

PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS: FACTORES CLAVE PARA SU DISEÑO

M. J. Salar-García¹, V. M. Ortiz-Martínez¹, A. P. de los Ríos², F. J. Hernández-Fernández¹, S. Sánchez-Segado¹ y L.J. Lozano-Blanco¹

^[1] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Campus Muralla del Mar, C/Doctor Fleming S/N, CP: 30202. Cartagena (Murcia). mariajose.salar@upct.es; victor.ortiz@upct.es

^[2] Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, CP: 30071. Murcia.

Recibido: 22/ene/2014 -- Aceptado: 2/jul/2014 - DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/ES7081>

MICROBIAL FUEL CELLS: KEY FACTORS FOR ITS DESIGN

ABSTRACT: In recent years the Microbial fuel cells have become the purpose of many research studies due to the importance of finding renewable and efficient energy sources. It has been shown that these systems could be the perfect alternative for fossil fuels in the future as they can produce electricity from different types of waste such as municipal wastewater, brewing or paper industry, what make possible to take advantage of them. The booming renewable energy field and the numerous benefits of the microbial fuel cell technology has increased the importance of the studies on these devices over the last decade, being easy to find a lot of scientific works leading to the reduction of its components and the improvement of efficiency. This study summarizes the state of art of the microbial fuel cell technology, with particular emphasis on aspects such as the type of substrate used, the components of the microbial fuel cells (electrodes, membranes, etc.) and new configurations.

Keywords: microbial fuel cells, electrode, separator, substrate, operation conditions, ionic liquids, nanomaterials.

RESUMEN: En los últimos años, las pilas de combustible microbianas se han convertido en el centro de estudio de numerosas investigaciones debido a la necesidad de encontrar fuentes de energía limpias y eficientes. Los resultados muestran que en un futuro estos sistemas podrían ser la alternativa perfecta a los combustibles fósiles ya que producen electricidad a partir de diferentes tipos de residuos, tales como aguas residuales urbanas, de la industria cervecera o del papel, lo que permite su aprovechamiento. El auge de las energías renovables y las numerosas ventajas que ofrece la tecnología de pilas de combustible microbianas ha hecho que el estudio de estos sistemas adquiera una notable importancia en la última década, recogiéndose en la bibliografía científica numerosos estudios encaminados sobre todo a la reducción de costes de sus componentes y al aumento de la eficacia de estos sistemas. Este trabajo recoge el estado del arte de la tecnología de pilas de combustible microbianas, haciendo especial hincapié en aspectos tales como tipos de sustratos empleados, componentes de pilas de combustible microbianas (electrodos, membrana, etc.) y nuevas configuraciones

Keywords: pilas de combustible microbiana, electrodo, separador, sustrato, condiciones de operación, líquido iónico, nanomateriales.

1.- INTRODUCCION

Las necesidades energéticas actuales han incrementado el número de estudios centrados en el desarrollo de fuentes de energía renovables alternativas a las fósiles. Uno de los sistemas más novedosos son las pilas de combustible microbianas (MFCs). Una pila de combustible microbiana es un dispositivo que utiliza microorganismos para convertir la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica. Esto es posible cuando bajo condiciones adecuadas, determinadas bacterias electroactivas pasan los electrones producidos en su actividad metabólica a un electrodo en lugar de a un aceptor de electrones (como oxígeno o nitrato tal y como ocurre en los procesos de depuración naturales). La viabilidad técnica de este concepto ha sido demostrada en trabajos recientes de manera que se han creado grandes expectativas en la comunidad científica de poder producir una energía “verde” mediante la explotación de la biomasa contenida en las aguas residuales domésticas e industriales. Al utilizarse la materia orgánica contenida en las aguas residuales como combustible, paralelamente a la producción de energía se consigue la depuración de las aguas contaminadas. Las pilas de combustible microbianas (Figura 1) constan habitualmente de un ánodo, un cátodo y una membrana de intercambio protónico. El sustrato se encuentra en la cámara anódica donde los

microorganismos presentes en el agua residual se encargan de oxidar la materia orgánica produciendo protones (H^+) y electrones (e^-). Los protones pasan al compartimento catódico atravesando una membrana permeable a los mismos. Lo electrones (e^-) generados en el proceso de oxidación recorren un circuito externo hasta llegar al cátodo, donde se combinan con el oxígeno del aire para formar agua. Esta última reacción necesita un catalizador, normalmente platino. El elevado coste del platino ha hecho que se abran nuevos campos de investigación centrados en la sustitución de este metal por otro que permita un rendimiento (η_{MFC}) similar pero con menor coste, siendo este rendimiento el ratio entre la energía producida por la pila en un intervalo de tiempo, dividido entre el calor de combustión del sustrato orgánico [1] y que se calcula según la Ecuación 1.

$$\eta_{MFC} = \frac{\int_0^t E_{MFC} I dt}{\Delta H n_s}$$

Ec. 1. Rendimiento energético de una pila de combustible microbiana. ΔH es el calor de combustión ($J.mol^{-1}$) y n_s es la cantidad de sustrato añadido (mol).

En el compartimento anódico, se deben mantener condiciones anaerobias de forma que no haya otro receptor de electrones que compita con el ánodo, lo cual reduciría el rendimiento en producción de electricidad.

