

MEJORA DEL DESEMPEÑO DE UN NUEVO TIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA CÁMARA COMPARADO CON UNA CELDA CONVENCIONAL

A.L. Vázquez Larios¹, G. Vázquez-Huerta², F. Esparza-García¹, O. Solorza-Feria², H.M. Poggi Varaldo¹

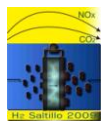
¹Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 14-740, 07360 México D.F., México. Correo: hectorpoggi2001@gmail.com y linevazquez@yahoo.com.mx

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

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue diseñar, construir y operar una celda de combustible microbiana de nuevo tipo (CCM-A), y evaluar los cambios de arquitectura en la producción de electricidad. Los resultados fueron comparados con los de una celda de combustible estándar (CCM-B). La CCM-A consistió de un cilindro horizontal de acrilato, con dos sistemas de electrodos empareados (cada uno con cátodo/membrana de intercambio protónico/ánodo) separados por 78 mm. La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo cada uno en las caras opuestas de la celda. Las R_i de las celdas fueron determinadas por curva de polarización. Las celdas fueron operadas en lote durante 50 h, a 30°C, y fueron inoculadas con un inóculo sulfato reductor (In-SR) y cargadas con un extracto modelo similar al perfil de metabolitos, generados en la producción biológica de hidrógeno a partir de residuos sólidos municipales. La densidad de potencia máxima a 30°C obtenida fue 38 mW/m² y 5 mW/m² para la CCM-A y CCM-B respectivamente. Los cambios en la arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos dieron lugar a una densidad de potencia ocho veces mayor, asociado a la disminución de la resistencia interna (R_i), de 1200 y 3900 Ω para CCM-A y CCM-B, respectivamente. El cambio de arquitectura (doble electrodo en el mismo volumen para CCM-A) permitió obtener potencias por unidad de volumen 13 veces superior, siendo 922 mW/m³ en la nueva celda CCM-A, contra 69 mW/m³ en CCM-B.

Palabras clave: Celda de combustible microbiana, resistencia interna, inóculo, sulfato reductor



1. - Introducción

En la actualidad gran parte de la humanidad depende para subsistir de alguna forma de energía fósil. El uso de combustibles fósiles, presentan diversas desventajas, como ser un recurso de **escasez** en un futuro cercano, la emisión de diversos contaminantes en su explotación, manejo y combustión.¹

Una alternativa prometedora es la producción de energía a partir de sustratos renovables, tales como biomasa, pues coadyuva la producción energética sostenible y reduce las emisiones globales de bióxido de carbono CO_2 . Se sabe que la electricidad se puede producir directamente de la oxidación de la materia orgánica en una celda de combustible microbiana (CCM).² 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.³ Los microorganismos en el ánodo oxidan la materia orgánica y transfieren los electrones al cátodo vía ánodo, a través de un circuito externo produciendo una corriente. Los protones (H^+) producidos en el ánodo migran a través de la solución a la membrana de intercambio protónico (MIP) y llegan al cátodo donde reaccionan con el oxígeno y los electrones (e^-) para formar agua.⁴ El desempeño de una CCM es afectada por la velocidad de conversión del sustrato, el exceso de potencial en el ánodo y el cátodo, el rendimiento de la MIP y la resistencia interna.⁵ La optimización de CCM requiere de una amplia exploración en los parámetros de operación que afectan la producción de energía. Algunos estudios de estos parámetros han sido enfocados principalmente al estudio de nuevos materiales para la construcción de electrodos, área superficial del ánodo, la distancia entre los electrodos, tipo de configuración del reactor, etc.^{6,7,8}

El objetivo de este trabajo fue diseñar, construir y operar una celda de combustible microbiana de nuevo tipo, y evaluar los cambios de arquitectura en la producción de electricidad, comparándolos con un sistema estándar.

