

# Aplicación de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> en pilas de combustible microbianas

(Recibido: 24/03/2015; Aceptado: 08/05/2015)

V.M. Ortiz-Martínez<sup>a</sup>, M.J. Salar-García<sup>a</sup>, S. Ait Ali Yahia<sup>a,c</sup>, F.J. Hernández-Fernández<sup>a</sup>, A. Pérez de los Ríos

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Campus Regional de Excelencia Internacional "Mare Nostrum", Universidad Politécnica de Cartagena, Campus La Muralla, E-30202 Cartagena, Murcia, España. Tel: +34 968 326 408. E-mail: victor.ortiz@upct.es

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, E-30071 Murcia.

<sup>c</sup>Laboratory of Physics and Chemical Materials (L.P.C.M.), University Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou 1500, Algeria

**Resumen:** En este trabajo se han elaborado y caracterizado electrodos formados por nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> (TiNT) para su posterior uso como material catódico en pilas de combustible microbianas (MFCs). Su evaluación se llevó a cabo en sistemas de doble cámara separados por una membrana intercambiadora de protones basada en el líquido iónico cloruro de metiltriocetil amonio. El proceso se llevó a cabo en discontinuo, a 25°C y como sustrato se usó agua residual de base oleica con una carga orgánica de 400mg.L<sup>-1</sup>. La eficiencia de los materiales desarrollados se midió en términos de eliminación de demanda química de oxígeno (COD<sub>R</sub> 70%) y potencia generada (12.13mW.m<sup>-3</sup>).

**Palabras clave:** Pilas de combustible microbianas; cátodo; nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub>; tratamiento de aguas residuales, generación de electricidad.

**Abstract:** In this work, Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes (TiNT) electrodes were prepared, characterized and applied as cathode electrodes in double chamber microbial fuel cells (MFCs). The anode used was carbon rod/graphite granules and the separator was a homogeneous proton exchange membrane based on methyltriocetyl ammonium chloride. Industrial wastewater from a production factory of paraffin oil with a chemical oxygen demand initial value of 400mg.L<sup>-1</sup> (COD) was used as substrate. The analysis was performed in batch mode at 25°C and the efficiency of the microbial fuel cells was assessed in terms of soluble organic matter removal (70%) and capability of power generation (12.13mW.m<sup>-3</sup>).

**Keywords:** Microbial Fuel Cells; cathode material; Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes; wastewater treatment; electricity production.

## 1. Introducción

Las pilas de combustible microbianas son dispositivos que aprovechan la actividad metabólica de los microorganismos y la materia orgánica de diferentes tipos de residuos para generar electricidad, por ejemplo, de aguas residuales. Este hecho las convierte en una tecnología "verde" con cada vez más interés en el mundo científico [1, 2]. El rendimiento de estos dispositivos depende de muchos factores como la configuración, el tipo de bacterias, las condiciones de operación y los materiales de los electrodos empleados [3]. Al hablar de electrodos, los más comunes son los carbonosos, necesitando un catalizador cuando se usan en el cátodo, normalmente platino [4]. Una de las principales limitaciones de esta tecnología es el elevado coste de dicho catalizador, que sea igual de eficiente pero más económico, favoreciendo así la viabilidad de estos sistemas a gran escala [4].

Entre los nuevos materiales estudiados se encuentra el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) debido a su estabilidad, su bajo precio y su disponibilidad comercial [5, 6]. Con el fin de mejorar la eficiencia de las pilas de combustible microbianas, en este trabajo se lleva a cabo la caracterización de cátodos basados en

nanotubos de titanio (TiNT) sintetizados mediante diferentes métodos electroquímicos. Se llevó a cabo un análisis estructural y morfológico de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Por último, los nuevos cátodos fueron testados en pilas de combustible de doble cámara, donde se evaluó su eficiencia en términos de generación de corriente y eliminación de COD.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Preparación de los electrodos

