

Tecnología de membranas en Pilas de combustible microbianas

E. García-Bernal, A. Escudero, A. P. de Los Ríos, L.J. Lozano Blanco, C. Godínez
 Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Politécnica de Cartagena.
 C/ Dr. Fleming SN 30202 Cartagena (Murcia)
 Teléfono: 968326408 Fax: 968326561
 E-mail: elenam_gb@hotmail.com, alfonso.es@live.com

Resumen. Las pilas de combustible microbianas (MFCs) han emergido como una biotecnología prometedora para afrontar dos de los problemas más acuciantes en la actualidad: la crisis energética y la disponibilidad de agua, presentándose como una alternativa sostenible de autodepuración. Uno de los elementos clave para la viabilidad práctica de las MFCs es la membrana de intercambio. A lo largo de este artículo vamos a revisar las tecnologías aplicadas a estos separadores y enfocar hacia donde se dirigen las últimas tendencias.

1. Introducción

Las MFCs están diseñadas como sistemas capaces de convertir directamente la energía química en eléctrica a través de las rutas metabólicas de los microorganismos implicados. Esta conversión se lleva a cabo mediante reacciones de oxidación que suministran electrones en la cámara anódica y los transfieren al cátodo a través de un circuito externo, mientras que los protones liberados migran desde el ánodo al cátodo a través de un separador. [6]

Uno de los factores más importantes que contribuyen a aumentar la resistencia interna de las pilas, y por tanto disminuir el rendimiento de la MFCs, limitando la aplicación práctica de las mismas, son la naturaleza y propiedades de la membrana de intercambio. Los principales requerimientos para este tipo de membranas son una alta conductividad protónica, alta estabilidad química, térmica y mecánica y una baja permeabilidad al oxígeno y a los sustratos que forman parte de la fase de alimentación.

Atendiendo a la naturaleza del elemento de separación, estos materiales se pueden clasificar en tres categorías principales: Membranas de intercambio iónico (IEMs), Membranas de tamaño selectivo y Puente salino. [7]

2. Membranas de intercambio iónico (IEMs).

2.1. Membranas de intercambio catiónico (CEMs).

Las CEMs son las membranas por excelencia empleadas en las MFCs. Con frecuencia se las denomina membranas de intercambio protónicas (PEMs). Hasta la fecha destacan las membranas constituidas por ionómeros perfluorados, tales como el Nafion® que han sido ampliamente utilizadas debido a su alta conductividad protónica en su estado hidratado y su gran estabilidad [8, 1].

Sin embargo, el elevado coste de estas membranas (aprox. 1400 \$/m²) hace que su uso sea prohibitivo en aplicaciones a gran escala. Adicionalmente, esta membrana presenta otras limitaciones como su elevada permeación de oxígeno al ánodo, la pérdida de sustrato en la cámara anódica como consecuencia de la activación del proceso de respiración aerobia o incluso por difusión directa a través de la membrana, el transporte y acumulación de cationes en la cámara catiónica y el ensuciamiento de la membrana debido a microorganismos encapsulados en polímeros extracelulares y a la precipitación de sales inorgánicas de la membrana.

Se ha demostrado que especies catiónicas presentes en el anolito, tales como Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, y Mg²⁺ son rápidamente transportadas a través de las CEMs hacia el compartimento catódico, ocupando las cargas negativas de los grupos sulfonados de la membrana y consecuentemente inhibiendo el intercambio protónico [1].

Este fenómeno a su vez hace que el balance de cargas a través de la membrana desde el compartimento anódico al catódico se realice preferencialmente a través de los cationes metálicos, lo que lleva asociado una acumulación de protones en el compartimento anódico, disminuyendo el pH, y un incremento del pH en el compartimento catódico, al acumularse en él los cationes. Las consecuencias de este fenómeno son severas; en primer lugar, el gradiente de pH conduce a una considerable disminución del potencial termodinámico de celda debido a la disminución del potencial catódico y en segundo lugar, en el caso de biocatalizadores, una desviación elevada del pH respecto a los valores fisiológicos conduce a la disminución de la actividad biocatalítica y puede incluso causar la desactivación total [2].

Hasta el momento se han propuesto varias estrategias para evitar el problema del cambio opuesto de pH en los compartimentos de la celda. Entre ellos el uso de control de pH mediante disoluciones tampón o las configuraciones libres de membranas. El primer

enfoque requiere la adición continua y controlada de bases en el ánodo y de ácidos en el cátodo – un factor técnico y operacional costoso que puede no llegar a ser justificable; la segunda propuesta padece de eficiencias coulombicas demasiado bajas debido a la difusión de oxígeno hacia el compartimento anódico.