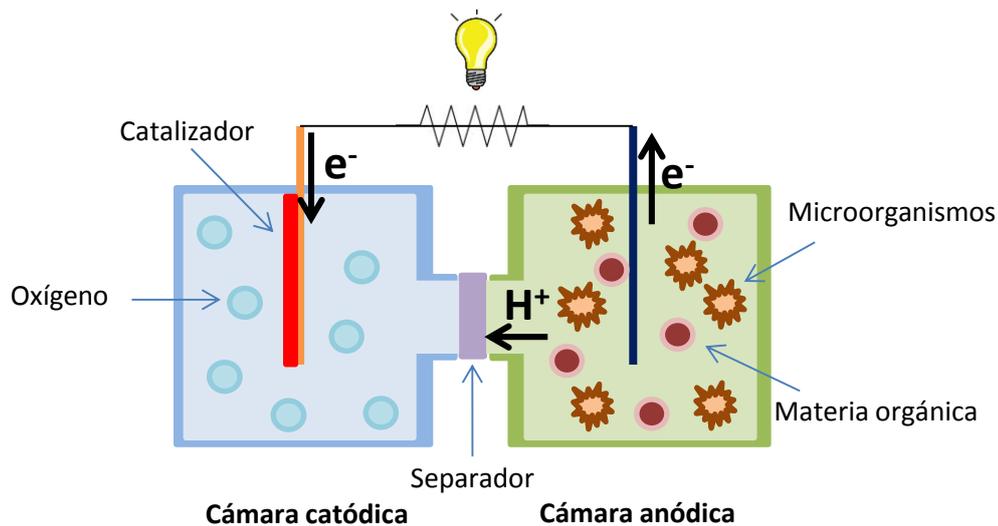


Fig. 1. Esquema de una pila de combustible microbiana de doble cámara.

Tal y como muestra la Figura 2, las pilas de combustible microbianas pueden clasificarse atendiendo a varios parámetros tales como el tipo de cátodo, membrana, condiciones de operación, etc. Además de estos, hay otros factores muy importantes que también hay que tener en cuenta a la hora de diseñar uno de estos sistemas como son el tipo de sustrato, el material y morfología de los electrodos, el catalizador más adecuado, etc., ya que todos ellos afectan el rendimiento del proceso y al coste del mismo.

En este trabajo se hace una revisión de los factores más importantes que se han de tener en cuenta a la hora de diseñar una pila de combustible microbiana, y los últimos avances en los mismos.

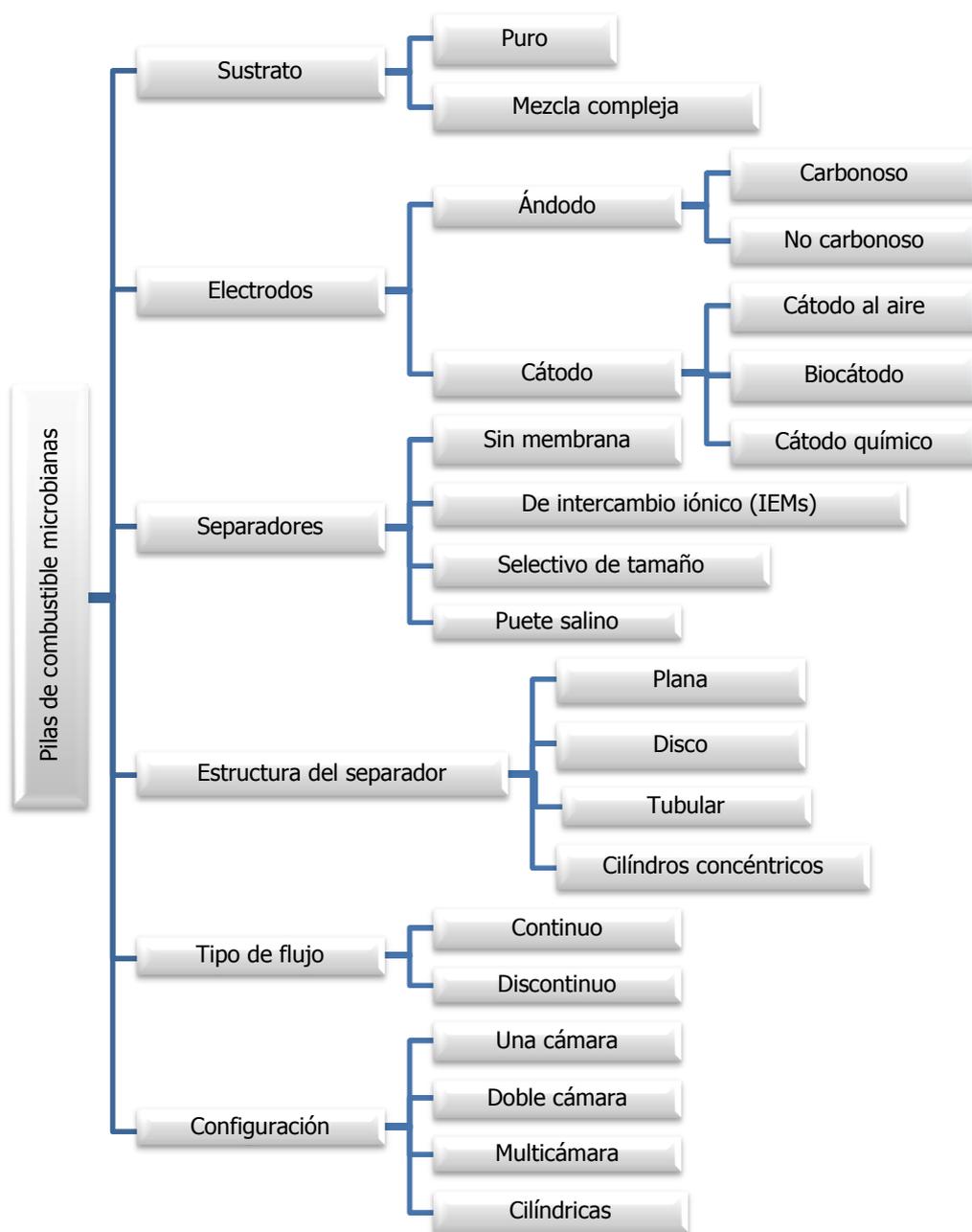


Fig 2. Clasificación de pilas de combustible microbianas en función de la configuración, estructura, tipo de membrana, tipo de flujo y tipo de cátodo seleccionados.

