

Revisión del efecto de la temperatura de operación sobre el rendimiento global de pilas de combustible microbianas de una y dos cámaras.

A. Larrosa-Guerrero, F. Mateo, A. Ginesta, L.J. Lozano, D. Juan, S. Sánchez, F.J. Hernández, A. Pérez, C. Godínez

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Politécnica de Cartagena

C/ Dr. Fleming sn 30202 Cartagena (Murcia)

Teléfono: 968 326408 Fax: 968 326561

E-mail: amor.larrosa@upct.es

Resumen. Pilas de combustible microbianas (MFCs) de una y dos cámaras, alimentadas con agua residual de industria cervecera diluida en agua residual doméstica, fueron testadas en régimen discontinuo a distintas temperaturas de operación en el rango de 4 a 35°C. Los resultados, analizados en relación a la capacidad de eliminación de materia orgánica y de producción de electricidad, atribuyen a la temperatura un papel esencial en el rendimiento de estos sistemas. El porcentaje de eliminación de demanda química de oxígeno y la máxima potencia puntual generada aumentaron desde 58% y 15.1 mW m⁻³ reactor (8.1 mW m⁻² cátodo) durante polarización at 4°C, hasta 94% y 174.0 mW m⁻³ reactor (92.8 mW m⁻² cátodo) at 35°C.

1 Introducción

La temperatura es uno de los parámetros más importantes en digestión anaerobia, estando la producción de metano durante la misma estrechamente relacionada con este parámetro operacional. La mayor parte de digestores anaerobios operan en régimen térmico mesofílico y el proceso ha sido ampliamente estudiado en el marco de estas características. La temperatura óptima para bacterias mesofílicas está en torno a los 40°C; cuando la temperatura del reactor es menor los consorcios de bacterias mesofílicas ralentizan su actividad llegando incluso a detener la producción de metano totalmente. Una comunidad microbiana capaz de mantener una producción de biogas aceptable a bajas temperaturas supondría un enorme avance en cuanto a tratamiento de aguas en zonas geográficas con temperaturas medias anuales entre 8 y 10°C o incluso menores, sin grandes oscilaciones estacionales. La producción de biogas a esas temperaturas es posible actualmente aunque a niveles de productividad muy baja con valores entre 0.02-0.04 m³ biogas (m³ sludge)⁻¹ day⁻¹. De esta situación se deriva el interés creciente hacia el estudio de comunidades psicrófilas y el estudio de bioprocesos anaerobios alternativos a la metanogénesis que funcionen de forma efectiva en esas condiciones climatológicas sin necesidad de aporte energético externo que aumente la temperatura [1]. El conjunto de procesos estudiados para tratamiento de aguas a baja temperatura incluye un tipo de digestión anaerobia llamada electrogénesis en la que los microorganismos utilizan un electrodo sólido como aceptor final de electrones; como consecuencia, energía bioquímica es directamente transformada en corriente eléctrica. La electrogénesis se da en dispositivos que conocemos como pilas de combustible microbianas, MFCs [2] La investigación en MFCs ha crecido enormemente durante los

últimos años y estudios a distintas temperaturas entre los 4°C y los 35°C, de los que la Tabla 1 recoge una muestra, se han llevado a cabo. Sin embargo, estos han sido llevados a cabo bajo distintas condiciones de operación y sistemas, dando lugar a enormes variaciones en los parámetros documentados para cada temperatura y dificultando una clara interpretación del efecto de esta variable mediante la comparación de los distintos trabajos disponibles en la bibliografía

Por ello, fue considerada de interés para la comunidad científica del área de pilas de combustible microbianas la elaboración experimental de un análisis sistemático de la influencia de la temperatura operacional sobre las MFCs.; y, especialmente, estudiar su comportamiento a bajas temperaturas en busca de una posible mejora de la respuesta del sistema ante éstas respecto a la metanogénesis. Siete temperaturas entre 4°C y 35°C fueron examinadas en una serie de experimentos ejecutados bajo idénticas condiciones en reactores de una y dos cámaras y contando con el número de replicas apropiado para asegurar datos consistentes

2 Materiales y métodos

Los datos del presente estudio fueron obtenidos en MFCs de dos cámaras, cuyas cámaras catódicas constaban de cátodo de malla de titanio platinada, 4 cm², 0.3 mg Pt cm⁻² (William Gregor Ltd., RU) y 200 mL de disolución tampón fosfato 50 mM pH=7; y MFCs de una cámara, cuyos cátodos expuestos al aire se fabricaron pulverizando platino sobre tela de carbono (0.3 mg Pt cm⁻²). En ambas variantes los reactores se construyeron con botellas de cristal de 250mL encamisadas (Schott Duran®, Alemania). La temperatura fue controlada mediante el flujo de líquido termostático anticongelante (Anti-freeze