2.- Parte experimental

Construcción de las CCMs

La CCM-A consistió en un cilindro horizontal de acrilato de 78mm de largo y un diámetro interno de 49mm, en cada uno de los extremos se colocó un sistema de electrodos emparedados constituido por una malla de acero inoxidable perforada, tela carbón Toray (cátodo), membrana de intercambio protónico (Nafion 117), tela de carbón Toray (ánodo) con una concentración de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-ETEK) y una malla de acero inoxidable perforada (Figura 1) .

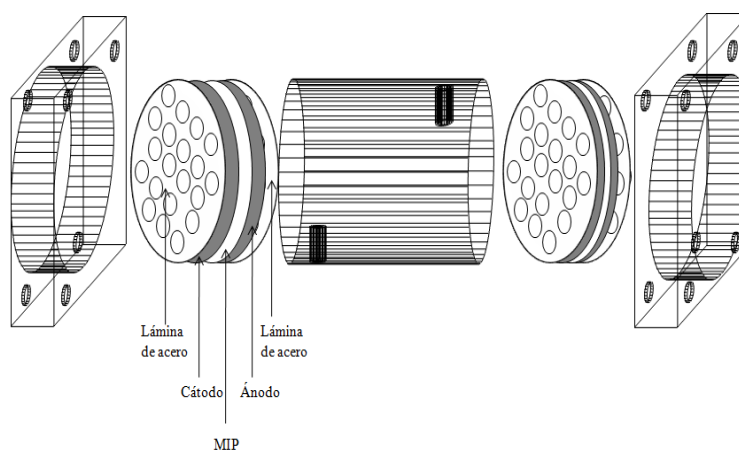


Figura 1. Esquema de la celda de combustible microbiana de nuevo tipo

La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo colocados en sitios opuestos separados de una cámara cilíndrica con las mismas dimensiones de la CCM-A. El ánodo consistió en una malla de acero inoxidable y tela de carbón Toray, mientras que el cátodo consistió en una membrana de intercambio protónico (Nafion 117), una tela de carbón Toray con una concentración de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-ETEK) y una malla de acero inoxidable. Los cátodos en ambas celdas fueron aireados por convección natural.

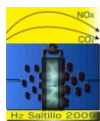
Condiciones de operación

Las CCMs fueron cargadas con 7mL de un extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrógeno a partir de residuos sólidos municipales.^{9,10} El extracto modelo fue constituido de una mezcla de los siguientes compuestos: 4 g L^{-1} ácido acético, 4 g L^{-1} ácido propiónico y 4 g L^{-1} ácido butírico, así como también 4 g L^{-1} acetona, 4 g L^{-1} etanol y sales minerales $3 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $3 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCO}_3$, $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ y $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$. La concentración de materia orgánica del extracto modelo fue de ca. 27 g DQO/L .

Las CCMs fueron inoculadas con un inóculo sulfato reductor (In-SR) proveniente de un reactor inoculador completamente mezclado. La concentración de biomasa en el inóculo fue de ca. 1000 mg SSV/L .

Cálculos

La operación de las CCMs fue en régimen por lote, con un tiempo de operación de 50 h a 30°C . El circuito de la CCM-A y CCM-B se fijó a un valor de resistencia externa de 1200 y 3900Ω respectivamente de acuerdo al Teorema de Jacobi.¹¹ El Potencial (E_{CCM}) fue medido a través de un Multímetro ESCORT 3146A de $5 \frac{1}{2}$



dígitos, y con una pantalla de doble despliegue de datos. La corriente (I_{CCM}) se calculó mediante la Ley de Ohm:

$$I_{CCM} = \frac{E_{CCM}}{R_{ext}} \quad (1)$$

La Potencia (P_{CCM}) se obtuvo mediante el producto de la Corriente y el Potencial de acuerdo a:

$$P_{CCM} = I_{CCM} E_{CCM} \quad (2)$$

Con la intención de obtener un índice que permita comparar la Corriente y la Potencia generada por la CCM, éstos se normalizan con respecto al área efectiva del ánodo como Densidad de Potencia (P_{An}).

