

## Capítulo 1. Generalidades

### 1.1 Celdas de biocombustible

Las celdas biológicas de combustible (celdas de biocombustible) se han definido como las celdas de combustible que se basan en la catálisis enzimática para al menos una parte de su actividad (Palmore y Whitesides, 1994). Una definición más amplia puede considerar a las celdas de biocombustible como las celdas de combustible que utilizan biocatalizadores. En el sentido más amplio, las celdas de biocombustible se definen como los dispositivos capaces de transformar directamente la energía química en eléctrica a través de reacciones electroquímicas que dependen de vías bioquímicas. Un esquema de una celda de biocombustible típica se muestra en la Figura 1.1. Dos electrodos separados por una membrana semipermeable se colocan en solución. Una especie biológica, en este caso una colonia de microorganismos o una enzima pueden estar en solución (o en suspensión) dentro del compartimento anódico de la celda. Una vez que el combustible adecuado ha sido introducido en el compartimento del ánodo, éste se oxida parcial o totalmente y los electrones liberados por este proceso se utilizan para reducir oxígeno en el cátodo.

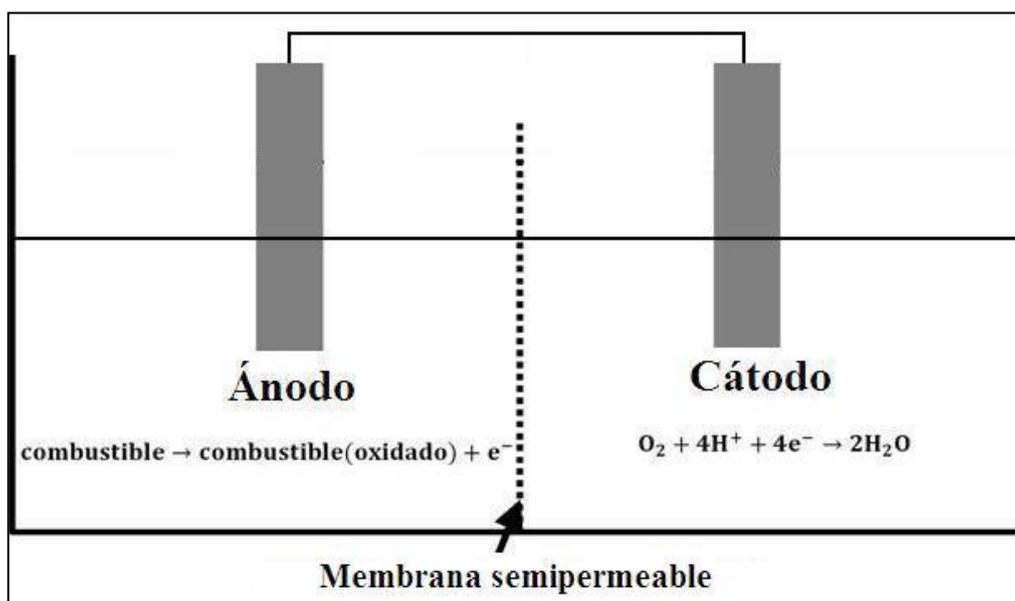


Figura 1.1 Esquema de una celda de biocombustible (Davis y Higson, 2006)

La conexión entre la biología y la electricidad se conoce desde los experimentos de Galvani en la década de 1780 (Galvani, 1791), cuando se descubrió que la corriente de un generador de electricidad estática podía causar la contracción de una pata de rana, revolucionando con esto la comprensión del sistema nervioso. La celda de combustible ha sido conocida, desde que Grove logró con éxito invertir la acción de la electrólisis del agua, recombinando el hidrógeno y oxígeno para producir agua y corriente eléctrica (Grove, 1839). Dada la naturaleza temprana de estos dos descubrimientos es sorprendente que una celda que utiliza microorganismos no se haya demostrado, sino hasta 1910, cuando MC Potter, profesor de Botánica en la Universidad de Durham observó la

producción de electricidad por *E. coli* (Potter, 1910). Estos resultados no fueron ampliamente reportados hasta los experimentos de Cohen en 1931, que demostró un voltaje superior a 35 V generado a partir de celdas de combustible microbianas conectadas en serie (Cohen, 1931).