Table 1. Resultados obtenidos a varias temperaturas en distintos sistemas experimentales. Tabla adaptada de [3]
(Vol: volumen total de reactor; Y_Q : eficiencia coulombica; sed: MFC de sedimentos marinos; 1-c: una cámara; 2-c: dos cámaras; sm: sedimentos marinos; ar: agua residual, ar art.: agua residual artificial; fa: fango anaerobio)

T °C	Sistema	Aliment.	Inoculo	Ánodo cm ² material	Cátodo cm ² material	V _{max} mV	R _{int} Ω	P _{max} mW/m ³	R _{ext} Ω	Vol dm ³	Y _Q %	Referencia
4	sed	sm	sm	11 tela	15 tela	500	---	7.03	OCV	3.2	---	[4]
	sed	sm	m	11 tela	15 tela	500	---	7.03	OCV	3.2	---	[5]
8	2-c	ar art.	MFC	170 steel	150 graph	70	523	112.26	50	2.6	5	[6]
	Sed	sm	sm	9 graph felt	9 graph felt	0.14	---	5.05	10	0.39	---	[7]
15	2-c	acetato	ar	22 paper	22 paper, FCN	94	---	7.3	1000	0.6	---	[8]
	sed	plankton	plankton	1270 graph	1270 graph	250	---	210	---	10	---	[9]
20	2-c	acetato	ar	22 paper	22 paper, FCN	433	---	168.66	1000	0.6	8	[10]
	2-c	ar art	MFC	170 steel	150 graph	40	523	99.13	50	2.6	1.5	[6]
25	2-c	ar art	fa	118.7 graph	118.7 graph.	215	340	140.1	500	0.61	1.8	[11]
	1-c	ar art.	fa	graph granules	graph granules	190	---	90.99	96	4.7	20	[12]
30	2-c	etanol	fa	22.5 paper	22.5 Pt/paper	213	---	151.17	470	0.64	42	[13]
	1-c	etanol	MFC	7 paper	7 Pt/paper	476	---	171.70	470	0.03	5	[13]
35	2-c	ar art	fa	2.72 paper	2.72 Pt/paper	880	---	248.69	600	0.7	59.8	[14]
	2-c	ar art	fa	134 graph	310 graph	0.77	---	---	800	1.1	---	[15]

protection, Carrefour España). a través de las camisas de los reactores (150mL cada una) y un baño térmico (P Selecta, España) conectado al circuito calefactor/refrigerante que unía todos los reactores. En todos los casos los dos electrodos fueron unidos mediante resistencia de 1kΩ. Las cámaras anódicas fueron alimentadas con agua residual de industria cervecera diluida en agua residual domestica, mezcla que fue caracterizada con los siguientes valores: demanda química de oxígeno (DQO) 1200 mg L⁻¹, valor medio de sólidos suspendidos volátiles (SSV) entre el total de experimentos realizados 492.3 ± 85.7 mg L⁻¹ y pH inicial medio entre el total de experimentos realizados 7.04 ± 0.51. Todos los experimentos analizados fueron llevados a cabo en régimen discontinuo, siendo la mezcla de aguas residuales fuente única de carbono y microflora en los reactores. Diariamente se tomaron medidas de pH y muestras para análisis de DQO; el voltaje fue monitorizado de forma continua. La duración de los test fue de 144 horas para una cámara y 200h para dos cámaras. Alrededor de 72h después del comienzo de cada experimento se realizo un test de polarización sobre cada pila. En cada experimento cuatro reactores idénticos fueron puestos en marcha bajo las mismas condiciones de operación; los datos mostrados son una media entre los valores generados en cada caso por los cuatro reactores a una temperatura determinada. De acuerdo con estudios previos llevados a cabo a temperatura ambiente (25 °C approx.) en MFCs de dos cámaras y con el resto de condiciones operacionales iguales a las del estudio presente (régimen discontinuo, resistencia externa de 1kΩ y no enriquecimiento previo de la biopelícula bacteriana), las diferencias en valores de 3.6% para eliminación de DQO y de 30.2 mV para voltaje de la

pila, pueden ser consideradas significativas con un nivel de confianza del 95% y potencia estadística de 0.8 [16]. Las desviaciones estándar calculadas en cada caso para los valores generados por las cuatro replicas a la misma temperatura se mantuvieron por debajo de estos valores, avalando la consistencia de los datos obtenidos.

3 Resultados y discusión

Tanto para las MFCs de cámara doble como para las de cámara única el rendimiento en términos de eliminación de DQO (tanto por electrogénesis como por el resto de procesos -e.g metanogénesis- que, asumimos, compiten en el sistema), y en términos de generación de energía eléctrica mejoró con el aumento de temperatura. Además, el rendimiento de las pilas de cámara única sobrepaso al de las pilas de cámara doble en todas las variables consideradas a cada temperatura, mostrando una clara influencia de la configuración del reactor en los resultados obtenidos. En el caso de las pilas de dos cámaras el soporte anódico consistió en una pieza de tela de carbono de 6cm² mientras en las de una cámara se utilizaron gránulos de grafito de 2mm de diámetro medio. El ratio del área del electrodo en relación al volumen de electrolito fue considerablemente más pequeño en el caso de las pilas de dos cámaras, parámetro que ya ha sido reportado como crucial en el funcionamiento de estos sistemas y que explica los resultados drásticamente diferentes obtenidos para cada variante en todas las temperaturas testadas [17] Sin embargo, a medida que se incrementó la temperatura operacional, el efecto causado por el tipo de reactor se hizo menos significativo

