

Aplicación de técnicas de espectroscopía de impedancias para la determinación de resistencias internas de separadores basados en líquidos iónicos

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

M. J. Salar-García¹, V. M. Ortiz-Martínez¹, A.P. de los Ríos², F.J. Hernández-Fernández¹

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Campus Muralla del Mar, C/Doctor Fleming S/N, E-30202 Cartagena, Murcia. mariajose.salar@upct.es Tel. 968 325551.

⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, E-30071 Murcia.

Resumen: Numerosos investigadores han señalado las Pilas de Combustible Microbianas (MFCs) como uno de los potenciales sustitutos de los combustibles fósiles. Su rendimiento depende de numerosos factores, entre ellos el separador. En este trabajo se ha determinado la resistencia interna de membranas poliméricas de inclusión, preparadas con diferentes líquidos iónicos, mediante espectroscopía de impedancias, comparándolas con una membrana comercial (Nafion®117). Los resultados muestran que esta técnica es válida para predecir el comportamiento, en términos de potencia, de MFCs que usan estas membranas como separadores. De los líquidos iónicos estudiados, el triisobutil-(metil)-fosfonio tosilato [$P_{14,14,14,1}^+$][TOS⁻] ofrece una mayor potencia y una eliminación de demanda química de oxígeno similar a la obtenida usando Nafion®117.

Palabras clave: Pilas de combustible microbianas; membranas intercambiadoras de protones; membranas poliméricas de inclusión; líquidos iónicos; espectroscopía de impedancias.

Abstract: Many researchers indicate Microbial Fuel Cells (MFCs) as systems that may be potential substitutes for fossil fuels. One of the key factors for designing these devices is the separator since it affects directly their performance. In this work a method based on impedance spectroscopy has been used to calculate the internal resistance of polymer inclusion membranes (PIM) based on a selection of ionic liquids. The results show that this technique is suitable for predicting the performance of MFCs using the PIMs prepared. Among the ionic liquids studied, triisobutyl-(methyl)-phosphonium tosylate, [$P_{14,14,14,1}^+$][TOS⁻] showed the highest performance and similar chemical oxygen demand removal to Nafion®117.

Keywords: Microbial fuel cells; proton exchange membrane; polymer inclusion membrane, ionic liquids; impedance spectroscopy.

1. Introducción

La capacidad de producir energía del metabolismo microbiano es un gran atractivo para numerosos investigadores, que ven en las pilas de combustible microbianas (MFCs) una potencial alternativa a los combustibles fósiles [1-4]. Los microorganismos descomponen la materia orgánica produciendo electrones y protones (ánodo), y ambos circulan hacia el cátodo donde se combinan para formar agua. Los electrones lo hacen a través de un circuito externo y los protones atravesando una membrana selectiva de iones [5]. En este tipo de sistemas, el separador es uno de los factores que más afecta al rendimiento. Los más usados son las membranas intercambiadoras de protones (PEM) debido a su alta conductividad y a su relativamente baja resistencia interna [6, 7].

Los líquidos iónicos son sales que se mantienen líquidas a temperatura ambiente [8, 9]. Su incorporación como fase líquida a membranas de intercambio protónico permitiría una mejora de sus propiedades en términos de conductividad iónica. El objetivo de este estudio es realizar una caracterización electroquímica de diferentes membranas poliméricas de inclusión (PIMs) preparadas con líquidos iónicos (ILs) que permita predecir su comportamiento como separador en una

MFC, comparando los resultados con los obtenidos usando la membrana comercial Nafion®117.

2. Materiales y métodos

2.1. Configuración de la MFC

La configuración seleccionada para realizar el estudio fue una MFC de una sola cámara con cátodo al aire, formada por un reactor de 250mL de volumen. Como ánodo se usó una combinación de barra de carbono con gránulos de grafito, y como cátodo, tela de carbono cubierta con platino (0.5mg.cm⁻²) para facilitar la reacción de reducción del oxígeno. Ambos contactados por una resistencia externa de 1kΩ (R_{ext}). El sustrato fue agua residual con una demanda química de oxígeno (DQO) inicial de 430mg.L⁻¹. Este parámetro mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas químicamente, y su evolución a lo largo del proceso muestra la viabilidad de estos sistemas para el tratamiento de agua residual.

