

Tesista: Ing. Mariano Prudente

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: Electrodo bio-híbrido crioestructurado para la generación de corriente eléctrica a partir de orina

Director de tesis: Dr. Hernán E. Romeo

Co-director: Dr. Diego A. Massazza

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 5 de julio de 2023

Jurados:

Dra. Paula Angelomé (UNSAM-CONICET)

Dr. Omar Azzaroni (UNLP-CONICET)

Dr. Sebastián Bonanni (CDS, INTEMA/UNMDP-CONICET)

Resumen

El presente trabajo de Tesis se centra en el desarrollo y caracterización de electrodos cerámicos porosos de óxidos de titanio sub-estequiométricos (Ti_4O_7) con estructura laminada, para su uso como plataformas para el crecimiento de bacterias electro-activas capaces de degradar orina humana y generar corriente eléctrica en sistemas bio-electroquímicos.

El descubrimiento de bacterias - denominadas electro-activas - capaces de oxidar materia orgánica y transferir electrones a superficies conductoras ha dado lugar en los últimos años al desarrollo de dispositivos bio-electroquímicos conocidos como celdas de combustible microbianas (MFCs). Estas celdas, constituidas en su configuración habitual por un compartimiento anódico y uno catódico, funcionan como una 'pila biológica'. La cámara anódica emplea bacterias electro-activas para oxidar la materia orgánica que se utiliza como combustible de la celda, en conjunto con electrodos (ánodos) capaces de colectar los electrones provenientes de la oxidación. La conexión de este compartimiento anódico con uno catódico (en donde ocurre, por ejemplo, la reducción de oxígeno) permite generar corriente eléctrica útil. En los últimos años ha surgido una idea disruptiva basada en el funcionamiento de las MFCs, pero poniendo el foco de atención en una nueva fuente de materia orgánica: la orina humana. El uso de MFCs alimentadas con orina constituye al día de hoy una de las únicas pruebas en campo de esta tecnología; sin embargo, estas celdas aún muestran un desempeño lejano al óptimo. Uno de los principales factores que afectan la eficiencia de generación de corriente en estos sistemas bio-electroquímicos está asociado a limitaciones metabólicas de las bacterias electro-activas que crecen sobre la superficie del ánodo. La formación de agregados bacterianos (denominados *biofilms*) de cientos de micrones de espesor sobre la superficie anódica conduce a una caída de potencial interna debida a la resistencia eléctrica intrínseca del propio *biofilm*, lo que provoca la disminución de la corriente producida por la comunidad bacteriana en su conjunto. A partir de esta limitante se ha hecho evidente que, para mejorar el desempeño de los ánodos microbianos que se utilizan en las MFCs, es necesario que la mayor cantidad de bacterias esté en contacto directo con la superficie del electrodo.

En este escenario se ha demostrado que la utilización de ánodos porosos aumenta considerablemente la corriente producida por el sistema al aumentar el área disponible para el crecimiento bacteriano. Sin embargo, no solo el aumento de la superficie es fundamental para alcanzar un óptimo desempeño, sino también el desarrollo de poros con un tamaño, geometría y tortuosidad adecuados, de manera de garantizar la accesibilidad microbiana al interior del electrodo y de favorecer a su vez los fenómenos de transporte de materia orgánica necesarios para la replicación de los microorganismos.

La originalidad del presente trabajo radica en el uso de un material de electrodo bio-compatible con excelentes propiedades eléctricas (Ti_4O_7) para el desarrollo de electrodos porosos con estructura laminada, capaces de ser colonizados por bacterias electro-activas y de producir corriente eléctrica a partir de orina humana. La búsqueda de una estructura laminar para los electrodos se focalizó en la posibilidad de contar con ánodos que puedan emplearse bajo una modalidad de flujo continuo de orina a través de su estructura porosa, favoreciendo los fenómenos de transporte de nutrientes a lo largo de todo el volumen del electrodo. A su vez, el desarrollo de electrodos laminados - de distancia interlaminar variable y controlable - permitió modular la superficie electroquímicamente activa por unidad de volumen de ánodo y la accesibilidad microbiana al interior del electrodo, buscando un balance adecuado entre colonización bacteriana y superficie específica para alcanzar el óptimo funcionamiento de los electrodos bio-híbridos.

El trabajo se desarrolló de acuerdo con tres ejes: (1) la obtención, a partir de lodos cloacales, de bacterias electro-activas capaces de degradar orina humana y producir corriente eléctrica en sistemas bio-electroquímicos; (2) el diseño y preparación de estructuras porosas eléctricamente conductoras de Ti_4O_7 con morfología laminar; y (3) el estudio de la colonización de los electrodos de Ti_4O_7 con bacterias electro-activas para su uso como ánodos microbianos en la producción de corriente eléctrica a partir de orina.