La inmovilización de líquidos iónicos en membranas poliméricas podría abrir un campo de mejora en MFCs. Los líquidos iónicos (ILs) son sales orgánicas que son líquidas en las proximidades de la temperatura ambiente y que poseen otras propiedades iónicas que son interesantes en el contexto de las MFCs. Por ejemplo, presentan unas elevadas conductividades iónicas y elevada estabilidad química y térmica. Además sus propiedades pueden variarse flexiblemente alternando el catión o el anión combinados, lo cual hace de los ILs un material de diseño.

Investigaciones más recientes abogan por la adición de nanopartículas, especialmente nanofibras a las membranas protónicas. En 2011 Rahimnejad et al., sintetizaron membranas de Nafion con nanocompuestos que generaban más energía, debido a la mayor conductividad y más baja rugosidad de la membrana.

Anteriormente en 2012, Ghasemi et al., fabricaron membranas en las que incorporaron nanofibras de carbono y carbono activado sobre Nafion de forma que disminuían el tamaño de poro y bajaban la rugosidad, consiguiendo un bloqueo en la transferencia de oxígeno del cátodo al ánodo y una disminución de la migración de microorganismos y otros elementos del ánodo al cátodo. También disminuía el ensuciamiento de la membrana, aumentando la conductividad. Las membranas con nanopartículas o rellenos producen más densidad de energía que las respectivas sin los rellenos lo que nos abre una nueva vía de cara al futuro para buscar nuevas membranas con las ventajas de las CEMs y tratando de disminuir sus inconvenientes.

2.2. Membranas de intercambio aniónico (AEMs).

Se presentan como una alternativa eficiente al transporte de protones dentro de las membranas ionoméricas. La adición de aniones fosfato o carbonato para actuar como portadores de protones entre la cámara anódica y la membrana auguran un futuro prometedor para estas membranas, permitiendo mejorar la densidad electrónica respecto a las CEMs y contribuyendo a un mejor equilibrio en el pH de la pila ya que actúan como amortiguadores [2].

Sin embargo, desde un punto de vista práctico, la dosificación de un alto nivel de tampón de fosfato podría ser demasiado costoso para el tratamiento de

aguas residuales, por lo que se propone el uso de tampón de bicarbonato como una alternativa [3]

Alternando las AEMs con las nuevas configuraciones para el dispositivo electrodo-separador, como por ejemplo, las novedosas pilas de una sola cámara con cátodo ensamblado conseguimos un considerable incremento en la transferencia de protones [7].

2.3. Membranas Bipolares (BPMs).

Constituidas por dos membranas monopolares, una catiónica (CEM) y otra aniónica (AEM). Ofrecen un transporte simultáneo de protones e iones hidróxido (producidos por disociación del agua en la interfase de ambas membranas). De esta forma se elimina el transporte competitivo de otros cationes y aniones, y también puede reducirse la acumulación de protones en la cámara anódica. No obstante, esta migración de electrolitos en la interfase presenta un importante flujo de iones para mantener el equilibrio de carga que afecta gravemente al equilibrio de pH entre las dos cámaras. A su vez, la disociación del agua aumenta el potencial de polarización del separador y da lugar a una elevada resistencia interna que convierte a este tipo de membranas en un medio apto únicamente para determinadas condiciones como son bajas densidades de corriente o aguas altamente salinizadas donde se convierten en la alternativa más beneficiosa ya que favorece el transporte de iones.

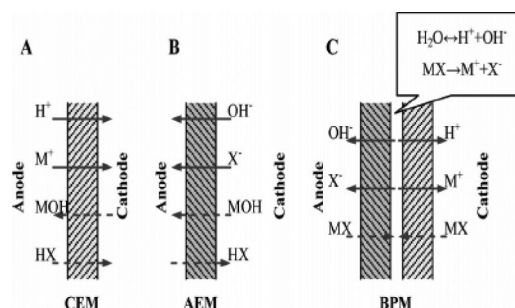


Fig. 1 Transferencia de iones en membranas ionoméricas, A) CEM, B) AEM y C) BPM [9]

3. Membranas selectivas por tamaño.

Las membranas ionoméricas simples desdoblán el pH a ambos lados de la membrana ya que no son selectivas para protones y cationes. Comparados con estas, los separadores selectivos por tamaño no distinguen entre iones y tienen un tamaño de poro que facilita la transferencia de carga. Atendiendo al tamaño de poro los clasificamos en dos grupos: membranas de filtración microporosas, considerando tanto microfiltración (MFMs) como ultrafiltración (UFMs), y materiales filtrantes de poro variable.

