

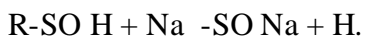
1.-INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía en nuestro planeta durante los últimos años, sin embargo, existen evidencias obvias de que son limitadas y su quema indiscriminada ha generado una cantidad importante de contaminantes principalmente de dióxido de carbono, el cual, contribuye al calentamiento global.

Una opción de energías alternas son las Celdas de Combustible Microbianas (CCM), las cuales han atraído la atención en los últimos 10 años, surgiendo como una nueva opción para la generación de energía a partir de biomasa residual [1,2,3,4] Las CCMs constituyen una alternativa viable para la conversión de energía química a eléctrica con alta eficiencia, funcionamiento silencioso y diversos sustratos orgánicos [1,5], Estas celdas usan microorganismos que actúan como biotransformadores a partir de materia orgánica [6,7,8,9,10,11]. Es por ello, que las CCMs son un prospecto interesante como dispositivo para el tratamiento de aguas residuales así como para la producción de energía eléctrica [12]. Fueron Habermann y Pommer en 1991 quienes tuvieron la visión de emplearlas para el tratamiento de aguas residuales domésticas [13].

Las celdas tipo PEM utilizan membranas de polímeros como electrolitos, las cuales tienen que ser capaces de conducir protones del ánodo al cátodo con la menor resistencia posible y separar físicamente el sustrato oxidante del ánodo, al cátodo [14]. Las membranas utilizadas en las celdas de combustible tienen que cumplir con las siguientes características [15]

Capacidad de intercambio iónico elevada, esta propiedad se mide valorando los protones intercambiados por otros cationes, por ejemplo el ión sodio en la siguiente reacción:



La alta conductividad protónica una de las principales propiedades, ya que de esto depende que se acumulen o no protones en el ánodo y haya variación en el pH.

Generalmente, las membranas de intercambio protónico se utilizan en entornos químicamente hostiles lo que requiere que estén constituidas por materiales de elevada estabilidad química, térmica y gran resistencia mecánica. Baja permeabilidad al combustible.[15]

Muy pocos materiales pueden realizar estas tareas al mismo tiempo, sin embargo, existe un polímero que cumple con estos criterios y que además es estable bajo un amplio intervalo de

condiciones químicas y de temperatura, llamado NAFION[®], el cual fue desarrollado por Dupont a finales de sesentas.[16].

A través de la historia una variedad de membranas se han empleado en las celdas de combustible, con el objetivo de aumentar la densidad de poder y tiempo de vida pero hasta ahora el Nafion es el más usado para este tipo de tecnología.

El Nafion[®] es un copolímero de tetrafluoretileno sulfonado, con un esqueleto fluorocarbonado hidrofóbicos, y grupos sulfónicos acoplados. La presencia de la carga negativa de estos grupos sulfónicos explica el alto nivel de conductividad del protón [17]

La conducción de protones en la mayoría de las PEM está directamente relacionada con su hidratación debido al mecanismo de transporte asistido por agua[18,19]. Sin embargo, esto a su vez es una limitante ya que no se pueden operar a temperaturas mayores de 100°C puesto que el contenido de agua en la membrana a altas temperaturas es bajo.

En las CCM los electrones de las bacterias generados durante la respiración celular se conducen a un aceptor final fluyendo al cátodo a través de un circuito externo generando la corriente eléctrica, los protones que fueron liberados por las bacterias son transportados al cátodo a través del NAFION[®] donde se combinan con el oxígeno y los electrones cerrando el circuito eléctrico y produciendo agua [11]

Es importante resaltar que el empleo de la membrana de intercambio protónico, puede encarecer el proceso, por ello, varias investigaciones pretenden “omitir” o en su defecto desarrollar membranas funcionales de bajo costo. Uno de los problemas principales en las membranas de intercambio catiónico es el fouling en la membrana debido principalmente a precipitación de hierro [15], esto aumenta la resistencia óhmica del sistema.