$$P_{An} = \frac{E_{CCM}^2}{A_{An} R_{ext}} \quad (3)$$

Donde A_{An} es el área superficial efectiva del ánodo en m^2 . Con el objetivo de realizar cálculos en ingeniería para el tamaño y costo de reactores, la potencia puede ser normalizada respecto al volumen del reactor:

$$P_V = \frac{E_{CCM}^2}{VR_{ext}} \quad (4)$$

El desempeño de una CCM se puede medir en función de Remoción de DQO del sistema (η_{DQO}), la Eficiencia Coulombimétrica (η_{Coul}), la densidad de potencia (P_{An}) y la potencia volumétrica (P_V). La η_{DQO} es una técnica distribuida ampliamente para analizar la remoción de materia orgánica en un sistema (Robles-González, 2003), en la cual interviene la Demanda Química de Oxígeno inicial y final del sistema:

$$\eta_{DQO}(\%) = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (8)$$

La Eficiencia Coulombimétrica que es la razón entre los e^- generados (CRS) y los e^- que teóricamente podrán obtenerse a partir de la conversión del sustrato (CTS) se cálculo como sigue.

$$\eta_{Coul}(\%) = \frac{CRS}{CTS} \times 100 \quad (9)$$

$$CRS = \int_{t=0}^{t=t} I_{CCM} dt \quad (10)$$

$$CTS = \frac{F_i \cdot b_{DQO} \cdot (DQO_i - DQO_f) \cdot V_{CCM}}{M_{DQO}} \quad (11)$$

donde:

F_i :	Constante de Faraday (Coulombs/mol e^-)
b_{DQO} :	mol de e^- generados por la DQO (mol e^-)
DQO_i :	DQO inicial (g/L)
DQO_f :	DQO final (g/L)
V_{CCM} :	Volumen de la CCM (L)
M_{DQO} :	Peso molecular de la DQO (16 g O_2 /mol DQO)

3.- Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestra el voltaje generado a lo largo de 50 h de tiempo de operación de las celdas cargadas con un In-SR. En la Figura 1 se muestra el voltaje máximo a circuito abierto para la CCM-A y CCM-B con valores de 0.5 y 0.3 V respectivamente. El voltaje promedio obtenido por la CCM-A y CCM-B bajo una resistencia externa fue de 0.21 y 0.18 V respectivamente.

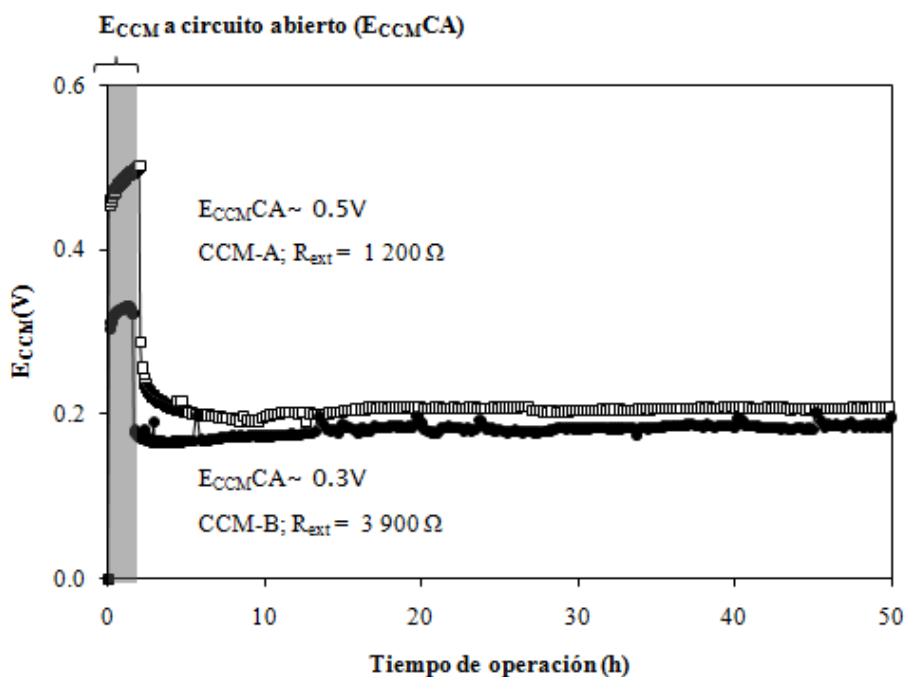


Figura 2. Generación de electricidad por una CCM-A (\square) y CCM-B (\bullet) usando un inóculo Sulfato reductor

