

CAMBIOS EN LA RESISTENCIA INTERNA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA CÁMARA ASOCIADOS A CAMBIOS DE ARQUITECTURA Y TIPO DE INÓCULO

A.L. Vázquez Larios¹, G. Vázquez-Huerta, 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 electrónico: 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 caracterizar electroquímicamente una celda de combustible microbiana de nuevo tipo (CCM-A), y evaluar el efecto de tres tipos de inóculos sobre la resistencia interna (R_i). Los resultados fueron comparados con los de una celda de combustible estándar (CCM-B). La CCM-A consistió de un cilindro horizontal de acrílico, equipado con dos sistemas de electrodos emparejados (cada uno con cátodo/membrana de intercambio protónico/ánodo) en cada uno de los extremos de la cámara. La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo colocados cada uno en las caras opuestas de la celda, separados por 78 mm. Las R_i de las celdas fueron determinadas por el método de curva de polarización. Los inóculos procedieron de reactores continuos de mezcla completa, biomasa en suspensión, escala laboratorio. El inóculo que mostró menores valores de R_i fue el sulfato reductor (In-SR) con valores de 1 200 y 3 900 Ω . El segundo lugar correspondió a las celdas con inóculo metanogénico (In-M) con R_i de 5 300 y 7 500 Ω . Por último, las celdas con inóculo aerobio (In-A) mostraron valores extremadamente altos de R_i , con 100 000 y 130 000 Ω para la CCM-A y la CCM-B, respectivamente. La R_i para todos los inóculos resultó menor en la CCM-A lo cual se adjudica al cambio de arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos. Estos resultados son alentadores, ya que la disminución de R_i es un requisito para incrementar la potencia y la eficiencia de una celda de combustible microbiana.

Palabras clave: Resistencia interna, sulfato reductor, metanogénico, aerobio

1. - Introducción

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.¹ 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.² Una de las principales limitaciones electroquímicas en el desempeño de las CCMs es su resistencia interna (R_i), la cual es el resultado de las limitaciones óhmicas (resistencia de los electrolitos), cinéticas (resistencia a la transferencia de carga), y de transporte (difusión). Debido a que existe una correlación entre la producción de electricidad y la R_i , los investigadores han tratado de reducir la R_i mediante la optimización en la configuración del reactor.³

La R_i es una de las características esenciales de una CCM, ya que de acuerdo con el teorema de Jacobi de la máxima potencia generada por una fem, “una CCM operada bajo una resistencia externa igual a su resistencia interna dará la potencia máxima”.⁴

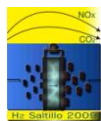
El objetivo de este trabajo fue caracterizar electroquímicamente una celda de combustible microbiana de nuevo tipo (CCM-A), y evaluar el efecto de tres tipos de inóculos sobre la resistencia interna (R_i).

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-E TEK) y una malla de acero inoxidable perforada.

La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo colocados en sitios opuestos separados por 78 mm de una cámara cilíndrica. El ánodo consistió en una malla de acero inoxidable y tela de carbón Toray, 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-E TEK) y una malla de acero inoxidable. Los cátodos en ambas celdas fueron aireados por convección natural.

Condiciones de operación

Las CCMs fueron cargadas con 7 mL de un extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrogeno a partir de residuos sólidos municipales.^{5,6} 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 g L^{-1} NaHCO_3 , 3 g L^{-1} NaCO_3 , 0.6 g L^{-1} K_2HPO_4 y 0.6 g L^{-1} NH_4Cl . 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), inóculo metanogénico (In-M) o inóculo aerobio (In-A), provenientes de reactores inoculadores completamente mezclados. La concentración de biomasa en los inóculos fue de *ca.* 1000 mg SSV/L .

Curva de polarización y cálculos

La curva de polarización fue obtenida variando la resistencia externa (R_{ext}).⁷ Inicialmente la CCM se operó a circuito abierto (CA) durante 1 h, posteriormente se varió la R_{ext} de un valor de $10 \text{ k}\Omega$ a 1000Ω y viceversa. Al finalizar nuevamente se operó a CA para corroborar el estado estacionario del sistema. El Potencial (E_{CCM}) fue medido a través de un Multímetro ESCORT 3146A de 5 ½ dígitos, y con una pantalla de doble despliegue de datos. La corriente (I_{CCM}) se calculó mediante la Ley de Ohm:

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

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

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

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}).