El material utilizado para el cátodo fue titanio cubierto de nanotubos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), sintetizados mediante anodización potencioestática [7]. Este proceso se realizó en una configuración de dos electrodos conectados a una fuente de alimentación, uno de ellos de titanio (ánodo) y el otro, un contraelectrodo de platino. Los nanotubos de titanio (TiNT) se generaron fijando un voltaje de anodización de 50V durante 2h en una solución electrolítica que contenía etilenglicol anhidro, fluoruro de amonio y agua. Estos nanotubos tienen una estructura cristalográfica amorfa, por ello, con el

fin de inducir diferentes estructuras cristalinas, el proceso se llevó a cabo a diferentes temperaturas: temperatura ambiente (A), 450°C (B) y 550°C durante 3 horas (C). La caracterización morfológica de todas estas estructuras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

## 2.2. Configuración y condiciones de operación

Los diferentes materiales fueron probados en pilas de combustible microbianas de doble cámara formadas por dos reactores encamisados de 250mL de capacidad cada uno. El sustrato usado fue agua residual industrial con una carga orgánica (COD) de 400mg.L<sup>-1</sup>. Junto con los electrodos a estudiar se incorporaron una línea base de agua residual, simulando una digestión anaerobia, y un control de sustrato y gránulos de grafito. Se operó en modo discontinuo y a una temperatura de 25°C. Como separador entre las cámaras anódica y catódica se usó una membrana preparada a base de cloruro de polivinilo (30%w/w), cloruro de metiltrioctilamonio (70%w/w) y tetrahidrofurano como disolvente, y con un espesor medio de 270µm.

El cátodo y el ánodo están unidos externamente por una resistencia de 1kΩ, y la cámara catódica está abierta al aire para facilitar la difusión pasiva de oxígeno, mientras que la anódica está cerrada para mantener las condiciones anaerobias que favorecen el crecimiento del biofilm. El tiempo de experimentación fue de 240h y la polarización de los sistemas se realizó a las 72h.

## 2.3. Medidas y Análisis

El voltaje fue medido diariamente con un polímetro digital DVM891 y la demanda química de oxígeno a las 0, 24, 48, 72 y 240 h usando un método descrito en APHA (COD Cell Test: Method photometric. Merck, Germany) y medida en un espectrofotómetro Spectroquant Nova 30 (Merck, Germany). La polarización se llevó a cabo en una caja variable de resistencias (11MΩ-1Ω) a las 72h y las medidas de voltaje para cada una de ellas se realizaron cuando se alcanzó el estado estacionario.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización morfológica de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>

En la Fig. 1 se observa una secuencia de imágenes de SEM de muestras de titanio anodizadas a 50V en una base de electrolito orgánico y recocido a diferentes temperaturas, donde se pueden apreciar estructuras nanotubulares. Los parámetros morfológicos para caracterizar dichas estructuras son el diámetro interno del poro (120-130nm) y la longitud del tubo (2-8 µm) y se determinaron mediante medidas de microscopía.

### 3.2. Propiedades estructurales de TiNT

La Fig. 2 muestra los patrones de XRD tanto del titanio como sustrato como del mismo anodizado y recocido a 450 y 550°C durante 3 horas. La difracción de rayos X del sustrato anodizado muestra una estructura no cristalina. Esto sugiere que se ha formado una fase amorfa, y por tanto, que la temperatura influye en la cristalización y en la estructura de los nanotubos formados.