2.- CONFIGURACIONES

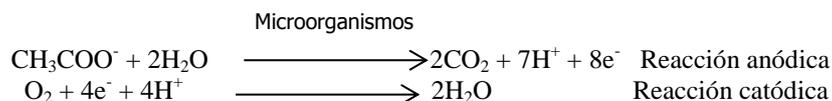
La configuración de doble cámara es la más común cuando se alimenta el sustrato de forma discontinua, es decir, en procesos que operan por lotes, normalmente se usan con sustratos sintéticos pero sólo es útil a escala de laboratorio. Las pilas de combustible microbianas de doble cámara pueden ser cilíndricas, rectangulares, empaquetadas, cilíndricas de flujo ascendente o cilíndricas con la cámara catódica en forma de U. Todas ellas están compuestas por una cámara anódica y una catódica, conectadas entre sí normalmente por una membrana de intercambio protónico (PEM), y algunas veces por un puente salino, siendo la resistencia interna del sistema menor cuando más cerca se encuentren el cátodo y

el ánodo. Sin embargo, estos sistemas son difíciles de escalar a diferencia de las MFCs de una cámara, que además tienen un menor coste. Estas últimas, consisten en una sola cámara anódica y no requieren aireación en el cátodo. En 2003, [2] llevaron a cabo un diseño que consistía en un ánodo en una cámara anódica rectangular acoplado con un cátodo poroso al aire. Otra configuración de una sola cámara es la desarrollada por [3], con un ánodo en una cámara cilíndrica y el cátodo al aire. [4] también construyeron una MFC de una cámara cilíndrica con gránulos de grafito. [3] desarrollaron un sistema en el que el cátodo y el ánodo se encuentran en la misma cámara cilíndrica de Plexiglas.

En cuanto a las MFCs empaquetadas, se han estudiado acopladas tanto en serie como en paralelo [5], lo que permite un aumento del voltaje generado. Se ha demostrado que cuando se conectan en paralelo la corriente máxima en cortocircuito es mayor que en serie, por lo que el rendimiento máximo para la reacción bioelectroquímica es mayor en este caso. Por ello, para maximizar la reducción de demanda bioquímica de oxígeno (DQO) es preferible un sistema en paralelo.

3.- TIPOS DE SUSTRATO

La producción de corriente en este tipo de sistemas está directamente relacionada con la capacidad de las bacterias para oxidar el sustrato y transferir los electrones generados en el proceso al ánodo. Así, uno de los factores biológicos más importantes que afectan a la generación de electricidad es el sustrato utilizado como fuente de energía. Hay una gran variedad de ellos, desde compuestos puros a mezclas complejas de materia orgánica presente en el agua residual. Entre los más comunes se encuentran: acetato [6], glucosa [7] biomasa lignocelulósica [8] y diferentes tipos de agua residual como la procedente de la industria cervecera [9], del tratamiento del almidón [10] o la urbana [11], entre otros. A continuación, se muestra un ejemplo de las reacciones anódicas y catódicas que tienen lugar cuando el sustrato seleccionado es acetato:



Por un lado, los sustratos complejos permiten el desarrollo de una comunidad bacteriana muy diversa y electroquímicamente activa, sin embargo, los simples son más fáciles de degradar, aumentando así la producción de electricidad. Por ejemplo, [12] obtuvieron una densidad de corriente de 1,3 mA/cm² área de cátodo empleando almidón, un sustrato simple, a una concentración de 10g/L mientras que [11] generaron 0,06 mA/cm² área de cátodo usando un sustrato complejo, como un agua residual, de concentración 0,6g/L. Se comprueba así que el rendimiento eléctrico es mayor cuando se usa un sustrato simple y fácil de degradar como el almidón. A pesar de ello, hay que tener en cuenta que el coste de este tipo de sustratos es más elevado que el de uno complejo, lo que muestra la importancia de realizar un estudio exhaustivo antes de seleccionar la fuente de materia orgánica más adecuada para nuestro sistema, pues el rendimiento y el coste final del mismo dependerá directamente de esta decisión. La Figura 3 muestra una visión general de las reacciones anódicas y catódicas que pueden tener lugar en una pila de combustible microbiana.

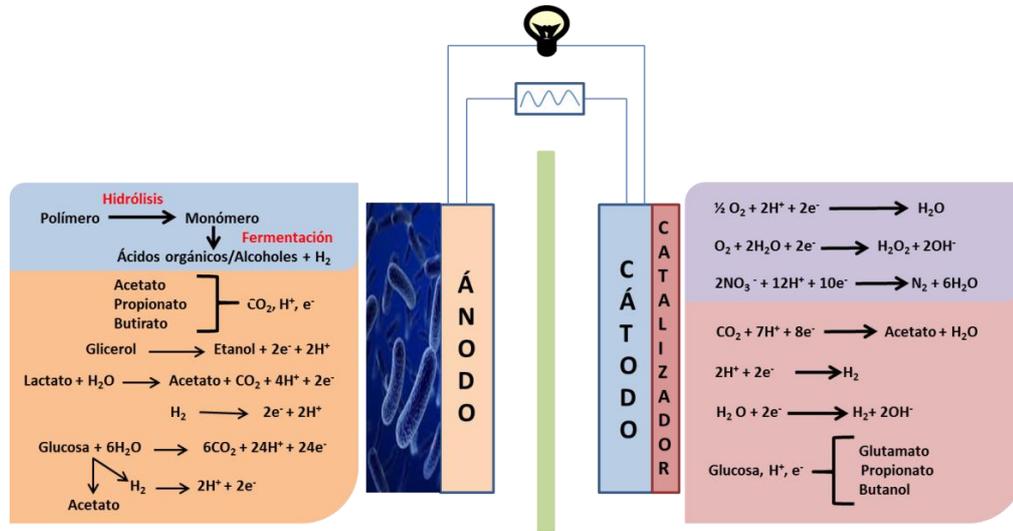


Fig 3. Esquema de las reacciones anódicas y catódicas en una pila de combustible microbiana.