La expansión del interés en las celdas de combustible fue provocada por el programa espacial de EEUUA a finales de 1950 y comienzos de 1960, dirigido al desarrollo de celdas de combustible microbianas como una posible tecnología en un sistema de eliminación de residuos y generación de energía para los vuelos espaciales. También a finales de la década de 1960, la celda de biocombustible utilizando sistemas enzimáticos libres de células comenzó a ser utilizado, con el objetivo inicial de contar con una fuente de alimentación permanente para un corazón artificial (Kreysa y col., 1990; Wingard y col., 1982).

En una celda de combustible, se produce una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo. La oxidación libera electrones, que viajan hacia el cátodo a través de un circuito externo realizando trabajo eléctrico. El circuito se completa con el movimiento de cargas de compensación a través del electrolito a menudo en forma de iones positivos.

Convencionalmente, las celdas de combustible funcionan con químicos inorgánicos relativamente simples, como el hidrógeno o el metanol (MeOH), produciendo energía, agua y dióxido de carbono (en el caso del metanol). Otros combustibles, como los alcoholes de menor orden y alcanos, también se utilizan, pero frecuentemente son reformados para producir hidrógeno antes del proceso de la celda de combustible (Mitsos y col., 2004; Vielstich y col., 2003).

Las celdas de biocombustible utilizan enzimas como catalizadores (solas o dentro de un organismo) y suelen operar en condiciones moderadas (20-40°C y pH casi neutro). Estas propiedades hacen que celdas de biocombustible sean un prospecto de desarrollo atractivo para su uso en aplicaciones donde la generación de altas temperaturas es difícil, o cuando las condiciones de reacción son indeseables. Las celdas de biocombustible no están, al menos en teoría, limitadas por estas condiciones moderadas; como por ejemplo los organismos extremófilos o enzimas derivadas de ellos, que deberían ser capaces de operar bajo una amplia variedad de condiciones de reacción. También debe considerarse la variedad de reacciones que pueden ser catalizadas por enzimas que permiten que el uso de una gama mucho más amplia de sustancias combustibles sea posible (en algunos sistemas, hasta la utilización de moléculas tan grandes como los almidones solubles). Los biocatalizadores, ya sea de proteínas, enzimas o todo un organismo, también pueden ofrecer ventajas de costos sobre los catalizadores metálicos, aunque esto no es probable hasta que el consumo de la enzima sea suficiente para merecer su producción a gran escala.

En cuanto a las aplicaciones, actualmente hay dos sistemas para su aplicación práctica, una instalación de pruebas en aguas residuales de una planta de almidón (sistema de celda de combustible microbiana), que ha estado operando durante al menos 5 años y se ha demostrado como un método de bioremediación (Gil y col., 2003) y como un sensor de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) (Kim y col., 2003a). Otra aplicación, es una celda de biocombustible empleada en el estómago de una plataforma robótica móvil denominada "Gastronome", pensado como el precursor de los robots autónomos que pueden recoger su combustible de sus alrededores (gastrobots). El Gastronome original "come" terrones de azúcar y se alimenta de forma manual (Wilkinson, 2000),

pero otros grupos han refinado el concepto, para producir depredadores que consumen babosas (Kelly y Melhuish, 2001), o moscas (Ieropolous y col., 2004). Aunque hasta el momento los dos todavía requieren de alimentación manual. Se han sugerido muchas aplicaciones, sin embargo, estas investigaciones se encuentran en distintas etapas de desarrollo.

El blanco más obvio para la investigación en celdas de biocombustible sigue siendo en aplicaciones “in vivo”, donde el combustible utilizado podría encontrarse prácticamente sin límite y a largo plazo en la circulación de la sangre o incluso como una fuente permanente de alimentación para los dispositivos tales como los marcapasos, los sensores de glucosa para diabéticos o pequeñas válvulas para el control de la vejiga. Una celda de biocombustible capaz de funcionar en una uva (Mano y col., 2003a) muestra que se está avanzando en esto. El reto de la biocatálisis en operación para un período suficientemente largo es un problema en estas áreas, donde podría ser necesaria una intervención quirúrgica para cambiar una celda y las limitaciones éticas son de suma importancia.

Son diversas las propuestas de aplicaciones “ex vivo”. La gran mayoría de estas aplicaciones está representada por la recuperación de energía de residuos o para la generación de energía en zonas remotas. A media escala se aplica para la generación de energía en sistemas especializados, como el gastrobot mencionado anteriormente. Donde más se utiliza es en la generación de energía a pequeña escala para sustituir las baterías de equipos electrónicos. Las aplicaciones de mayor escala tienden a basarse en microorganismos, mientras los de menor escala tienen más probabilidades de ser enzimáticos. El principal obstáculo en el caso de las celdas de combustible enzimáticas y para cualquier aplicación con éxito, es la vida de los componentes, especialmente por la duración limitada de las enzimas y los problemas de suciedad en los electrodos.