El Nafion[®] también presenta problemas medioambientales ya que presenta matrices perfluorocarbonadas, compuestos que han sido declarados como perjudiciales a la capa de ozono. Por este motivo se han intentado desarrollar nuevas membranas que superen este inconveniente.

Otra situación a considerar es su baja capacidad para discriminar entre los diferentes iones de la misma carga. Este inconveniente solo se ha podido solventar mediante la preparación de membranas compuestas que incluyan un agente que modifica las propiedades conductoras.

[20]

2.- Metodología:

Se construyó un prototipo de acrílico con las siguientes dimensiones: 15 cm de altura, 26 cm de largo y 13 cm de ancho. El diseño de la celda fue de cuatro pares de cámaras cada una con un volumen de 554 cm³, los pares estuvieron unidos por la membrana intercambiadora de protones Nafion® 117, la cual fue activada antes de utilizar de acuerdo a Taege *et al.*, 2003, dicha membrana permite el paso de protones del ánodo al cátodo [20]. En cada par de electrodos el espacio ocupado por el Nafion® fueron dos círculos con un diámetro de 4.5 cm.

ÁNODO

Los electrodos anódicos fueron hechos de carbón granular con 100 g en bolsas de malla de acero inoxidable de 400 x 400, la cual estuvo cerrada y conectada a un alambre de cobre, e protegido de la corrosión con resina epóxica, este alambre permitió realizar las diferentes mediciones electroquímicas al sistema. El ánodo se mantuvo en condiciones anaerobias y se inoculó esperando la formación de una biopelícula de bacterias en el mismo (biofilm), después de tres transferencias secuenciales de inóculo mixto, equivalente a 120 horas, reemplazando el inóculo por agua residual sintética de acuerdo a lo reportado por Aelterman *et al.*, 2006; Alzate-Gaviria *et al.* 2007, se logró la generación de un voltaje estable.[8,5]

CÁTODO

Los electrodos de las cámaras catódicas fueron hechos de tela carbón, estos tuvieron medidas de 4.7 cm x 14 cm recubiertos con tinta de carbón y platino (0.5 mg/cm² conteniendo 10% de platino como catalizador). Las cámaras del cátodo fueron llenadas con 1500 mL de una solución de sulfato de sodio 5 mM y 500 ml de ácido sulfúrico 1 M. Se proporcionó aireación al cátodo mediante una bomba RESUM Air-pump AC-9602, esto con el fin de que hubiera suficiente oxígeno para la reducción y completar el ciclo.

INÓCULO

Se utilizó en la CCM 1L de inóculo mixto obtenido a partir de excretas vacunas y suelo, el cual, se añadió al ánodo junto con 900 ml de agua destilada según metodología de Alzate-Gaviria *et al.*, 2008[22]. La celda fue alimentada con agua residual sintética (ARS) de 4 g/L de glucosa como única fuente de carbono y de acuerdo al procedimiento descrito en Alzate *et al.*, 2008[22]

MEDICIÓN DEL COEFICIENTE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

La evaluación del Coeficiente de Intercambio Catiónico (CIC) de la membrana de Nafion® se realizó antes de ser ensamblada en la CCM, posteriormente se realizó el seguimiento al

desempeño de la misma, midiendo el voltaje y amperaje en serie y en paralelo durante 43 días.

La segunda evaluación del CIC se llevó a cabo después de estos 43 días, para ello se vació el contenido de la celda, y se retiraron los electrodos. El exceso de material orgánico se retiró de la membrana de Nafion[®] con agua desionizada y fue evaluada siguiendo la misma metodología inicial.

Posteriormente, se volvió a ensamblar la CCM y se realizó el monitoreo la densidad de corriente y voltaje, con el fin de obtener datos que permitieran comparar el desempeño de la membrana de nafion antes y después del primer experimento.

Para el CIC, se colocó la membrana de Nafion[®] 117 en una solución de HCl 1N durante 24 horas, y se reemplazo esta solución por otra de NaCl 2M durante 48 horas. posteriormente se tomaron 3 muestras de 25 ml de esta solución que estuvo en contacto con la membrana y se realizó una titulación potenciométrica, usando una solución de NaOH 0.01N. [21]

ALCALINIDAD Y ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (AGV).