Las reacciones en azul no producen electricidad de forma directa mientras que las de color naranja sí. Las reacciones en púrpura pueden ocurrir de forma espontánea o acelerarse por medio de un catalizador, al igual que las de color rojo. Es de destacar que uno de los aspectos más interesantes de la tecnología de pilas de combustible microbianas es la posibilidad de depurar y revalorizar aguas residuales industriales de distinto origen. Así, existe un gran número de nuevos residuos que pueden usarse como sustratos para las pilas de combustible microbianas, tales como aguas residuales de destilerías que poseen una gran carga orgánica y se producen en grandes cantidades, aguas de bio-refinerías, de la industria farmacéutica con contaminantes recalcitrantes, residuos de agricultura, etc. La mejor opción, es integrar las pilas de combustible microbianas con las tecnologías de separación, conversión y tratamiento ya existentes, de forma que el efluente de un proceso se pueda utilizar como alimentación para otro.

4.- ELECTRODOS

Otra parte fundamental en el diseño de una pila de combustible microbiana es la elección de los electrodos y de las características de su superficie, pues afectan tanto al coste como al rendimiento final de este tipo de sistemas. Hay una gran variedad de materiales y configuraciones entre los que elegir dependiendo de sus características, rendimiento, coste y rango de aplicación.

4.1. Ánodo

Para el caso del ánodo, el material más usado es el carbono en distintos formatos como papel, placa, tela, malla, fieltro, gránulos o cepillo, además de gránulos de carbón activo, carbón vitrificado reticulado o malla de acero inoxidable [13]. Los materiales carbonosos son los más usados debido a su gran biocompatibilidad, estabilidad química, alta conductividad y su relativo bajo coste. En términos de configuración se pueden dividir en estructura plana, empaquetada y cepillo. Normalmente, el aumento de porosidad del material empleado para el ánodo supone un incremento de la energía producida, ya que las bacterias disponen de más área por unidad de volumen. En el caso de que el tamaño de las bacterias sea superior al de los poros del material, no tendrá lugar un incremento de la superficie efectiva para el anclaje de las mismas pero si un aumento del área electroactiva del electrodo que favorecerá la transferencia electrónica, repercutiendo en un aumento de la energía producida. Por otra parte, la porosidad del ánodo también puede influir en las propiedades eléctricas del mismo. Por otra parte, la porosidad del ánodo también puede influir en las propiedades eléctricas del mismo. Así, [14] alcanzaron los 3290 mW/m² área de ánodo utilizando una placa de grafito como ánodo en un sistema de dos cámaras con cátodo al aire (sumergido en una disolución para aumentar la concentración de oxígeno disuelto). [15] generaron 386 W/m³ volumen de cámara anódica con fieltro de carbono en un dispositivo

de dos cámaras mientras que [6] obtuvieron $2400 \text{ mW/m}^2_{\text{área de cátodo}}$ ó $73 \text{ W/m}^3_{\text{volumen de cámara anódica}}$ con un cepillo de carbón en una pila de una sola cámara.

Otro tipo de material muy usado es el formado por la combinación de metal-óxido/ metálico, que es mucho más conductor que los materiales carbonosos aunque su rango de aplicación no es tan extenso. El ánodo no debe ser corrosivo por lo que hasta ahora sólo se ha desarrollado el uso de acero inoxidable y titanio.

Además de la composición química del material, también son muy importantes las características superficiales de éste. Por ello, se han desarrollado varios métodos de modificación del ánodo que facilitan la adhesión de las bacterias y la transferencia electrónica como son: i) tratamiento de la superficie con métodos físicos o químicos, ii) recubrimiento con materiales altamente conductores y iii) uso de electrodos compuestos metal-grafito. El uso de un ánodo formado por un complejo de pasta de grafito y antimonio (V) por [16] mostró una actividad cinética de casi 1,9 veces la obtenida con ánodos de grafito. Así, mediante una adecuada elección del material y una modificación del área superficial efectiva del mismo se puede mejorar el rendimiento eléctrico del proceso.

4.2. Cátodo

La elección del diseño y material del cátodo es uno de los aspectos más críticos del desarrollo de este tipo de sistemas ya que es uno de los factores más limitantes del rendimiento de las MFCs en términos de producción de corriente. El cátodo debe tener un alto potencial redox y facilidad para capturar los protones. La mayoría de los materiales anteriormente mencionados para el ánodo también se emplean en la formulación de los cátodos para MFCs de diversas configuraciones tales como cátodos al aire, cátodos al aire acuosos y biocátodos. Los más comunes son el grafito, la tela de carbono y el papel de carbono. La principal diferencia en el empleo de estos materiales en el cátodo es que en este caso precisan además de un catalizador que reduzca la energía de activación de la reacción catódica [6]. Una de las configuraciones más usadas son los cátodos (tanto acuosos como no-acuosos) al aire con catalizador, ya que son las más sencillas y generan grandes densidades de corriente.

Se ha demostrado que la distancia entre los electrodos está directamente relacionada con la resistencia óhmica del cátodo. Con el fin de minimizar la resistencia interna de los cátodos al aire se han desarrollado los cátodos de membrana ensamblados (MACAs) que consisten en una membrana intercambiadora de protones presionada mediante calor con el cátodo [3], lo que permite reducir al máximo la distancia entre el ánodo y el cátodo.