### **1.1.1 Definiciones y clasificaciones de las celdas de biocombustible**

Los dispositivos electroquímicos transforman la energía directamente de un producto químico a una forma eléctrica. Ésto les permite evitar las limitaciones de la termodinámica de la combustión basada en ciclos. Además, en un sistema electroquímico, la tasa de producción de energía se puede controlar con precisión a través de un circuito externo. Un resumen de los diferentes tipos de dispositivos electroquímicos se presenta en la Figura 1.2. Este panorama nos permite considerar las distintas definiciones que un dispositivo tiene que cumplir con el fin de ser una celda de biocombustible, y permite la caracterización de los diferentes dispositivos de biocombustibles en forma de celdas.

Un esquema generalizado de una media celda de biocombustible (cámara anódica) se presenta en la Figura 1.3. Un combustible es oxidado en un componente biológico (enzima u organismo), los electrones son transferidos a (o desde) un mediador, que o bien se difunde o se asocia con el electrodo y es oxidado (reducido) a su estado original.

### **1.1.2 Combustible y fuentes de catálisis**

Cualquier tipo de dispositivo electroquímico requerirá de un combustible y un catalizador, considerando lo anterior, se presentan varias definiciones:

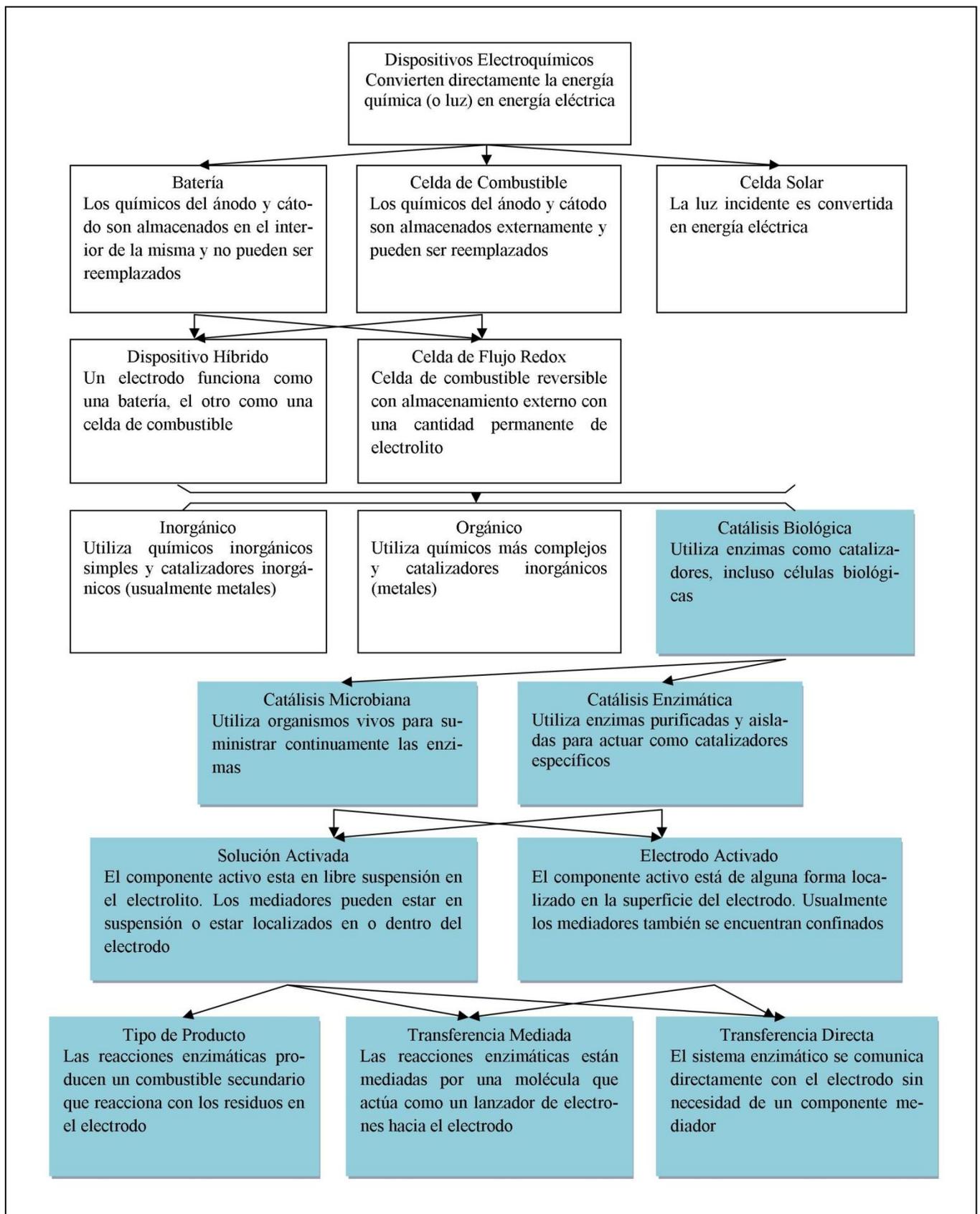


Figura 1.2 Clasificación de los dispositivos electroquímicos (Bullen y col., 2006)

Los dispositivos inorgánicos utilizan químicos inorgánicos y usualmente se emplean metales como catalizadores (Palmore y Whitesides, 1994), por ejemplo, la clásica celda de combustible catalizada por Pt  $H_2/O_2$  ( $E_{celda}^0 = 1.23 V$ )



Los dispositivos alimentados orgánicamente operan usando químicos más complejos como fuentes de combustible, pero todavía dependen de catalizadores inorgánicos para lograr las reacciones como, por ejemplo, la celda de combustible de metanol directo (DCMB) ( $E_{celda}^0 = 1.2V$ )

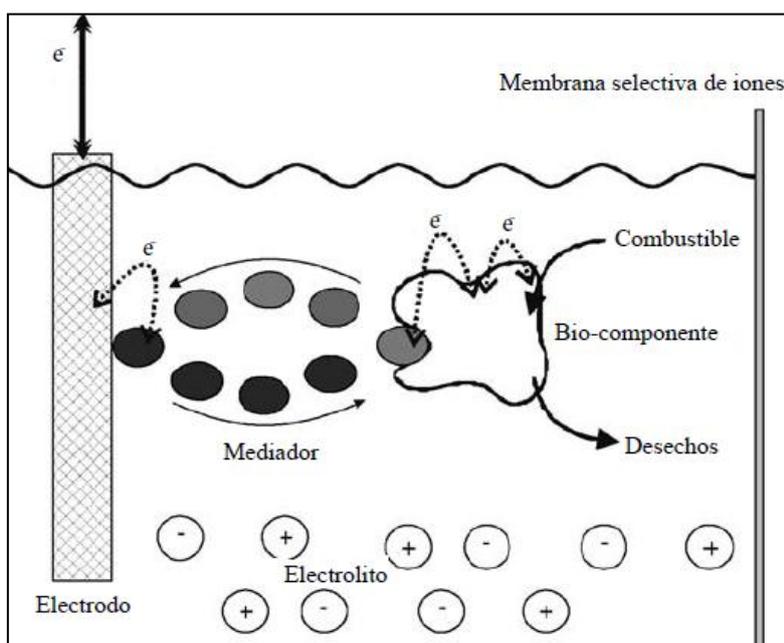
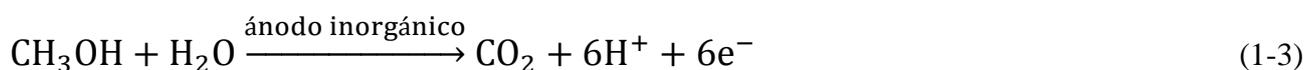
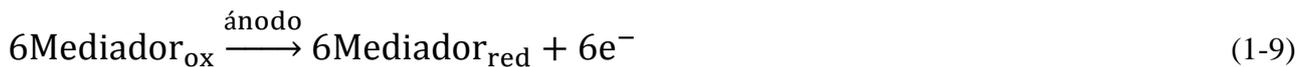
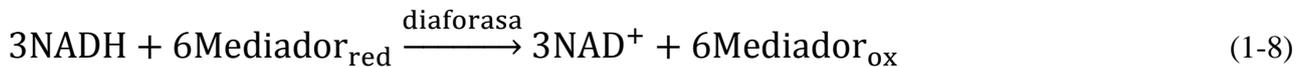
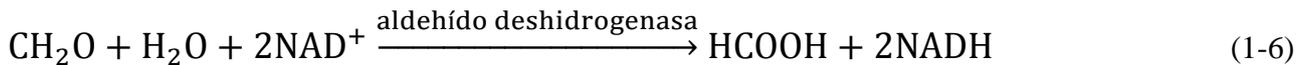


