H.M. Poggi-Varaldo, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 1383, (2005).
- [11] H. M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, G. Fernández-Villagómez, F. Esparza-García, *Water Sci. Technol.* **35**(2-3), 197, (1997).
- [12] R. Sparling, D. Risbey, H. Poggi-Varaldo, *Int. J. Hydrogen Energy*. **22**, 563, (1997).
- [13] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, USA,(1989).
- [14] H. M. Poggi-Varaldo, A. Carmona-Martínez , A. L. Vázquez-Larios, O. Solorza-Feria, *J .New Mater Electrochem Syst.*, **12**, 49,(2009).
- [15] Y. Z. Fan, H. Q. Hu, H. Liu, *J Power Sources*. 171:348 (2007).
- [16] 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).
- [17] T. Song,Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen, S. Shen, J. Chem, Electricity generation from terephthalic acid using a microbial fuel cell. *Technol. Biotechnol.* **84**: 356 (2008).
- [18]H. Liu, S. Cheng, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5488 (2005).
- [19] 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. Saltillo, Coahuila, México, (2009). ISBN: 978-607-95325-0-5.
- [20] P. Liang, X. Huang, M-Z Fan, X-X Cao, C. Wang, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **77**: 551(2007).

## NOTACIÓN

CA	Circuito externo
CCM	Celda de combustible microbiana
CPE <sub>i</sub>	Elemento de fase constante
Cpol	Cuerva de polarización
DQO	Demanda química de oxígeno
ES	Espectroscopía de impedancia
In-SR	Inóculo sulfato reductor
MIP	Membrana de intercambio protónico
P <sub>An</sub>	Densidad de potencia generada por la celda
P <sub>V</sub>	Potencia volumétrica generada por la celda
R <sub>ext</sub>	Resistencia externa
R <sub>i</sub>	Resistencia
R <sub>int</sub>	Resistencia interna