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

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:

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

3.- Resultados y discusión

La variación del potencial y la densidad de potencia con respecto a la intensidad de corriente para la CCM-A y CCM-B con In-SR se muestran en la Figura 1, la regresión de la curva de polarización fue lineal para las dos celdas, mediante la pendiente de la curva se obtuvo la R_i con valores de 1 200 y 3 900 Ω para la CCM-A y CCM-B respectivamente. Los valores de máxima potencia generados por la CCM-A y CCM-B fueron de 20.90 y 3.25 mWm^{-2} , siendo el valor de la CCM-A 6.4 veces mayor que el valor de la CCM-B, esto se debió al menos en parte a la disminución de la R_i mediante el cambio de configuración de la CCM y diseño de los electrodos.

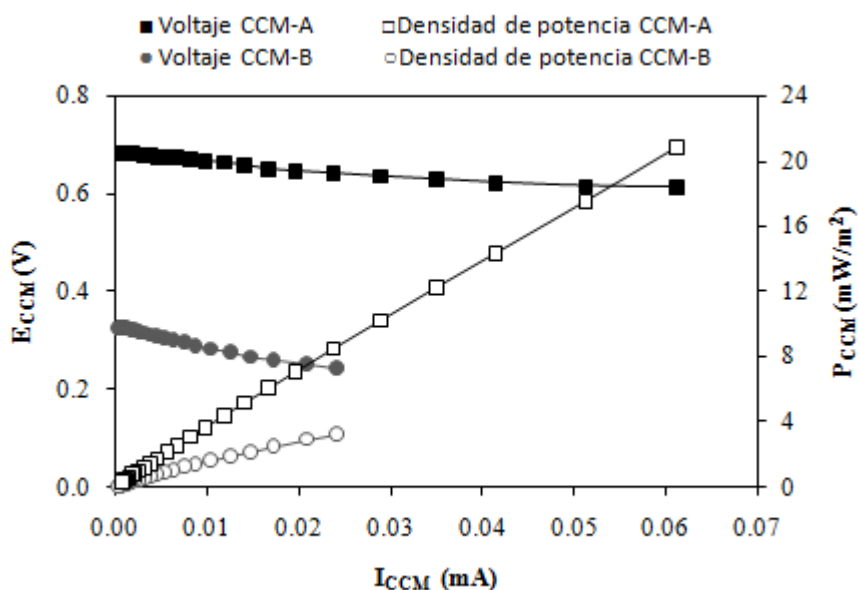


Figura 1. Curva de polarización y densidad de potencia de la CCM-A y CCM-B con inóculo Sulfato reductor

Los parámetros obtenidos para la CCM-A fueron mayores que para la CCM-B (Tabla I), donde se puede observar que la máxima potencia volumétrica para la CCM-A con un valor de 501 mWm^{-3} es 12.8 veces mayor al de la CCM-B con un valor de 39 mWm^{-3} .

Tabla I. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas con In-SR: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
R_i (Ω)	1200	3900
P_{An-max} (mWm^{-2})	20.90	3.25
P_{V-max} (mWm^{-3})	501	39
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.061	0.02
$E_{CCM-max}$ (V)	0.68	0.33
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.08	0.006
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	5.061 ± 5.81	0.94 ± 0.95
P_{V-prom} (mWm^{-3})	121 ± 69.8	11.29 ± 11.4
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.14 ± 0.02	0.006 ± 0.007
$E_{CCM-prom}$ (V)	0.66 ± 0.02	0.30 ± 0.03
$P_{CCM-prom}$ (mW)	0.02 ± 0.003	0.002 ± 0.002

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.

La curva de polarización para la CCM-A y la CCM-B con In-M se muestra en la Figura 2 donde los valores de R_i fueron de 3 300 y 7 500 Ω para la CCM-A y CCM-B respectivamente. Los valores de máxima densidad de potencia fueron de 5.73 y 6.24 mWm^{-2} , la máxima potencia volumétrica obtenida fue de 137 y 74 mWm^{-3} para la CCM-A y CCM-B respectivamente (Tabla II).