3.1. Membranas de filtración microporosas.

Aíslan a las soluciones catódica y anódica permitiendo que especies cargadas o neutras las atraviesen si el tamaño de poro es el adecuado, favoreciéndose la transferencia de protones. Se encontró que el uso de membranas de ultrafiltración (UFMs) recubiertas de una capa catalítica y conductora producían mayores densidades de energía que membranas catiónicas CEM en condiciones similares [4,5].

Por otro lado son más económicas que las IEMs y se aplican mejor para el tratamiento de aguas residuales. Entre sus inconvenientes se reseña que aumentan la permeabilidad del oxígeno y sustrato y aumentan la resistencia interna. La reducción de oxígeno y la permeabilidad del sustrato requieren normalmente una mayor separación entre los electrodos que llevaría a una mayor resistencia interna y a una baja densidad de energía.

3.2. Fibras de poro variable.

Se trata de materiales del tipo fibra de vidrio, malla de nylon, filtros de celulosa. Destacan porque son muy económicas. Sus grandes poros posibilitan un elevado flujo de oxígeno y sustrato que afectaría al rendimiento de la MFC si no se desarrolla una biopelícula sobre su superficie. Esta película también presenta inconvenientes: consume sustrato y reduce la superficie de transferencia de carga. Además, las telas formadas por estas fibras pueden ser biodegradables.

Entre ellas, la fibra de vidrio muestra mayores rendimientos ya que es permeable al oxígeno, es resistente al crecimiento de biomasa y no es biodegradable, aumentando considerablemente la eficiencia colúmbica de la pila. Con todo, los problemas de excesiva permeabilidad de oxígeno y sustrato limitan su uso.

4. Puente salino

Este puente está formado por un tubo de vidrio relleno con un electrolito que puede ser una disolución saturada de KCl o un tampón fosfato. También se utiliza agar para prevenir la mezcla de fluidos. Comparado con Nafion es muy simple y barato. La difusión de oxígeno es casi indetectable en puentes con agar y su durabilidad es alta.

Su inconveniente lo constituye la baja densidad energética debido a su alta resistencia interna. Es posible reducir esta resistencia ajustando la composición y concentración de los electrolitos utilizados. Aumentando la superficie de contacto del puente con las cámaras catódica y anódica mejoraría el rendimiento en lo que respecta a la generación de energía.

Referencias

- [1] R. A. Rozendal, T. H. J. A. Sleutels, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman. (2008). "Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater" *Water Science & Technology—WST*
- [2] Jung Rae Kim, Shaoan Cheng, Sang- Eun Oh, Bruce Logan. (2007) "Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells" *Environmental Science & Technology / Vol. 41, No. 3, 2007*
- [3] Fan, Y.Z., Hu, H.Q., Liu, H (2007). "Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms" *Environ. Sci. Technol.* 41, 8154–8158.
- [4] Zuo, Y., Cheng, S., Call, D., Logan, B.E (2007). "Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells" *Environ. Sci. Technol.* 41, 3347–3353.
- [5] Sun, J., Hu, Y.Y., Bi, Z., Cao, Y.Q (2009). "Improved performance of air-cathode single-chamber microbial fuel cell for wastewater treatment using microfiltration membranes and multiple sludge inoculation". *J. Power Sources* 187, 471–479.
- [6] M.H. Osman, A.A. Shah, F.C. Walsh. (2010) "Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial". *Lecture Notes in Biosensors and Bioelectronics* 26 (2010) 953–963
- [7] Wen-Wei Li, Guo-Ping Sheng, Xian-Wei Liu, Han-Qing Yu. (2010) "Recent advances in the separators for microbial fuel cells" *Lecture Notes in Bioresource Technology* 102 (2011) 244–252
- [8] Oh, S.E., Logan, B.E (2006). "Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells". *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 70, 162–169.
- [9] Harnisch, F., Schröder, U. (2009). "Selectivity versus mobility: separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical systems". *ChemSusChem.* 2, 921–926.