El catalizador más popular es el platino. Así, [17], obtuvieron una densidad de corriente de $150 \text{ mW/m}^2_{\text{área del cátodo}}$ utilizando platino inmovilizado sobre fieltro de grafito, tres veces más que empleando un soporte de grafito puro. Sin embargo, el platino es muy caro lo que limita su aplicación práctica. Por ello, se está estudiando la posibilidad de usar otros catalizadores o reducir la cantidad de platino. En la Tabla I se muestran algunas de las alternativas.

Catalizador	Material del cátodo	Voltaje máximo (V)	Potencia máxima ($\text{mW/m}^2_{\text{área de cátodo}}$)	Referencia
CoTMPP ^(a)	Tela de carbono	-	369	[18]
FePc ^(b)	Papel de carbono	0,319	634	[19]
FePcVC ^(c)	Papel de carbono	0,319	634	[19]
MnPc ^(d)	Papel de carbono	0,285	353	[19]
Co/Fe/N/CNT ^(e)	Tela de carbono	0,473	751	[20]

Tabla I. Nuevos catalizadores para el cátodo alternativos al platino: (a) Tetrametoxifenilporfirin cobalto, (b) ftalocianina de hierro, (c) ftalocianina de hierro sobre carbón vulcanizado, (d) ftalocianina de manganeso y (e) complejo de cobalto/hierro/nitrógeno sobre nanotubos de carbono.

Como se ha comentado, el catalizador eleva mucho el coste del cátodo y por lo tanto del sistema, se ha evaluado la posibilidad de emplear materiales carbonosos de gran área específica que reduzcan el sobrepotencial de la reacción catódica evitando el uso de un catalizador. En este contexto, [21] obtuvo una densidad de corriente de $1220 \text{ mW/m}^2_{\text{área cátodo}}$ empleando un cátodo al aire de carbón activado prensado en frío y con politetrafluoroetileno (PTFE) alrededor de una malla de níquel, más alta que la obtenida empleando tela de carbono y platino como catalizador ($1060 \text{ mW/m}^2_{\text{área de}}$

cátodo. Otra opción para aumentar la capacidad reductora del oxígeno de los materiales carbonosos es modificar el cátodo, ya sea sometiéndolo a un tratamiento químico o físico [22].

Para reducir el coste de estos sistemas se está extendiendo el uso de biocátodos que además de ser más económicos presentan una gran estabilidad. Se suelen fabricar de materiales carbonosos, similares a los usados en el ánodo.

5.- SEPARADOR

En los últimos años se han estudiado una gran variedad de separadores para pilas de combustible microbianas como membranas intercambiadoras de cationes (CEM), membranas intercambiadoras de aniones (AEM), membranas bipolares (BPM), membranas de microfiltración (MFM), membranas de ultrafiltración (UFM), puente salino, fibra de vidrio y otros materiales porosos. En función de sus propiedades de filtración, se pueden clasificar en tres categorías: membranas intercambiadoras de iones (IEMs), separadores selectivos de tamaño y puentes salinos.

Una de las membranas intercambiadoras de cationes (CEMs) más usadas es la de *Nafion*®, que está compuesta por ácido perfluorosulfónico y muestra una gran conductividad para varios cationes debido a sus grupos sulfonato [23]. Otra membrana muy común que también se encuentra dentro de esta categoría es la *Utrex CMI 7000*® que presenta unos resultados comparables a la de Nafion en cuanto a conductividad catiónica y durabilidad mecánica, pero tiene una resistencia óhmica mayor [24].

El separador ideal debería inhibir la transferencia de sustrato y de oxígeno a la vez que permitir un buen transporte de protones con un bajo coste. Debido a la complejidad de las MFCs y de las limitaciones de los diferentes materiales aún no se ha encontrado el separador ideal. En la Tabla II se recogen las ventajas y desventajas de las diferentes categorías de separadores. Tanto el tipo, como el espesor, la configuración y las características de la superficie afectan al rendimiento del sistema y también al coste. Hay que encontrar un equilibrio entre un buen transporte protónico, una resistencia óhmica baja y un coste relativamente bajo.

Separador	Inconvenientes	Ventajas
Ninguno	<ul style="list-style-type: none"> Alta permeación de oxígeno Altas pérdidas de sustrato Ensuciamiento del cátodo y desactivación 	<ul style="list-style-type: none"> Alta transferencia protónica Alta densidad de corriente Bajo coste Configuración simple
IEM	<ul style="list-style-type: none"> Transferencia de protones limitada Alto gradiente de pH Ensuciamiento de la membrana Alto coste 	<ul style="list-style-type: none"> Buen aislamiento entre el ánodo y la disolución catódica Baja permeación de oxígeno Pocas pérdidas de sustrato
MFM	<ul style="list-style-type: none"> Alta permeación de oxígeno Alta resistencia interna 	<ul style="list-style-type: none"> Alta transferencia protónica Bajo gradiente de pH Precio moderado
PUENTE SALINO	<ul style="list-style-type: none"> Alta resistencia interna 	<ul style="list-style-type: none"> Configuración simple Bajo coste
FILTROS DE PORO GRANDE	<ul style="list-style-type: none"> Grandes pérdidas de sustrato Poca durabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> Alta transferencia protónica Bajo gradiente de pH Bajo precio

Tabla II. Ventajas y desventajas del uso de diferentes separadores. [12]

Estudios recientes revelan las ventajas de incorporar líquidos iónicos a separadores para diferentes procesos. Esto se debe a las numerosas propiedades que estas sales poseen. Se componen de un catión orgánico y un anión, normalmente inorgánico aunque cada vez es más común que sea orgánico. Se caracterizan por ser líquidos a temperatura ambiente y tener una presión de vapor prácticamente nula, además de ser muy estables térmicamente. Son muy versátiles ya que sus propiedades pueden modificarse variando el catión y el anión que lo componen, pudiendo diseñarse líquidos iónicos

específicos para cada aplicación concreta [25]. Por ello, son considerados como la alternativa respetuosa con el medio ambiente y la salud frente a los disolventes orgánicos convencionales.