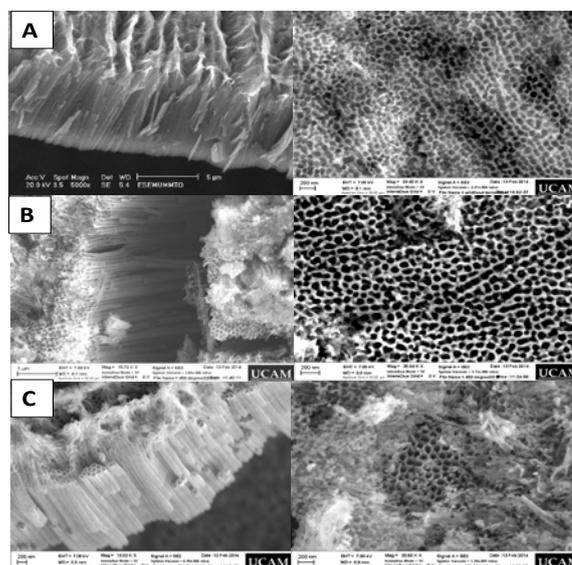


Fig. 1. SEM (sección transversal y planta) de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sintetizados a diferentes temperaturas: 25°C (A), 450°C (B) y 550°C (C).

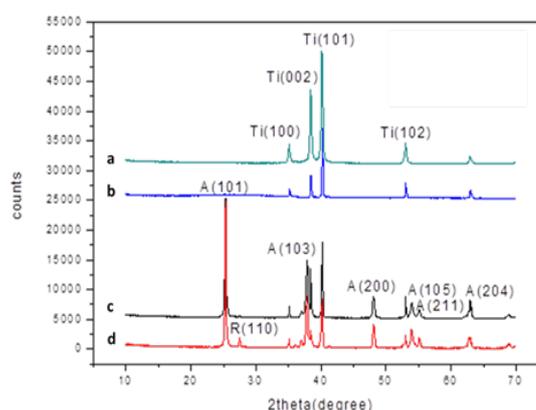


Fig. 2. Difracción de rayos X de Titanio y TiNT. A: Anatasa, R: Rutilo, Ti: Titanio: a-Ti, b-25°C, c-450°C y d-550°C.

Después de recocer a 450°C, los picos (101), (103), (200) y (105) son visibles, indicando que la estructura amorfa se ha transformado en cristalina anatasa. Sin embargo, a 550°C, un pequeño pico a 27.8°, correspondiente a (110), indicando la difracción plana del rutilo, lo que sugiere la transformación de anatasa a rutilo. Es interesante destacar que el pico (101) que muestra la intensidad de la fase anatasa se hace más fuerte, lo que significa que ésta es la fase cristalina predominante. Basándonos en la ecuación descrita por Spurr y Myers [8], el contenido de la fase rutilo en la muestra era de alrededor de un 9%.

### 3.3. Rendimiento de las MFCs con diferentes cátodos

#### 3.3.1. Eliminación de COD

La capacidad de tratamiento de agua residual se evaluó en términos de COD eliminada. Durante la etapa inicial de la operación los valores de COD eliminada aumentan rápidamente, para reducirse después de dos días, fluctuando después de este tiempo. Al final del ensayo, se alcanzaron valores de eficiencia del 71, 62 y 54% con TiNT sintetizados a 550°C, temperatura ambiente y 450°C respectivamente. Los valores del control y de la MFC con cátodo de TiNT tratado a 550°C fueron similares, sin embargo los valores de la línea base son significativamente inferiores a los de las MFCs. Los datos obtenidos de eliminación de COD son similares a los mostrados por Köroğlu y col. [9] usando Ti/TiO<sub>2</sub> en sistemas de doble cámara durante 45 días, que fue del 78%.

#### 3.3.2 Curvas de polarización

La Fig. 3 (A, B y C) muestra las curvas de polarización y la potencia generada por las pilas estudiadas después de 72h de operación. La máxima potencia (12,13mW.m<sup>-3</sup>) se alcanza con los nanotubos de titanio de estructura amorfa y una resistencia interna de 1917,41 Ω (Fig. 3C). Los valores de potencia se presentan normalizados por capacidad de combustible de la cámara anódica y no por área de ánodo como en otros trabajos [9], ya que el ánodo está compuesto por gránulos de grafito de forma irregular cuya área total es difícil de cuantificar.