Se realizaron mediciones de AGV para ver la relación que existe entre la generación de electricidad en la celda y el metabolismo de las bacterias.

La alcalinidad total indica la capacidad tampón del medio, la alcalinidad parcial está asociada a la alcalinidad del bicarbonato y la alcalinidad intermedia está asociada a la concentración de ácidos grasos volátiles y es estimada como diferencia entre la alcalinidad total y la parcial[23] los AGV fueron determinados según el manual de métodos estándar [24]

3.-Resultados y Discusión

Los resultados del CIC se presentan en la tabla 1, en ella, se observa una disminución del 38.5% en la capacidad de intercambio catiónico después de estar en uso durante 43 días. La disminución de intercambio catiónico sucede por varias razones, una de ellas es el fouling debido a la precipitación de hierro [10], otra es el biofouling debido principalmente a la materia orgánica y organismos que se encuentran adheridos en la superficie de la membrana de intercambio catiónico.[14]disminuyeron este problema usando una membrana bipolar.

El pH de la celda se mantuvo con algunas variaciones, en un intervalo de 6-7 unidades, a temperatura mesofílica, en el cátodo tendió a desplomarse hacia valores bajos de pH, durante la primera fase pero fue controlado usando un buffer. En la segunda fase el pH disminuyo en el ánodo, como una consecuencia en la deficiencia del transporte de carga a través de la

membrana esto se ha sido reportado en otros sistemas [14], por otra parte en la segunda fase se observó un aumento en pH del cátodo, como consecuencia de manejar agua residual ya que contiene especies catiónicas (Na^+ , K^+ , NH_4^+) con una concentración 10^5 veces mayores que la concentración de protones, el transporte de estas especies catiónicas trae consigo un aumento en el pH del cátodo [25].

Los AGVs aumentaron durante la Fase 2, lo cual indica, que el proceso de digestión anaerobia se desestabilizó en la segunda fase del experimento. La acumulación de AGV en el sistema, es un síntoma inequívoco de desestabilización causada por un desacople en las cinéticas de las reacciones de producción y eliminación de AGV. [26] Esto como consecuencia de la deficiencia del transporte de masa en la membrana, y por lo tanto una la acumulación de protones en el ánodo en la segunda fase del experimento.

Tabla 1.- Valores de Coeficiente de intercambio catiónico y Ácidos Grasos Volátiles para la fase 1 y 2.

CIC	AGV (mg/L)	Fase
2.0305×10^{-3}	217.71	1
1.2494×10^{-3}	247.26	2

El monitoreo de voltaje realizado en la primera y segunda fase se presenta en la figura 1. Durante esta fase, se alcanzó un voltaje máximo de 1.27 mientras que en la fase 2 fue 1.07 volts, el voltaje promedio fue 0.98 Volts y 0.74 para la primera y segunda fase respectivamente. El voltaje fue medido en serie y en paralelo y fue mayor para la conexión en serie como se esperaba. La celda presentó un voltaje alto comparado con otros trabajos como el de Cheng and Logan 2007 quienes reportaron un máximo de voltaje de 0.86 volts para una celda con ánodos de tela de carbón tratados con amonio [27].

Los datos de la densidad de corriente se presentan en la figura 2, donde el valor máximo obtenido de la primera fase fue 35.28 mA utilizando una resistencia de 4.7Ω mientras que el máximo valor alcanzado durante la segunda fase fue de 33.10 mA. Asimismo, la densidad de corriente fue mayor para el circuito en paralelo.