En los últimos años, se ha demostrado que las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos consiguen un transporte selectivo de compuestos orgánicos [26, 27, 28], mezcla de gases [29] e iones metálicos [30]. Por ello, la incorporación de este tipo de sales en la formulación de los separadores para pilas de combustible microbianas es una alternativa muy prometedora que permitirá mejorar su rendimiento aumentando su selectividad protónica.

6.- CONDICIONES DE OPERACIÓN

Optimizando las condiciones de operación como son la carga orgánica, la velocidad de alimentación, el pH y la temperatura, se puede mejorar el rendimiento de las pilas de combustible microbianas.

La reacción anódica produce protones que pasan al cátodo para reaccionar con el oxígeno produciendo agua. Esto genera una acidificación de la cámara anódica debido a las limitaciones en la difusión de los protones a través de la membrana. Por otro lado, el continuado consumo de protones en el cátodo produce una alcalinización de dicha cámara. Esto da lugar a un gradiente de pH que limita el rendimiento de la pila ya que los microorganismos requieren un pH relativamente neutro para crecer y como ya se ha dicho, el ánodo tiende a acidificarse [31]. El pH óptimo para el ánodo está entre 6-9 mientras que en el cátodo un pH bajo mejora la reducción del oxígeno y por lo tanto, la producción de corriente.

Las MFCs se ven fuertemente afectadas por los cambios de temperatura, influyen en la cinética, transporte de masa, termodinámica, y naturaleza y distribución de la comunidad microbiana [32]. Así, se ha observado que la temperatura es un factor crucial para el rendimiento de este tipo de sistemas, tanto en la generación de electricidad como en la eliminación de materia orgánica, aumentando ambas con la temperatura. Así, se ha encontrado que a temperaturas entre 30-45°C la actividad bioelectrocatalítica de los microorganismos es máxima, siendo este rango el más adecuado para conseguir buenos rendimientos [33]. Sin embargo, mantener estas temperaturas encarece el proceso, por lo que es conveniente comenzar con una temperatura alta que permita el desarrollo bacteriano e ir reduciéndola gradualmente.

La carga orgánica (OLR) y la carga de lodos (SLR) al comienzo del proceso determinan las características del material a degradar y por lo tanto, la capacidad del reactor, por unidad de volumen o por masa de microorganismos de degradar materia orgánica. Teóricamente, cuanto mayor sea la carga orgánica mayor será el rendimiento de la pila, sin embargo, cuando los valores de materia orgánica son demasiado altos tiene lugar una reducción de la generación de corriente aunque aumente la degradación de sustrato. Esto se debe a la competencia, cuando el valor de carga orgánica es muy alto, entre el proceso de oxidación de la materia orgánica que permite que haya un flujo de electrones hacia el ánodo y la metanogénesis, que la convierte en metano, reduciendo así la producción de electricidad [34]. Algunos estudios demuestran que este efecto se puede reducir cuando se trabaja bajo condiciones de pH inferiores a 6.6, temperaturas en torno a los 16°C o mediante el uso de sustratos ricos en lípidos. Así, se puede inhibir el desarrollo de las bacterias metanogénicas por un posible daño de la membrana celular de las mismas, aumentando la producción de electricidad [35, 36]. Por ello, hay que encontrar las condiciones óptimas de operación que evite la producción de metano, así la energía destinada a ello iría a parar a la generación de electricidad.

Para los sistemas que operan con aporte continuo de alimentación, es decir, aquellos en los que la corriente de entrada de sustrato no se detiene, la velocidad de flujo y el tiempo de retención hidráulico (HRT) son dos factores muy importantes que afectan al rendimiento. Un aumento en la velocidad de alimentación genera más corriente [15]. Sin embargo, si este valor es muy alto desde el principio, la corriente de salida es menor [37]. En cuanto a la eliminación de materia orgánica y eficiencia coulombica (C_{cb} , que se define como el ratio entre la fracción de electrones transferidos al ánodo desde el sustrato y los máximos posibles que se podrían transferir si todo el sustrato eliminado produjera corriente y se calcula según la Ec. 2) [1], se ven reducidas al aumentar el flujo, ya que el tiempo de retención es más bajo y los microorganismos no tienen tiempo de degradar la materia orgánica [38].

$$\epsilon_{cb} = \frac{M \int_0^t Idt}{Fbv_{An} \Delta COD}$$

Ec. 2. Eficiencia Coulombica. M es la masa molecular del oxígeno, F es la constante de Faraday, b es el número de electrones intercambiados por molécula de oxígeno y vAr el volumen del líquido en el ánodo y ΔCOD es la variación de demanda química de oxígeno en un intervalo de tiempo t.

Es importante mencionar que las condiciones de operación óptimas para un tipo de pila no tienen por qué ser adecuadas para otro tipo, por lo que cuando se desarrolla un sistema de este tipo es importante estudiar todas las variables para conseguir el mayor rendimiento en términos de corriente.

Dado que las MFCs son sistemas complejos que implican procesos químicos, biológicos, electroquímicos, de transferencia de carga y de materia, hasta ahora sólo se han desarrollado unos pocos modelos matemáticos que permitan estudiarlos. Hay modelos electroquímicos, de la biopelícula, etc. basándose la mayoría de ellos en la ecuación de *Nernst* [39].