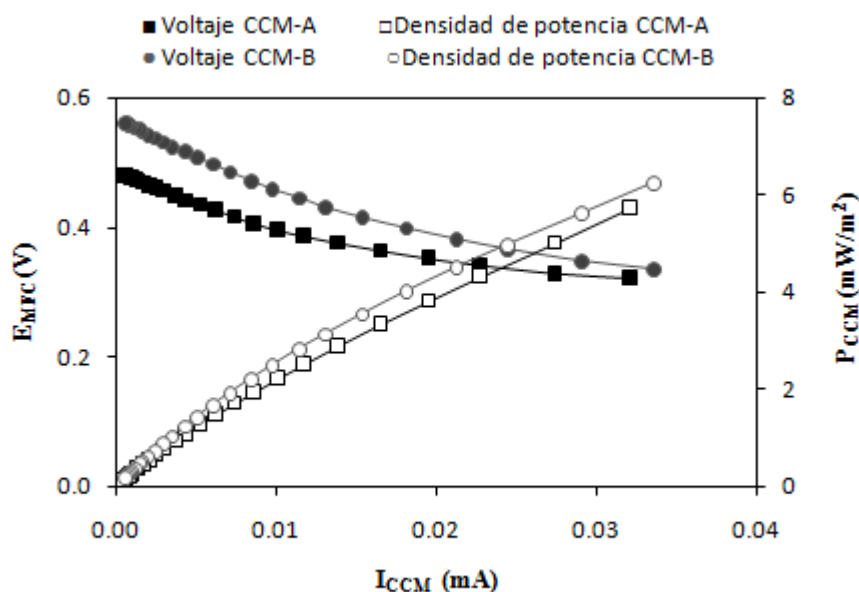

Figura 2. Curva de polarización y densidad de potencia de la CCM-A y CCM-B con inóculo metanogénico

Tabla II. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas con In-M: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
R_i (Ω)	3 300	7 500
P_{An-max} (mWm^{-2})	5.73	6.24
P_{V-max} (mWm^{-3})	137.55	74.88
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.032	0.03
$E_{CCM-max}$ (V)	0.48	0.56
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.21	0.01
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	1.69 ± 1.64	2.05 ± 1.83
P_{V-prom} (mWm^{-3})	76.35 ± 19.68	24.63 ± 22.04
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.008 ± 0.01	0.01 ± 0.01
$E_{CCM-prom}$ (V)	0.42 ± 0.05	0.48 ± 0.07
$P_{CCM-prom}$ (mW)	0.006 ± 0.003	0.004 ± 0.003

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

La R_i para la CCM-A y CCM-B con In-A fue de 100 000 y 130 000 Ω respectivamente (Figura 2), la máxima densidad de potencia $0.06 mWm^{-2}$ (CCM-A) y $0.048 mWm^{-2}$ (CCM-B). Los valores de máxima potencia volumétrica fueron de 1.44 y $0.59 mWm^{-3}$ para la CCM-A y la CCM-B respectivamente (Tabla II).

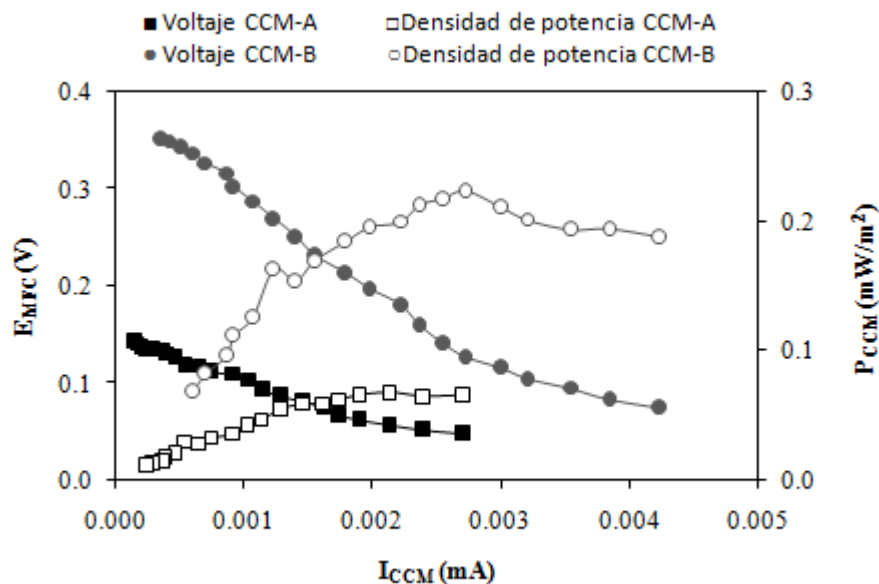

Figura 3. Curva de polarización y densidad de potencia de la CCM-A y CCM-B con inóculo Aerobio