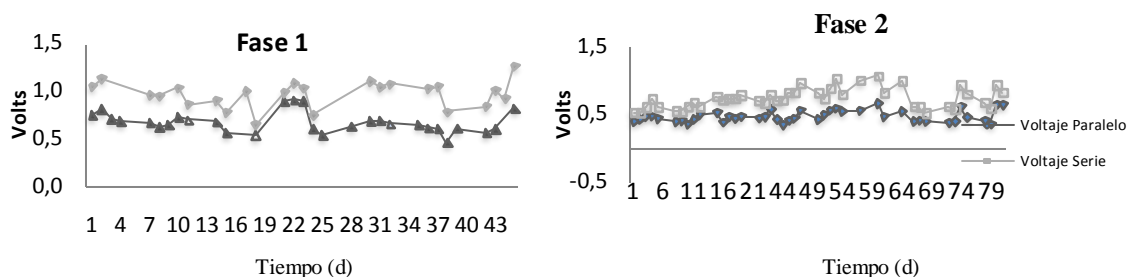


Figura 1. Voltaje en serie y en paralelo de la fase 1 y 2 en la CCM

Es importante resaltar que usar resistencias externas de un valor pequeño puede desestabilizar la CCM, debido a que en las mediciones de circuito cerrado son similares a realizarlas a circuito abierto, que trae consigo una desestabilización del sistema. Este comportamiento ya ha sido estudiado por aelterman et al 2008 y Katuri and Scott 2010[28,29].

En la segunda fase la disminución de la corriente, es obvia debido a la pérdida del CIC en la membrana. Sin embargo se obtuvo un poco de inestabilidad en la mediciones por lo mencionado anteriormente de usar resistencias externas de bajo carga. Esto se pudo comprobar con la curvas de polarización antes y después de medir el CIC.

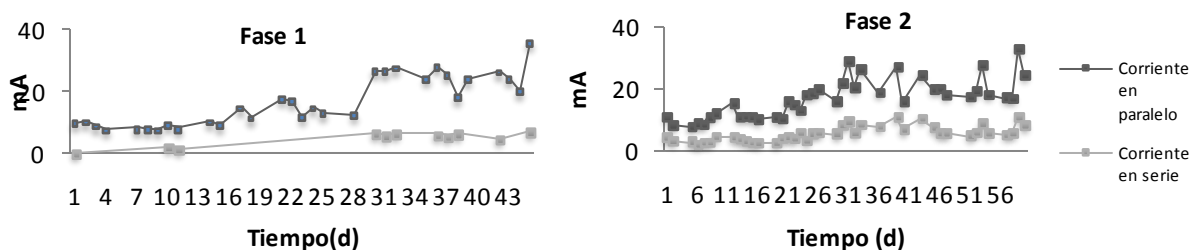


Figura 2.- Amperaje en serie y en paralelo durante el experimento en la primera y segunda fase

La resistencia interna fue medida con espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual, se presenta en las grafica 3 para la primera fase fue de 40 ohms y de 65ohms para la segunda. Esta prueba demuestra que el transporte de masa en la segunda fase se vio afectado por la disminución de la CIC, ya que está documentado que el transporte de masa se encuentra estrechamente relacionado con la resistencia interna de sistema debido a perdidas óhmicas [25,28]. Sin embargo las resistencias internas del sistema deben medirse con cuidado ya que

existen factores que pueden alterarla como el pH, por lo que se recomienda usar dos métodos para determinarla como el método de pendiente de la curva de polarización [15].

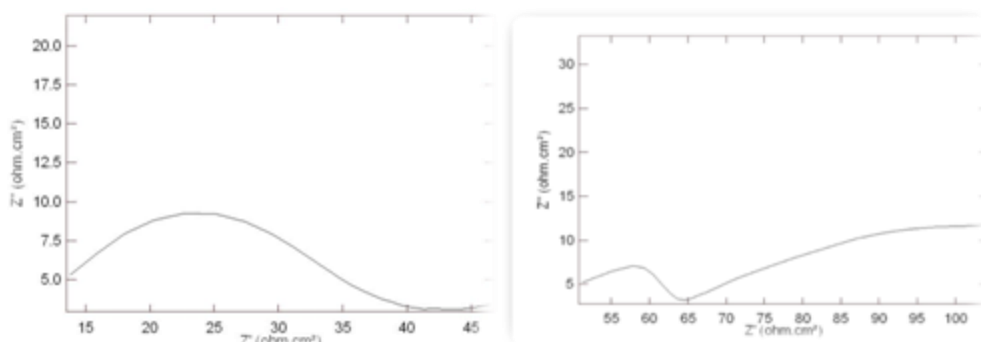


Figura 3.- Impedancias electroquímicas de la celda para la fase 1 y 2 respectivamente.