Table 2 Resultados obtenidos en régimen discontinuo bajo resistencia externa de 1k Ω . Tabla adaptada de [3]

T °C	Nº cám	Max V v	Max i mA	Max Q C	Max $\frac{Q}{V}$ %
4	2	0.003	2.35	0.03	42.29
	1	0.029	23.11	5.27	58.03
8	2	0.002	1.30	0.01	66.02
	1	0.041	32.87	10.67	57.60
15	2	0.002	1.71	0.02	73.12
	1	0.074	58.72	34.05	87.17
20	2	0.036	28.77	5.23	77.23
	1	0.075	59.64	35.12	89.36
25	2	0.045	35.97	8.18	82.08
	1	0.093	73.99	54.06	91.01
30	2	0.052	41.73	11.00	74.76
	1	0.109	86.71	74.26	95.41
35	2	0.096	76.15	36.65	74.94
	1	0.118	93.87	87.03	94.50

4 Conclusiones

La temperatura es factor esencialmente influyente en el rendimiento de las pilas de combustible microbianas en cuanto a eliminación de demanda química de oxígeno y generación de energía eléctrica. En este estudio sistemático, éste mejoró en todos los casos con el aumento de temperatura en el rango testado. La MFCs estudiadas demostraron la posibilidad desarrollar comunidades microbianas capaces de depurar agua prouciendo ciertas cantidades de energía eléctrica a temperaturas tan bajas como 4 C.

Siendo ésta una tecnología que se encuentra aun en sus primeros pasos de desarrollo y cuyas limitaciones y posibilidades potenciales están aún muy por explorar, en contraposición a otras plenamente desarrolladas (e.g. otros procesos de digestión anaerobia), las pilas de combustible microbianas se presentan como un complemento prometedor para el tratamiento de efluentes residuales de baja concentración a bajas temperaturas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (ENE2006-09395) y cuenta con la colaboración de Aquagest y Emuasa.

Referencias

[1] Lettinga, G., S. Rebac, and G. Zeeman, "Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment" *Trends in Biotechnology*, 2001. 19(9): p. 363-370.
 [2] Pham, T.H., et al., "Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology". *Engineering in Life Sciences*, 2006. 6(3): p. 285-292.

[3] Larrosa-Guerrero et al., "Effect of temperatura on the performance of wastewater microbial fuel cells" *Fuel*. 2010. Submitted
 [4] Scott, K., et al., "Power from marine sediment fuel cells: the influence of anode material". *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008: p 1-7.
 [5] Scott, K., et al., "Fuel cell power generation from marine sediments: Investigation of cathode materials." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008. 83(9): p. 1244-1254.
 [6] Jadhav, G.S. and M.M. Ghangrekar, "Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration." *Bioresource Technology*, 2009. 100(2): p. 717-723.
 [7] Hong, S.W., et al., "Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell". *Bioresource Technology*, 2009. 100(12): p. 3029-3035.
 [8] Min, B., O.B. Roma?n, and I. Angelidaki, "Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance". *Biotechnology Letters*, 2008. 30(7): p. 1213-1218
 [9] Reimers, C.E., et al., "Substrate degradation kinetics, microbial diversity, and current efficiency of microbial fuel cells supplied with marine plankton." *Applied and Environmental Microbiology*, 2007. 73(21): p. 7029-7040.
 [10] Min, B., O.B. Roma?n, and I. Angelidaki, "Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance." *Biotechnology Letters*, 2008. 30(7): p. 1213-1218.
 [11] Tartakovsky, B. and S.R. Guiot, "A comparison of air and hydrogen peroxide oxygenated microbial fuel cell reactors". *Biotechnology Progress*, 2006. 22(1): p. 241-246.
 [12] Du, Z., et al., "Electricity Generation Using Membrane-less Microbial Fuel Cell during Wastewater Treatment." *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008. 16(5): p. 772-777.
 [13] Kim, J.R., et al., "Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells". *Bioresource Technology*, 2007. 98(13): p. 2568-2577.
 [14] Alzate-Gaviria, L., et al., "Electricity generation from a PEM microbial fuel cell.", *Interciencia*. 2008. 33(7): p. 503-509.
 [15] Kumlanghan, A., et al., "Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter". *Biosensors and Bioelectronics*, 2007. 22(12): p. 2939-2944
 [16] Larrosa-Guerrero, A., et al., "On the repeatability and reproducibility of experimental two-chambered microbial fuel cells. *Fuel*, 2009, 88 (10). p.1852-1857
 [17] Aelterman, P., et al., "Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes". *Bioresource Technology*, 2008.