Tabla III. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas con In-A: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
R_i (Ω)	3 300	7 500
P_{An-max} (mWm^{-2})	0.06	0.048
P_{V-max} (mWm^{-3})	1.44	0.59
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.002	0.002
$E_{CCM-max}$ (V)	0.21	0.18
$P_{CCM-max}$ (mW)	2.3×10^{-3}	8.8×10^{-4}
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	0.05 ± 0.01	0.31 ± 0.05
P_{V-prom} (mWm^{-3})	1.10 ± 0.31	0.37 ± 0.05
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.120 ± 0.06	0.096 ± 0.05
$E_{CCM-prom}$ (V)	$9.0 \times 10^{-4} \pm 0.0005$	$1.0 \times 10^{-3} \pm 0.05$
$P_{CCM-prom}$ (mW)	$1.7 \times 10^{-3} \pm 0.0004$	$5.7 \times 10^{-4} \pm 0.05$

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

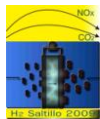
Los valores de R_i para los tres tipos de inóculos (In-SR, In-M y In-A) fueron menores para la CCM-A esto al menos en parte al cambio de configuración en la arquitectura de la CCM y el arreglo de los electrodos donde la distancia de los electrodos fue disminuida.^{8,9} El inóculo que mostro menores valores de R_i para la CCM-A y CCM-B fue el In-SR esto puede ser debido a que se enriquezca más con bacterias electroquímicamente activas (BEA) ya que las bacterias sulfato reductoras realizan un transporte de electrones basado en citocromos, los cuales han sido implicados en la transferencia de los electrones al ánodo.^{10,11}

4.- Conclusiones

La R_i para todos los inóculos resultó menor en la CCM-A lo cual se adjudica al cambio de arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos. El inóculo que mostró menores valores de R_i para las celdas fue el sulfato reductor, en segundo lugar correspondió a las celdas con inóculo metanogénico y por último las celdas con inóculo aerobio. Estos resultados son alentadores, ya que la disminución de R_i es un requisito para incrementar la potencia y la eficiencia de una celda de combustible microbiana.

5.- Agradecimientos

Se agradece la colaboración del personal del Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables y del Grupo de H_2 y Celdas de Combustible del CINVESTAV-I.P.N., así como al CONACYT por la beca para Ana Line Vázquez-Larios, Ref. 209829.



6.- Referencias

- ¹ Z. Du, H. Li and T. Gu, *Biotechnology Advances*, 25 (2007) 464.
- ² S-E. Oh and B.E. Logan. *App. Microbiol. Biotechnol.* 70 (2006) 162.
- ³ A. He, N. Wagner, S. D. Minteer and L. T. Angenent, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5212.
- ⁴ D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 7th ed. ISBN: 978-0-471-21643-8, 2004.
- ⁵ H.M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-García, G. Fernández-Villagómez, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 197.
- ⁶ I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, A. Carmona-Martínez, K. Muñoz-Páez, H. Poggi-Varaldo, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2005) 3409.
- ⁷ B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schöder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete and K. Rabaey, *Environmental Science & Technology*. 40 (2006) 5181.
- ⁸ T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen and S. Shen, *J Chem Technol Biotechnol.* 84 (2008) 356.
- ⁹ P. Liang, X. Huang, M-Z Fan, X-X Cao and C. Wang, *Appl Microbiol Biotechnol.* 77 (2007) 551.
- ¹⁰ K.J. Chin, A. Esteve -Nuñez, C. Leang and D. R. Lovley, *Appl Environ Microbiol.* 70(2004) 5183.
- ¹¹ S. Srikanth, E. Marsili, E. C. Flickinger and D. R. Bond, *Biotechnology and Bioengineering.* 99 (2008) 1065.