Todas las variables mostraron un mejor desempeño al usar la CCM-A que al usar la CCM-B. En la Tabla I se muestran los valores máximos y promedios para cada CCM durante 50 h de operación. La máxima densidad de potencia para la CCM-A y CCM-B fue de 38.43 y 4.63 mW/m² respectivamente, donde los cambios en la arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos dieron lugar a una densidad de potencia ocho veces

mayor. El incremento de la densidad de potencia corresponde al menos en parte a la disminución de la resistencia interna (R_i) de 1 200 a 3 900 Ω para CCM-A y CCM-B, esto atribuido a la disminución de la distancia de los electrodos.^{7,8}

Los valores de densidad de potencia y potencia volumétrica obtenidos para la CCM-A fueron mayores a los obtenidos por Poggi-Varaldo y col. (CCM de una cámara, In-SR y extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrogeno a partir de residuos sólidos municipales) a lo reportado por Liu y Logan (CCM de una cámara, agua residual) debido principalmente a los altos valores de R_i .^{12,13} Sin embargo las densidades de potencia son menores comparados con otros estudios (Tabla II) donde se operaron sistemas similares a los aplicados en este trabajo, en estos estudios predominan la aplicación de inóculos provenientes de aguas residuales y lodos anaerobios, el uso de sustratos simples (glucosa, acetato, etc.) hasta sustratos complejos (ácido tereftálico, ácido propiónico, ácido butírico, etc.). Así como también el uso de Pt como catalizador en la composición de los electrodos y para conectar el circuito externo.^{14,15,16,17}

Tabla I. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
P_{An-max} (mWm^{-2})	38.43	4.63
P_{V-max} (mWm^{-3})	922.24	69.75
$E_{CCM-max}$ (V)	0.29	0.20
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.24	0.05
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.14	0.01
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	19.98±1.92	4.64±0.39
P_{V-prom} (mWm^{-3})	479.59±23.09	55.63±4.72
$E_{CCM-prom}$ (V)	0.21±0.01	0.18±0.01
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.17±0.03	0.04±0.002
$P_{CCM-prom}$ (mW)	0.07±0.003	0.01±0.0007
η_{DQO} (%)	35	38
η_{Coul} (%)	0.6	0.2

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

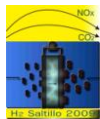
Tabla II. Comparación de este trabajo con trabajos publicados actualmente.

Celda	Inóculo	Sustrato	Operación	Desempeño	Membrana	Referencia
Doble cámara	<i>G. metallireducens</i>	Agua residual modificada	T=30°C O _i =895h	P _{An} =40 mWm ⁻²	Nafion 117	¹²
Doble cámara	Lodo anaerobio	Acetato	T=30°C O _i =100h	P _{An} =70 mWm ⁻²	Nafion 117	¹³
Una cámara	Agua residual	Agua residual	T=30°C O _i =120h	P _{An} =28 mWm ⁻² P _V =706 mWm ⁻³	Nafion 117	¹⁴
Una cámara	Agua residual	Agua residual	T=30°C O _i =60h	P _{An} = 483mWm ⁻²	Sin membrana	¹⁵
Una cámara	Agua residual	Agua residual modificada con TA	T=30°C O _i =60h	P _{An} = 160mWm ⁻² P _V =369 mWm ⁻³	Sin membrana	¹⁶
Una cámara	Inóculo sulfato reductor	Mezcla de ácidos orgánicos y solventes	T=37°C O _i =50h	P _{An} = 12mWm ⁻²	Nafion 117	¹⁷
Una cámara	Inóculo sulfato reductor	Mezcla de ácidos orgánicos y solventes	T=30°C O _i =50h	P _{An} = 4.63 mWm ⁻² P _V =69 mWm ⁻³	Nafion 117	Este trabajo
Una cámara modificada	Inóculo sulfato reductor	Mezcla de ácidos orgánicos y solventes	T=30°C O _i =50h	P _{An} = 38.43mWm ⁻² P _V =902 mWm ⁻³	Nafion 117	Este trabajo