Las densidades de poder en la CCM se observan en las curvas de densidad de poder y curvas de polarización. (Figura 4), en la misma se comparan los valores máximos para ambas fases del experimento, 357.09 mW/m³ y 48.44 mW/m³ respectivamente. A continuación se muestra una comparación de las densidades de poder en serie de la Fase 1 y la Fase 2 (figura). Los valores encontrados de densidad de poder en este estudio, se encuentran dentro lo reportado por otros autores, Logan 2008 Rabey et al 2005 menciona que los valores máximos reportados de densidad de poder para estos sistemas se encuentran alrededor de los 700mW/m². [15,30]

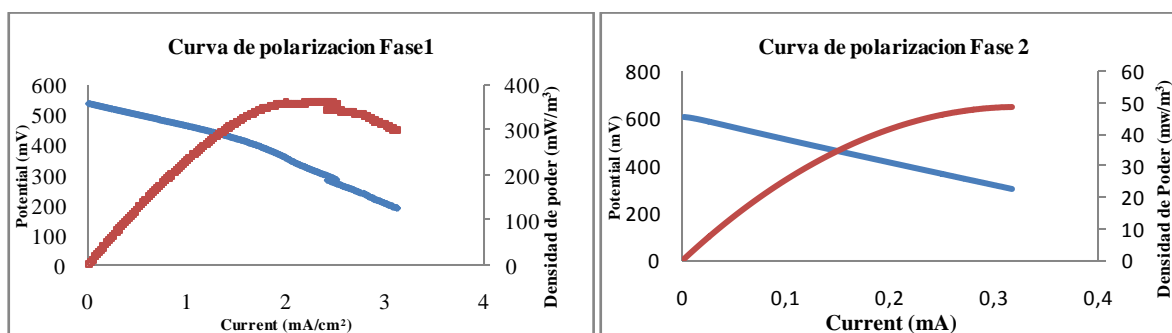


Figura 4 Curvas de polarización y densidad de poder para las dos fases del experimento.

Para validar la diferencia de resultados en la densidad de poder se realizaron pruebas estadísticas. Debido a que los datos eran de naturaleza no paramétrica, se realizó el test estadístico de U- mann whitney-wilcoxon comparando los rangos de las densidades de poder

para ambas fases ($U=6745$ $z=26.63$, $p<0.05$), demostrando que existen diferencias significativas en las densidades de poder para la primera y segunda fase.

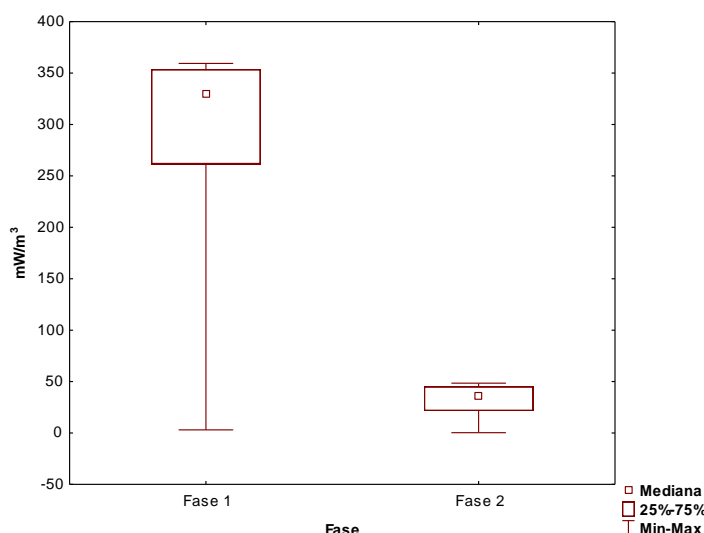


Figura 5.- Prueba de U-mann-whitney comparando la densidad de poder para la fase 1 y fase 2

Anteriormente se mencionó que el cociente de los CIC de la membrana nueva y la membrana usada fue 1.6, si sacamos la relación entre el valor medio de la densidad de poder para la primera y segunda fase obtenemos un cociente similar, lo que quiere decir que el CIC se encuentra estrechamente relacionado con la densidad de poder de la celda de combustible microbiana.