7.- PERSPECTIVAS DE FUTURO

La actual crisis energética ha centrado el interés de numerosos investigadores, que han encontrado en las pilas de combustible microbianas una potencial solución. El objetivo es encontrar una fuente de energía sostenible sin esperar que los valores de densidad de corriente de estos sistemas sean similares a los de una pila química, pues éstas últimas utilizan combustibles muy energéticos como son el hidrógeno o el metanol mientras que las pilas de combustible utilizan sólo la materia orgánica presente en residuo.

Las MFCs se pueden utilizar como proceso alternativo en el tratamiento de aguas permitiendo un ahorro de energía. Sería interesante intercalar las pilas de combustible dentro de sistemas de producción donde se genere una gran cantidad de desechos, de forma que una parte de estos se pudieran recuperar en forma de electricidad, reduciendo así su volumen. También se podría emplear como método de tratamiento o depuración de efluentes que luego puedan reutilizarse dentro del mismo proceso productivo, a la vez que produciría electricidad.

Sin embargo, a pesar de los numerosos avances de los últimos años, las pilas de combustible microbianas todavía tienen obstáculos importantes que superar para hacer posible su aplicación práctica a gran escala. Entre ellos, destacan el estudio de la comunidad microbiana de la que depende el movimiento de electrones, de forma que se pueda determinar las bacterias responsables del mismo y sus características biológicas. Así se podrá aprovechar al máximo el transporte electrónico y por lo tanto, optimizar la producción de electricidad. La reducción de la resistencia interna del sistema y del coste de sus componentes. Para ello se están desarrollando actualmente nuevos materiales más eficientes y de menor coste para ánodos, cátodos y membranas empleando nanopartículas (NPs) y líquidos iónicos (ILs) como materiales de partida. El empleo de materiales nanoestructurados permite la obtención de nuevos materiales mediante el control de sus propiedades físicas y químicas a escala nanométrica. Los cambios que suceden sobre la materia a tamaño nanométrico en comparación con el tamaño ordinario son considerables: afectan muy positivamente a la conductividad electrónica, a la reactividad química y a las propiedades mecánicas. Además, el empleo de esta tecnología permite un uso más eficaz de los recursos, a la vez que minimiza cualquier posible perjuicio para el medio ambiente y la salud.

Por su parte, los líquidos iónicos presentan propiedades físicas y químicas únicas, entre las que destaca, como se ha comentado anteriormente, su presión de vapor prácticamente nula y su elevada estabilidad química y térmica. Por todo ello se les ha atribuido el calificativo de disolventes “verdes”. Estos poseen además propiedades interesantísimas para su aplicación en procesos electroquímicos, tales como una gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y una buena conductividad eléctrica. Otra de las grandes ventajas de los líquidos iónicos es la posibilidad de modular finamente sus propiedades físico-químicas, permitiendo diseñar el líquido iónico más

adecuado para cada aplicación, en función del tipo de anión y catión empleados. Estos estudios sin duda permitirán dar un importante salto hacia la implementación práctica de las pilas de combustible microbianas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (MICINN), ref. CICYT ENE2011-25188, y la Fundación Séneca ref. 15260/PI/10. M.J. Salar-García (Becaria FPI BES-2012-055350) y V. M. Ortiz-Martínez (Becario FPU AP2012-5444) agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Economía y Competitividad para la realización de sus Tesis Doctorales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. 2006. "Microbial fuel cells: methodology and technology". *Environ Sci Technol.* 40 (17), 5181–5192. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es0605016>).
- [2] Biffinger, J.C., Pietron, J., Bretschger, O., Nadeau, L.J., Johnson, G.R., Williams, C.C., Nealsen, K.H., Ringeisen, B.R. 2008. "The influence of acidity on microbial fuel cells containing *Shewanella oneidensis*". *Biosens. Bioelectron.* 24, 900-905. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2008.07.034> .
- [3] Liu, H., 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". *Environ. Sci. Technol.* 38, 4040-4046. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es0499344> .
- [4] Jadhav, G.S., Ghangrekar, M.M. 2009. "Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration". *Bioresour. Technol.* 100, 717-723. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.041> .
- [5] Michie, I.S., Kim, J.R., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., Premier, G.C. 2001. "The influence of psychrophilic and mesophilic start-up temperature on microbial fuel cell system performance". *Environ. Sci. Technol.* 4, 1011–1019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00483A> .
- [6] Logan, B.E., Cheng, S., Watson, V., Estadt, G., 2007. "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells". *Environ. Sci. Technol.* 41, 3341-3346. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es062644y> .
- [7] Catal, T., Xu, S., Li, K., Bermek, H., Liu, H., 2008. "Electricity production from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells". *Biosens. Bioelectron.* 24, 855-860. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2008.07.015> .
- [8] Huang, L.P., Logan, B.E., 2008. "Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell". *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 80, 349-355. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-008-1546-7> .
- [9] Feng, Y., Wang, X., Logan, B.E., Lee, H., 2008. "Brewery wastewater treatment using air cathode microbial fuel cells". *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 78, 873-880. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-008-1360-2> .
- [10] Lu, N., Zhou, S.-G., Zhuang, L., Zhnag, J.T., Ni, J.-R., 2009. "Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology". *Biochem. Eng. J.* 43, 246-251. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.005> .
- [11] Wang, X., Feng, Y., Ren, N., Wang, H., Lee, H., Li, N., Zhao, Q., 2009. "Accelerated start-up of two-chambered microbial fuel cells: effect of positive poised potential". *Electrochem. Acta* 54, 1109-1114. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.085> .
- [12] Niessen, J., Schröder, U., Scholz, F., 2004. "Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation – a bacterial fuel cell operating on starch". *Electrochem. Commun.* 6, 955-958. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2004.07.010> .
- [13] Wen-Wei Li, Guo-Ping Sheng, Xian-Wei Liu, Han-Qing Yu., 2011. "Recent advances in the separators for microbial fuel cells". *Bioresour. Technol.* 102, 244-252. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.090> .
- [14] Dewan, A., Beyenal, H., Lewandowski, Z., 2008. "Scaling up microbial fuel cells". *Environ. Sci. Technol.* 42, 7643-7648. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100678> .
- [15] Aelterman, P., Versichele, M., Marzorati, M., Boon, N., Verstraete, W., 2008. "Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes". *Bioresour. Technol.* 99, 8895-8902. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.061> .
- [16] Lowy, D.A., Tender, L.M., 2008. "Harvesting energy from the marine sediment-water interface III – Kinetic activity of quinone- and antimony-based anode materials". *J. Power Sources* 185, 70-75. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.079> .
- [17] Moon, H., Chang, I.S., Kim, B.H. 2006. "Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell". *Bioresour. Technol.* 97, 621-627. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.027> .
- [18] Cheng, S.A., Liu, H., Logan, B.E. 2006. "Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells". *Sci. Technol.* 40, 364-369. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es0512071> .
- [19] Yu, E.H., Cheng, S.A., Scott, K., Logan, B.E. 2007. "Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts". *J. Power Sources* . 171, 275-281. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.010> .
- [20] Deng, L., Zhou, M., Liu, C., Liu, L., Liu, C.Y., Dong, S.J. 2010. "Development of high performance of Co/Fe/N/CNT nanocatalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells". *Talanta* 81, 444-448. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.022> .
- [21] Zhang, F., Cheng, S.A., Pant, D., Van Bogaert, G., Logan, B.E., 2009. "Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell". *Electrochem. Commun.* 11, 2177-2179. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.024> .