Los valores de las densidades de potencia son menores debido a que solo se uso Pt como catalizador en el cátodo, otro factor que pudo afectar fue al cambio de sustrato en el inóculo. El inóculo fue aclimatado con una alimentación rica en sacarosa y ácido acético, cuando el inóculo fue transferido a la CCM el sustrato que se alimento fue un extracto modelo que contenía ácido acético, ácido butírico, ácido propiónico, así como acetona, etanol y sales minerales, la falta de aclimatación del inóculo al nuevo sustrato pudo haber tenido un efecto negativo sobre el rendimiento de la CCM-A y CCM-B. Una posible alternativa para mejorar el desempeño de la celda de combustible de nuevo tipo es mediante la modificación en la temperatura y pH de operación, así como también el tipo de inóculo que contenga bacterias electroquímicamente activas.

4.- Conclusiones

Los cambios en la arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos dieron lugar a una densidad de potencia ocho veces mayor, asociados a la disminución de la resistencia interna (R_i), de 1200 y 3900 Ω para CCM-A y CCM-B, respectivamente. El cambio de arquitectura (doble electrodo en el mismo volumen para CCM-A) permitió obtener potencias por unidad de volumen 13 veces superior, siendo 922 mW/m³ en la nueva celda CCM-A, contra 69 mW/m³ en CCM-B.



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-I.P.N., así como al CONACYT por la beca para Ana Line Vázquez-Larios 209829.

6.- Referencias

- ¹ J. R. McNeill, *Something New Under the Sun: An Environmental History of the Twentieth Century World*. W.W. Norton and Company, New York, NY, (2002).
- ² S. Cheng, H. Liu and B.E. Logan. *Electrochemistry Communications*. 8 (2006) 489.
- ³ Z. Du, H. Li and T. Gu, *Biotechnology Advance*. 25 (2007) 464.
- ⁴ S-E. Oh and B.E. Logan. *App. Microbiol. Biotechnol.* 70 (2006) 162.
- ⁵ K. Rabaey, and W. Verstraete, *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 291.
- ⁶ B. H. Kim, I. S. Chang and G. M. Gadd, *App. Microbiol. Biotechnol.* 76 (2007) 485.
- ⁷ T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen and S. Shen, *J Chem Technol Biotechnol.* 84 (2008) 356.
- ⁸ P. Liang, X. Huang, M-Z Fan, X-X Cao and C. Wang, *App Mirobiol Biotechnol.* 77 (2007) 551.
- ⁹ H.M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-García, G. Fernández-Villagómez, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 197.
- ¹⁰ I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, A. Carmona-Martínez, K. Muñoz-Páez, H. Poggi-Varaldo, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2005) 3409.
- ¹¹ D. Halliday, R. Resnick, J. Walker., *Fundamentals of Physics*, 7th ed. ISBN: 978-0-471-21643-8, (2004).
- ¹² B. Min, J. Kima, S. Oha, J. M. Regana, B. E. Logan, *Water Research*. 39 (2005) 4961.
- ¹³ B. Min, O.B. Román, I. Angelidaki, *Biotechnol Lett.* 30 (2008) 1213.
- ¹⁴ H. Liu and B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4040.
- ¹⁵ X. Wang, Y. J. Feng and H. Lee, *Water Sci. & Technol.* 57.7(2008) 1117.
- ¹⁶ T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen and S. Shen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 356.
- ¹⁷ H. M. Poggi-Varaldo, A. Carmona Martínez, A. L. Vázquez-Larios and O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems*. 12 (2009) 049.