Los sistemas estuvieron en funcionamiento 240 h y para evaluar su rendimiento se realizaron mediadas de DQO (Spectroquant COD Cell Tests, Photometric method, Merck, Germany) a 0, 24, 48 72 y 240 h, y medidas de voltaje diarias con un polímetro. La polarización de los sistemas se realizó a las 72 h y

consiste en sustituir, temporalmente, R_{ext} de $1k\Omega$ por una caja de resistencias variables y midiendo el voltaje generado en cada una de ellas ($I=E/R_{ext}$). La potencia generada por el sistema se determinó con la ecuación ($P=E^2/R_{ext}$). De acuerdo con Logan [4], el máximo de la curva determina la potencia máxima del sistema, igualándose en este punto las resistencias externa e interna de las pilas.

2.2. Preparación de las membranas

Se prepararon membranas homogéneas compuestas por un 70%w/w de los siguientes líquidos iónicos: cloruro de metiltriocilamonio [MTOA⁺][Cl⁻], 1-metil-3-octilimidazolio hexafluorofosfato [OMIM⁺][PF₆⁻], tri-butilmetilfosfonio metilsulfato [P_{4,4,4,1}][MeSO₄⁻] y triisobutil-(metil)-fosfonio tosilato [P_{14,14,14,1}][TOS⁻] (pureza >95%, Iolitec y Sigma Aldrich) y un 30%w/w de cloruro de polivinilo (PVC). Todas fueron preparadas por un método de casting. El peso final de las membranas fue de 0.3g con un diámetro de 28mm.

2.3. Caracterización electroquímica

La resistencia interna tanto de las PIMs preparadas como la de la membrana comercial Nafion®117 se determinó mediante análisis de respuesta de frecuencia (FRA), un método de Espectroscopía de Impedancias (EIS). Esto permite elaborar un gráfico Nyquist (Autolab PGSTAT302N, Metrohm Autolab B.V., Holanda). La impedancia del sistema se midió en un rango de frecuencias de 1MHz-0.1Hz con un voltaje de 0.05V. Como sustrato protónico se usó una disolución de ácido clorhídrico 1M. La conductividad iónica de los materiales preparados se calculó como:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (1)$$

Donde σ , L, A and R son la conductividad iónica (S.cm⁻¹), el espesor (cm), el área (cm²) y la resistencia (Ω) de las membranas, respectivamente.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las resistencias internas obtenidas tanto con el método espectrocópico (FRA) como con las curvas de polarización de las MFCs. Los valores de resistencia interna muestran la siguiente tendencia para ambas técnicas: $R[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, $R[\text{OMIM}^+][\text{PF}_6^-] \gg R[\text{Nafion}117] > R[\text{P}_{4,4,4,1}^+][\text{MeSO}_4^-]$, $R[\text{P}_{14,14,14,1}^+][\text{TOS}^-]$. Como se puede observar, las membranas preparadas con [MTOA⁺][Cl⁻] y [OMIM⁺][PF₆⁻] muestran los valores más altos de resistencia interna, mientras que las que contienen [P_{4,4,4,1}⁺][MeSO₄⁻] y [P_{14,14,14,1}⁺][TOS⁻] ofrecen valores más bajos, comparados con la membrana comercial Nafion®117. Esto se puede explicar por la alta basicidad de los iones tosilato y metilulfato, en comparación con hexafluorofosfato y cloruro, que permiten una mayor movilidad de los protones dentro de la membrana reduciendo la resistencia.