- [22] Duteanu, N., Erable, B., Kumar, S.M.S., Ghangrekar, M.M., Scott, K., 2010. "Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell". *Bioresour. Technol.* 101, 5250-5255. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.120>.
- [23] 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-005-0066-y>.
- [24] Harnisch, F., Schröder, U., Scholz, F., 2008. "The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells". *Environ. Sci. Technol.* 42, 1740-1746. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es702224a>.
- [25] Brennecke, J. F., Maginn, E. J. 2001. "Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing". *AIChE J.* 47, 2384-2389. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690471102>.
- [26] Branco, L.C., Crespo, J.G., Afonso, C.A.M. 2002. "Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids". *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2771-2773. DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20020802\)41:15<2771::AID-ANIE2771>3.0.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20020802)41:15<2771::AID-ANIE2771>3.0.CO;2-U).
- [27] De los Ríos, A.P., Hernández-Fernández, F.J., Presa, H., Gómez, D., Villora, G. 2009. "Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds". *J. Membr. Sci.* 328, 81-85. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.041>.
- [28] Hernández-Fernández, F.J., De los Ríos, A.P., Tomás-Alonso, F., Gómez, D., Villora, G. 2009. "Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion". *Desalination.* 244, 122-129. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.041>.
- [29] Cserjesi, P., Nemestothy, N., Belafi-Bako, K. 2010. "Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids". *J. Membr. Sci.* 349, 6-11. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.044>.
- [30] De los Ríos, A.P., Hernández-Fernández, F.J., Lozano, L.J., Sánchez-Segado, S., Ginestá-Anzola, A., Godínez, C., Tomás-Alonso, F., Quesada-Medina. 2013. "On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes". *J. Membr. Sci.* 444, 469-481. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.006>.
- [31] Biffinger, J.C., Pietron, J., Bretschger, O., Nadeau, L.J., Johnson, G.R., Williams, C.C., Nealson, K.H., Ringeisen, B.R. 2008. "The influence of acidity on microbial fuel cells containing *Shewanella oneidensis*". *Biosens. Bioelectron.* 24, 900-905. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2008.07.034>.
- [32] Jadhav, G.S., Ghangrekar, M.M. 2009. "Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration". *Bioresour. Technol.* 100, 717-723. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.041>.
- [33] Michie, I.S., Kim, J.R., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., Premier, G.C. 2001. "The influence of psychrophilic and mesophilic start-up temperature on microbial fuel cell system performance". *Environ. Sci. Technol.* 4, 1011-1019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00483A>.
- [34] Oliveira, V.B., Simões, M., Melo, L.F., Pinto, A.M.F.R. 2013. "Overview on the developments of microbial fuel cells". *Biochem. Eng. J.* 73, 53-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.01.012>.
- [35] Martin, E., Savadogo, O., Guiot, S.R., Tartakovsky, B. 2010. "The influence of operational conditions on the performance of a microbial fuel cell seeded with mesophilic anaerobic sludge". *Biochem. Eng. J.* 51, 132-139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2010.06.006>.
- [36] Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J.M. 2014. "Effects of inoculum source and co-digestion strategies on anaerobic digestion of residues generated in the treatment of waste vegetable oils". *J. Environ. Manage.* 142, 17-22. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.004>.
- [37] Ieropoulos, I., Winfield, J., Greenman, J. 2010. "Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells". *Bioresour. Technol.* 101, 3520-3525. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.108>.
- [38] Juang, D.F., Yang, P.C., Chou, H.Y., Chiu, L.J. 2011. "Effects of microbial species, organic loading and substrate degradation rate on the power generation capability of microbial fuel cells". *Biotechnol. Lett.* 33, 2147-2160. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10529-011-0690-9>.
- [39] Ortiz-Martínez, V.M., Salar-García, M.J., De los Ríos, A.P., Hernández-Fernández, F.J., Sánchez-Segado, S., Egea, J.A., Lozano, L.J. "Avances recientes en modelado y simulación de pilas de combustible microbianas". *Dyna* (In press). DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/7082>