Los estudios realizados en esta Tesis demostraron que:

- ❖ es posible aislar, a partir de lodos cloacales domésticos, consorcios bacterianos capaces de degradar orina humana y producir corriente eléctrica en celdas bio-electroquímicas.
- ❖ existe un rango de concentraciones de orina en el cual es posible mantener la viabilidad de las bacterias electro-activas, más allá del cual se producen efectos inhibitorios que provocan la pérdida de la actividad microbiana y la caída de la corriente eléctrica producida.
- ❖ es posible variar a voluntad el área electroquímicamente activa y el grado de colonización bacteriana de los electrodos de Ti_4O_7 mediante el control del espaciado interlaminar de los mismos.
- ❖ existe un límite a la máxima densidad de corriente que es posible obtener, la cual depende del espaciado interlaminar y la superficie electroquímicamente activa de los electrodos, así como también de la concentración de orina utilizada.
- ❖ la densidad de corriente máxima obtenida con los electrodos laminados (5.2 kA/m^3) es un orden de magnitud mayor que las reportadas a la fecha para sistemas bio-electroquímicos alimentados con orina humana.

Abstract

This Thesis focuses on the development and characterization of porous electrodes of sub-stoichiometric titanium oxides (Ti_4O_7) with lamellar structures, for their use as platforms for the growth of electro-active bacteria capable of degrading human urine and produce electric current in bio-electrochemical systems.

The discovery of bacteria - known as electro-active bacteria - capable of oxidizing organic matter and transferring electrons to conductive surfaces has led to the development of bio-electrochemical devices called microbial fuel cells (MFCs). These cells - composed in their typical configuration by two compartments, an anode chamber and a cathode chamber - can be considered as 'biological batteries'. The anode chamber makes use of electro-active bacteria for oxidizing the organic matter employed as the fuel, and electrodes (anodes) capable of collecting the electrons coming from the oxidation process. The connection of the anode compartment with a cathode reservoir (where, for instance, oxygen reduction occurs) makes it possible to generate electrical current. In the last years a disruptive idea has emerged in the bio-electrochemical area, focusing on a new source of organic matter for feeding the MFCs: human urine. The use of urine-fed MFCs represents to date one of the only field trials of this technology; however, these cells still show a performance far from being optimal. One of the main factors that affect the current generation efficiency in these bio-electrochemical systems is associated to metabolic limitations of the electro-active bacteria growing on the anode surface. The formation of bacterial aggregates on the anode surface (called biofilms) of hundreds of microns thick leads to an internal potential drop due to the intrinsic electric resistance of the bacterial biofilm, which causes a decrease in the current produced by the bacterial community. Based on this limitation, it has become evident that, in order to improve the performance of the microbial anodes used in MFCs, it is necessary the direct contact of as much as possible electro-active bacteria with the anode surface.

In this scenario, it has been demonstrated that the use of porous anodes considerably increases the current produced, by increasing the area available for bacterial growth. However, not only the increase in surface area is essential to achieve optimal performance, but also the development of pores with an adequate size, geometry and tortuosity, in order to guarantee microbial penetration into the electrode structure while promoting at the same time the transport of the organic matter necessary for bacterial replication.

The highlight of the present Thesis lies on the use of a biocompatible electrode material with excellent electrical properties (Ti_4O_7) for the development of porous electrodes with lamellar structure, capable of both being colonized by electro-active bacteria and producing electric current from human urine. The pursuit of a lamellar electrode structure focused on the possibility of counting on anodes that can be used under a continuous flow of urine through its porous structure, promoting the nutrient transport throughout the entire electrode volume. In turn, the development of lamellar electrodes - with a variable and tunable interlaminar distance - made it possible to modulate both the electrochemically active surface area per anode unit volume and the microbial accessibility deep down to the electrode structure, seeking for an adequate balance between bacterial colonization and specific surface area to achieve the optimal electrode performance.

The work was developed according to three research lines: (1) obtaining, from a sewage sludge, electro-active bacteria capable of degrading human urine and producing electric current in bio-electrochemical systems; (2) designing and characterizing electrically conductive Ti_4O_7 porous structures with lamellar morphology; and (3) colonizing the Ti_4O_7 electrodes with electro-active bacteria for their use as microbial anodes in the production of electric current from human urine.

The studies carried out in this Thesis demonstrated that:

- ❖ it is possible to isolate, from a domestic sewage sludge, bacterial consortia capable of producing electric current from human urine in bio-electrochemical cells.
- ❖ there is a range of urine concentrations in which is possible to maintain the viability of the electro-active bacteria, beyond which inhibitory effects occur causing the loss of the microbial activity and the concomitant drop of the electric current produced.
- ❖ it is possible to modify both the electrochemically active surface area and bacterial colonization of the Ti_4O_7 electrodes by tuning the interlaminar distance.
- ❖ there is a limit to the maximum current density that can be obtained, which depends on both the interlaminar distance and the electrochemically active surface area of the electrodes, as well as on the urine concentration used.
- ❖ the maximum current density obtained from the laminar electrodes (5.2 kA/m^3) is an order of magnitude higher than those reported to date for bio-electrochemical systems fed with human urine.