Las PIMs preparadas con líquidos iónicos fueron probadas como separador en MFCs cuyas curvas de

potencia se muestran en la Fig. 1. Éstas permiten calcular la resistencia interna de las membranas, como se ha descrito anteriormente. La tendencia de los valores de potencia máxima obtenida por las curvas de potencia son inversamente proporcionales a las resistencias internas: $P_{max}[\text{P}_{14,14,14,1}^+][\text{TOS}^-]$, $P_{max}[\text{Nafion}®117] > P_{max}[\text{P}_{4,4,4,1}^+][\text{MeSO}_4^-] \gg P_{max}[\text{MTOACl}]$, $P_{max}[\text{OMIM}^+][\text{PF}_6^-]$. Sólo la membrana que contiene [P_{4,4,4,1}⁺][MeSO₄⁻] cambia de posición.

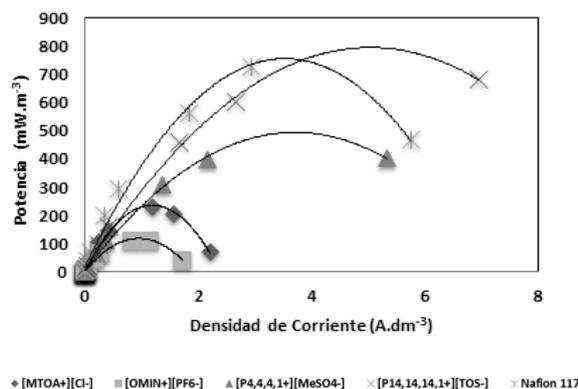


Fig. 1. Curvas de polarización de MFCs usando diferentes PIMs basadas en líquidos iónicos.

La diferencia entre los valores de resistencia calculados por ambos métodos se debe a que la técnica de FRA se ha usado para determinar la resistencia de un sistema usando un sustrato simple, y predecir de forma teórica su potencia. Sin embargo, las polarizaciones se hacen a un sistema real, usando un sustrato complejo (agua residual), lo que incorpora nuevas variables al sistema. Sin embargo, las tendencias de las resistencias se mantienen concordando con las potencias generadas por las MFCs: por ejemplo [P_{14,14,14,1}⁺][TOS⁻], [P_{4,4,4,1}⁺][MeSO₄⁻] y Nafion117 ofrecen resistencias bajas con la técnica espectroscópica y muestran un elevado rendimiento en términos de potencia cuando se usan como separador en una MFCs.

Tabla 1. Comparación de la resistencia interna calculada por las técnicas FRA y curvas de polarización, y la potencia máxima de los sistemas.

MEMBRANA	R _{interna} FRA (Ω)	R _{interna} Curvas de polarización (Ω)	Potencia Máx (mW.m ⁻³)
[MTOA ⁺][Cl ⁻]	1100	1111.9	235.9
[OMIM ⁺][PF ₆ ⁻]	840	874.6	118.7
[P _{4,4,4,1} ⁺][MeSO ₄ ⁻]	60	239.9	494.2
[P _{14,14,14,1} ⁺][TOS ⁻]	18	209.3	794.7
Nafion 117	200	403.9	755.5

Los valores de potencia están fuertemente relacionados con los de resistencia interna, lo que sugiere que la técnica de EIS ayuda a predecir el comportamiento, en términos de rendimiento

energético, de las membranas estudiadas en sistemas complejos como son MFCs.

La Tabla 2 muestra los porcentajes de DQO eliminada frente al tiempo de todos los sistemas estudiados, incluyendo la línea base (digestión anaerobia convencional). Estos valores dependen tanto del rendimiento del sistema como de la estabilidad de la membrana, por lo que su tendencia no se puede relacionar directamente con la de las resistencias y potencias anteriormente comentadas. El valor más alto de DQO eliminada se obtuvo con las membranas que contenían [MTOA⁺][Cl⁻] mientras que las preparadas con [P_{14,14,14,1}⁺][MeSO₄⁻] y Nafion®117 mostraron valores más bajos. De nuevo, [P_{14,14,14,1}⁺][TOS⁻] ofrece un buen rendimiento desde el punto de vista de la DQO eliminada. En el caso de [MTOA⁺][Cl⁻] aunque sus valores de potencia son bajos, esto no afecta al tratamiento de agua, lo que significa que estos parámetros no son directamente proporcionales. Para el [P_{4,4,4,1}⁺][MeSO₄⁻] y [OMIM⁺][PF₆⁻] los valores de DQO eliminada son bajos y esto puede ser debido a que éstos se descomponen aumentando el valor de DQO. Para el caso del primero, el porcentaje de DQO eliminada es incluso negativo durante el proceso (Tabla 2).