Una de las principales razones por las que se cree que el rendimiento de la CCM fue menor en la Fase 2, fue por el biofouling (formación de biopelícula) en el Nafion[®], esto pudo causar efectos adversos en el transporte de protones a través de la membrana. Si bacterias aeróbicas crecen sobre el Nafion[®] en el lado del ánodo estas podrían consumir el oxígeno que se difunde del cátodo, lo cual podría incrementar el gradiente de concentración de oxígeno a través de la membrana, resultando en la aceleración de la difusión del oxígeno, que a su vez afecta directamente la producción de corriente. Además, la migración de protones se vería reducida debido a la barrera física de la biopelícula. [17]

4.-Conclusiones

Con este trabajo logramos comprobar que la densidad de poder se ve afectada a través del tiempo, principalmente por la membrana de intercambio protónico Nafion® 117, que va disminuyendo su capacidad para el transporte de carga (protones), debido al fouling y biofouling. Esto es evidente ya que el exceso de cationes que se encuentran en el agua residual como el Na, tienen mayor concentración que el protón y la membrana se satura con estas especies, lo que repercute directamente en la generación de corriente.

Este tipo de tecnología puede llegar a tener grandes alcances, sin embargo, falta mucha investigación en el campo de los materiales usados así como las configuraciones que se puedan adoptar en las CCM para mejorar su desempeño, y convertirse en una fuente de energía renovable competitiva. Una alternativa es no usar membrana, además que bajarían los costos de producción. El siguiente paso en las celdas de combustible es el escalamiento de estos dispositivos, para que puedan servir, plantas de tratamiento de aguas residuales teniendo el doble beneficio, eliminar altos contenidos de cargas orgánicas y aprovechar la energía que producen.

5.-Bibliografía

- 1.- Rabaey, K., Verstraete, W.. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnology*. 23, 6: 291–298. (2005)
- 2.-He Z, Minteer S y Angenent L Electricity Generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, 39(14), p 5262-5267. (2005)
- 3.- Pham T, Rabaey K, Aelterman P, Clauwaert P, Schamphelaire L, Boon N y Verstraete W Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Eng. Life. Sci.* 6(3): 285-292(2006)
- 4.- Rittmann B Microbial ecology to manage processes in environmental biotechnology *Trends in Biotechnology* 24(6): 261-268. (2006)
- 5.- Alzate-Gaviria L, Fuentes-Albarrán C, Álvarez-Gallegos A, Sebastian P Generación de electricidad a partir de una celda de combustible microbiana tipo PEM. *Interciencia*. 33: 503-509(2008).

245 6.- Angenent L, Karim K, AL-Dahhan M, Wrenn B, Domigues-Espinosa R Production of
246 bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends Biotechnol.*
247 22: 477-485. (2004)

248 7 .- Liu H, Cheng S y Logan B Power generation in feed batch microbial fuel cells as a
249 function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ. Sci. Technol.*
250 39(14): 5488-5493. (2005)

251 8.- Aelterman P, Rabaey K, Clauwaert P and Verstraete W Microbial fuel cells for
252 wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 54: 9-15(2006)

253 9 .- Cheng S, Liu H y Logan B Increased Power generation in a continuous flow MFC with
254 advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ. Science and*
255 *Technol.* 40(7): 2426-2432(2006)

256 10. - Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S.,
257 Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey, K. "Microbial fuel cells: Methodology and
258 technology", *Environmental Science & Technology*. 40, 17: 5181-5192. (2006).