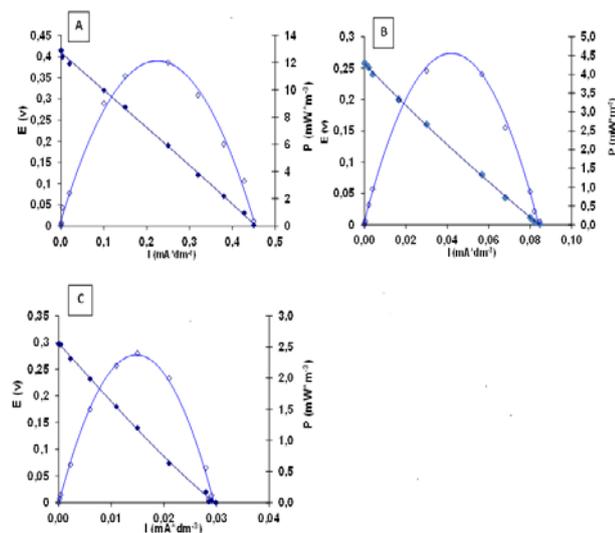


Fig. 3. Curvas de polarización de los diferentes cátodos: 25°C (A), 450°C (B), 550°C (C).

### 3. Conclusiones

En este trabajo se estudia el rendimiento de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> sintetizados a distinta temperatura en una pila de combustible microbiana de doble cámara. Los resultados muestran que se

puede depurar agua residual a la vez que se genera electricidad con los tres tipos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> estudiados. Sin embargo, comparativamente, los nanotubos sintetizados sin recocimiento son los que ofrecen los mejores resultados en términos de potencia y reducción de COD. Con la búsqueda de materiales alternativos se pretende reemplazar el uso de materiales costosos en MFCs, mejorando la eficiencia de esta tecnología.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España. (MICINN) CICYT ENE2011-25188, y por la Fundación Séneca Ref. 18975/JLI/13.

### Referencias

- [1] Oliveira, V.B., Simões, M, Melo, L.F., Pinto, A.M.F.R. (2013) "Overview on the developments of microbial fuel cells". *Biochemical Engineering J.* pp. 53-64, vol. 73.
- [2] Logan, B.E. (2008) "Microbial Fuel Cells". John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [3] Zhuwei, D., Haoran, L., Tingyue, G. (2007) "A promising technology for wastewater treatment and bioenergy". *Biotechnology Advances.* pp. 464-482, vol. 25.
- [4] Liu, H. and Logan, B.E. (2004) "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane". *Environmental Science and Technology.* pp. 4040-4046, vol. 38.
- [5] Taskan E., Hasar H., Ozkaya, B. (2013) "Usage of Ti-TiO<sub>2</sub> Electrode in Microbial Fuel Cell to Enhance the Electricity Generation and its Biocompatibility". *Applied Mechanics and Materials.* pp. 371-376, vol. 404.
- [6] Hosseini, M.G. and Ahadzadeh, A. (2012). "A dual-chambered microbial fuel cell with Ti/nano-TiO<sub>2</sub>/Pd nano-structure cathode". *J. of Power Sources.* pp. 292-297, vol. 220.
- [7] Ait ali Yahia, S., Hamadou, L., Kadri, A., Ben Brahim, N., Sutter, E.M.M. (2012) "Effect of anodizing potential on the formation and EIS characteristics of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays". *Journal of the Electrochemical Society.* pp k83-k92, vol. 159.
- [8] Spurr, R.A., and Myers, H. (1957) "Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer analytical chemistry". *Analytical Chemistry.* pp. 760-762, vol. 29.
- [9] Köroğlu, E.O., Özkaya, B., Çetinkaya, A.Y. (2014) "Microbial fuel cells for energy recovery from waste" *International Journal of Energy Science.* pp. 28-30, vol. 4.