Tabla 2. Porcentaje de DQO eliminada en MFCs usando PIMs basadas en líquidos iónicos.

Membrana	% DQO eliminada (DQO ₀ =1960mg.L ⁻¹)			
	24 h	48 h	72 h	240 h
[MTOA ⁺][Cl ⁻]	47.0	60.3	64.3	85.6
[OMIM ⁺][PF ₆ ⁻]	17.4	17.0	15.1	25.5
[P _{4,4,4,1} ⁺][MeSO ₄ ⁻]	-19	-9.7	-10.2	22.2
[P _{14,14,14,1} ⁺][TOS ⁻]	11.9	22.3	21.0	63.1
Nafion 117	30.0	46.1	51.7	66.4
Base Line	17.1	29.9	37.9	39.4

[P_{4,4,4,1}⁺][MeSO₄⁻] es un líquido iónico hidrofílico siendo liberado al medio con facilidad, y las bacterias necesitan más tiempo para reducir los niveles de DQO. En el caso de las membranas que contienen [OMIM⁺][PF₆⁻], tanto la DQO eliminada como la potencia generada fueron bajas. Igual que el líquido iónico anterior, el anión [PF₆⁻] también se hidroliza aumentando la demanda química de oxígeno y afectando a los microorganismos [10].

4. Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de un método de caracterización de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos, permitiendo predecir el comportamiento de estos

materiales como separadores en MFCs. Los resultados muestran que la técnica de Espectroscopia de impedancias usada (FRA) es un buen método para obtener la resistencia interna de las membranas estudiadas, pudiendo determinar así su conductividad iónica y predecir su comportamiento como separador en MFCs.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) ref. CICYT ENE2011-25188, y por la Fundación Séneca Ref. 18975/JLI/13. M.J. Salar-García y V.M. Ortiz-Martínez agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad y al de Educación el apoyo para sus tesis doctorales.

Referencias

- [1] Potter M.C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Proc R Soc London (B). 84 (1991) 260–276.
- [2] Bennetto HP, Stirling J, Dellaney G, Roller S, Thurston CS, Mason JR. Microbial fuel cells. Process Biochem. 18 (1983) (4) R17-R17.
- [3] Bond DR, Lovley DR. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. Appl Environ Microbiol. 69 (2003) 1548–55.
- [4] Logan BE, Regan, JM. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. Trends Microbiol. 14 (2006) 512–518.
- [5] Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schroder U, Keller J, Freguia S, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. Environ Sci Technol. 40 (2006) 5181–5192.
- [6] Salar-García MJ, Ortiz-Martínez VM, De los Ríos AP, Lozano LJ, Hernández-Fernández FJ, Sánchez-Segado S. Microbial Fuel Cells: Key factor for its design. DYNA Energía y sostenibilidad. 3 (2014).
- [7] Ieropoulos I, Melhuish C, Greenman J. Artificial metabolism: towards true energetic autonomy in artificial life. Lect Notes Comput Sc. 2801 (2003) 792-799.
- [8] Nghiem LD, Mornane P, Potter ID, Perera JM, Cattrall RW, Kolev SD. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). J Membr Sci. 281 (2006) 7-41
- [9] Brennecke JF, Maginn EJ. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, AIChE J. 47 (2001) 2384-2389.
- [10] Jaitely V, Karatas A, Florence AT. Water-immiscible room temperature ionic liquids (RTILs) as drug reservoirs for controlled released. Inter J Pharm. 1-2 (2008) 168-173.