259 11.-. Rabaey, K., G. Lissens, and W. Verstraete. Microbial fuel cells: performances and
260 perspectives. In P. N. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, and A. Moreno (ed.), *Biofuels*
261 *for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells*. (2005)

262 12 .- Liu H, Ramnarayanan R, Logan BE Production of electricity during wastewater
263 treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ Sci Technol* 38:2281–2285

264 13.- Haberman W, Pommer E (1991). Biological fuel cells with sulphide storage capacity.
265 *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 35: 128-133. (2003).

266 14.- Ter Heijne, A., Hamelers, H.V.M., de Wilde, V., Rozendal, R.R. and Buisman, C.J.N.
267 Ferric iron reduction as an alternative for platinum-based cathodes in microbial fuel cells.
268 *Environ. Sci. Technol.* 40, 5200-5205. (2006)

269 15.- Logan B.E. 2008. Microbial fuel cells. New York: John Wiley & Sons, 200 p.

270 Aelterman, P; Versichele M; Marzorati M, Boon N, Verstraete W. Loading rate and external
271 resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different tree
272 dimensional anodes. *Bioresurces Tecnology* 998895 8902. (2008).

273 16.- Larminie J., Dicks A.. *Fuel cell systems a explained*; John Wiley & Sons: Chichester,
274 England. 418 p(2003).

275 17.- Chae, K. J., Choi, M., Ajayi, F. F., Park, W., Chang, I. S. and Kim, I. S.. Mass transport
 276 through a proton exchange membrane (Nafion®) in *microbial fuel cells*. *Energy and Fuels*.
 277 22, 1: 169-176. (2008)

278 18.- Zhang Xiao. Preparation and characterization of proton exchange membranes for direct
 279 methanol fuel cells. Tesis de Doctorado. Tarragona, Spain. Universitat Rovira I Virgili,
 280 Department of Chemical Engineering. (2005)

281 19.- Litster S., Buie C.R., Fabian T, Eaton J.K. and Santiago J.G. Active Water Management
 282 for PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 154,10: B1049-B1058. (2007)

283 20.-Sata Toshikatsu, Tomoaki Sata, Wongkang Yang. Studies on cation-exchange membranes
 284 having permselectivity between cations in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 206
 285 (1-2) 31-6(2002).

286 21.- Taeger, A., Vogel, C., Lehman, D., Jehnichen, D., Komber, H., Meier-Haack, J., Ochoa,
 287 N., Nunes, S., Peinemann, K. Ion. Exchange membranes derived from sulfonated
 288 polyaramides. *Reactive & Functional Polymers*. 57: 77-92. (2003).

289 22.- Alzate-Gaviria L, Sebastian P, Pérez-Hernández A. Comparison of two anaerobic
 290 systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and
 291 synthetic wastewater. *Int. J. Hydrogen Energy* 32: 3141-3146(2007).

292 23.- Marti, N. *Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process*. Universal-
 293 Publishers. Florida, USA (2006).

294 24.- APHA (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1992).

295 25.- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Rabaey, K., Keller, J. and Buisman, C. J.
 296 N.. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater
 297 treatment. *Trends in Biotechnology*, 26, 8: 450-459. (2008).

298 26.- Varó Pedro. *Contribución al estudio sobre el comportamiento ambiental y degradación*
 299 *de jabones*. Tesis (Doctorado). Alicante, España. Universidad de Alicante, Departamento de
 300 Ingeniería Química.(1996)

301 27.-Cheng S. and Logan, B.E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power,
 302 generation of microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 9(3), 492-496(2007).

- 28.- Aelterman, P; Versichele M; Marzorati M, Boon N, Verstraete W. Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different tree dimensional anodes. *Bioresurces Tecnology* 99(2008) 8895 8902
- 29.- Katuri K. P and k. Scott (2010) Electricity generation from treatment of the waste water with a hybrid upflow microbial fuel cell. *Biotechnol. Bioeng.* 2010;107: 52-58. © 2010 Wiley Periodicals, Inc
- 30.- Rabaey, K., N. Boon, M. Höfte, and W. Verstraete. 2005. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environmental Science and Technology.* 39: 3401-3408.