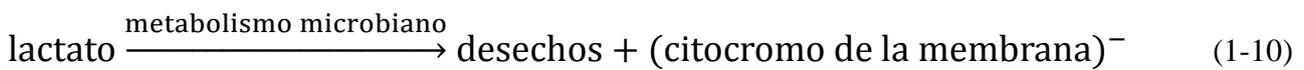
Figura 1.3 Esquema de una media celda de biocombustible (cámara anódica) (Bullen y col., 2006)

Los dispositivos catalizados biológicamente (por lo general también alimentados orgánicamente) utilizan moléculas biológicas como catalizadores para lograr sus reacciones redox (por lo menos en la mitad de la celda), ya sea como enzimas purificadas (o enzimas derivadas) para catalizar una reacción específica, o mediante el uso de organismos completos (Palmore y Whitesides, 1994). Para la oxidación de metanol (Ec.1-3), un dinucleótido de adenina nicotinamida (NAD) es mediado por la secuencia de reacciones siguientes (Palmore y col., 1998):



Los dispositivos catalizados biológicamente se pueden dividir de acuerdo a la fuente de los biocatalizadores (enzimas por lo general) utilizados para realizar la catálisis.

Los sistemas catalizados por microorganismos utilizan organismos vivos como la fuente para completar las vías enzimáticas. Se trata generalmente de sistemas robustos que pueden operar sobre materias primas variables y son resistentes a la intoxicación debida a los sistemas vivos y generalmente son capaces de oxidar el sustrato completamente a dióxido de carbono y agua. Por ejemplo, la comunicación electroquímica directa de *Shewanella putrefaciens* con un ánodo a través de los citocromos de la membrana (Kim y col., 2002a).



Los sistemas catalizados enzimáticamente usan proteínas enzimáticas aisladas y purificadas para realizar una reacción específica de catálisis (reacciones químicas Ec. 1-5 a 1-9). Varias enzimas se pueden combinar para oxidar completamente el sustrato, a pesar de la estructuración de las enzimas, es problemático que las diferentes reacciones puedan ocurrir en el orden correcto.

### 1.1.3 Método de transferencia de electrones entre el sitio de reacción y el electrodo

Los electrones se pueden transferir entre el sitio de la reacción y el electrodo a través de la difusión de un combustible secundario, a través de una molécula mediadora que repetidamente realiza ciclos o por medio de una transferencia directa de electrones (TDE) entre el sitio de la reacción y el electrodo.

Se han producido variaciones en la literatura sobre cómo definir este tipo de sistemas. Aston y Turner (1984) definen a un sistema en el cual un combustible secundario para el electrodo es generado por una reacción biológica como una celda de biocombustible indirecta, con los casos de mediadores reversibles de disparo de electrón y de transferencia directa de electrones entre el componente biológico y el electrodo como una celda de biocombustible directa. Sin embargo, Palmore y Whitesides (1994) definen a las celdas de biocombustible indirectas como cualquiera que

incluya un componente de difusión. Por lo tanto, de acuerdo con su definición, un sistema que implique la difusión de mediadores reversibles es indirecta, pero una que incluya la participación de mediadores no difusos es directa. Higgins y Hill (1985) definen tres categorías:

1. Tipo de producto. Organismos o enzimas que convierten componentes electroquímicamente inactivos a componentes electroquímicamente activos
2. Tipo regenerativo. Organismos o enzimas que regeneran compuestos redox que a su vez llevan a cabo la reacción electroquímica
3. Tipo depolarizador. Organismos o enzimas que actúan como catalizadores de reacciones electroquímicas en el electrodo, o ellos mismos se difunden en el electrodo y transfieren electrones directamente

Las celdas enzimáticas se dividen en: Transferencia de electrones mediada (TEM) y transferencia directa de electrones (TDE), con TDE cubriendo sólo los sistemas en donde los túneles de electrones se conectan directamente con el sitio activo fijo en la enzima y el electrodo, y TEM que abarca todas las formas de mediación regenerativa, ya sea difusa o no difusa (Calabrese Barton y col., 2004).