

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 178**

51 Int. Cl.:

C25B 15/02 (2006.01)

C25B 1/02 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2015 PCT/FR2015/052585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16051064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2015 E 15787256 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3201374**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de regulación de la actividad de un sistema bioelectroquímico que comprende al mismo tiempo un bioánodo y un biocátodo**

30 Prioridad:

30.09.2014 FR 1459281

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.07.2020

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE POUR
L'AGRICULTURE, L'ALIMENTATION ET
L'ENVIRONNEMENT (100.0%)
147 rue de l'Université
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BOUCHEZ, THÉODORE;
BRIDIER, ARNAUD y
LE QUÉMÉNER, ELIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 772 178 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo de regulación de la actividad de un sistema bioelectroquímico que comprende al mismo tiempo un bioánodo y un biocátodo

La presente invención se refiere al campo electroquímico, y más particularmente a los procedimientos electroquímicos que utilizan unos dispositivos bioelectroquímicos, es decir unos dispositivos electroquímicos de los cuales uno al menos de los electrodos está en contacto con microorganismos.

Los dispositivos bioelectroquímicos son recientes. El estudio de los ánodos biológicos en el marco de las biopilas se inició durante los años 2000 en unos dispositivos experimentales para los cuales el cátodo era lo más frecuentemente abiótico. A veces, se utilizaron no obstante unos cátodos de aire que podían eventualmente ser biológicos.

Los dispositivos bioelectroquímicos son objeto de una atención incrementada estos últimos años con vistas a estudiar el aprovechamiento y la bioconversión de la materia orgánica procedente en particular de desechos orgánicos en unos electrolizadores microbianos. Estos dispositivos bioelectroquímicos necesitan el acoplamiento de un ánodo biológico (también denominado bioánodo) a un cátodo biológico (también denominado biocátodo) y requieren una buena coordinación cinética de las actividades biológicas en el ánodo y en el cátodo. Frecuentemente, estas actividades no están bien sincronizadas. Así, la actividad de uno de los bioelectrodos predomina en general y puede provocar, en el circuito, unos potenciales o unas corrientes nefastas para el buen funcionamiento del otro bioelectrodo.

Hasta ahora el estudio de los biocátodos para la electrosíntesis no se ha realizado casi nunca en un sistema que comprende también un bioánodo. Sin embargo, para las futuras aplicaciones industriales de bio-refinado de los desechos, es necesaria la utilización conjunta de un bioánodo y de un biocátodo.

Un primer objetivo de la invención es por lo tanto paliar a los inconvenientes de los procedimientos existentes, proponiendo regular las variaciones de actividades respectivas de los bioelectrodos, es decir la coordinación de las actividades microbianas al mismo tiempo en el bioánodo y en el biocátodo de un dispositivo electroquímico cuyos compartimentos anódico y catódico contienen unos microorganismos.

Con este fin, la presente invención propone un procedimiento de regulación de la actividad de un dispositivo electroquímico que comprende un ánodo y un cátodo sumergidos en un electrolito colocado respectivamente en un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por al menos una membrana o unidos uno al otro por un puente salino, comprendiendo el dispositivo eventualmente un electrodo de referencia, siendo una diferencia de potencial aplicada entre el ánodo y el cátodo, o entre el ánodo y el electrodo de referencia, caracterizado por que el electrolito del compartimento anódico, así como el electrolito del compartimento catódico, contienen unos microorganismos en suspensión o en forma de biopelícula(s), siendo los electrodos denominados respectivamente bioánodo y biocátodo, y por que el funcionamiento del dispositivo está regido por una doble regulación:

- una primera regulación, denominada regulación prioritaria, de la diferencia de potencial entre el bioánodo y el biocátodo, o entre el bioánodo y el electrodo de referencia, entre un valor límite mínimo que permite el desarrollo de una biopelícula electroactiva en el bioánodo y un valor límite máximo inferior al potencial de oxidación de dicha biopelícula, y
- una segunda regulación, denominada regulación secundaria, cuando se coloca la primera regulación, optimizando el rendimiento farádico del biocátodo.

Clásicamente, en los experimentos de electrosíntesis microbiana, teniendo lugar las reacciones de reducción sobre los biocátodos, los dispositivos electroquímicos de la técnica anterior se basan en una simple regulación de la corriente o del potencial en el cátodo. Cuando se está en presencia de un bioánodo, este tipo de regulación puede provocar un aumento o del potencial en los intervalos compatibles con la actividad del ánodo). El procedimiento según la invención tiene en cuenta por lo tanto en primer lugar la evolución de la actividad biológica en el ánodo, por la regulación prioritaria del potencial en el bioánodo (ley prioritaria).

Ahora bien, de manera sorprendente e inesperada, los inventores han constatado que es preferible utilizar, al principio, una estrategia de regulación del potencial en el ánodo. Una vez que la actividad microbiana de oxidación en el ánodo permite alcanzar un nivel de corriente en el circuito juzgado suficiente, resulta necesario regular la densidad de corriente y/o el potencial en el biocátodo para permitir una actividad biológica adecuada en el cátodo (regulación de la corriente o del potencial en los intervalos compatibles con la actividad del ánodo). El procedimiento según la invención tiene en cuenta por lo tanto en primer lugar la evolución de la actividad biológica en el ánodo, por la regulación prioritaria del potencial en el bioánodo (ley prioritaria).

En el conjunto del texto, las expresiones eficacia coulombica, rendimiento coulombico, eficacia farádica y rendimiento farádico son equivalentes y tienen el mismo significado en el plano electroquímico.

La densidad de corriente (en A/m²) en el bioánodo o en el biocátodo corresponde a la intensidad por unidad de superficie del electrodo en cuestión.

Por "bioánodo" y "biocátodo" se entiende en la presente memoria, unos electrodos sumergidos en un electrolito en contacto con microorganismos y con un electrolito. Estos microorganismos pueden organizarse en biopelículas directamente en contacto con los electrodos, con las paredes del reactor y/o estar en suspensión en el electrolito. En el conjunto del texto, se utilizarán indiferentemente los términos de ánodo o de bioánodo, y de cátodo o de biocátodo.

De manera ventajosa, manteniendo al mismo tiempo la regulación del potencial en el bioánodo, la optimización de la actividad del biocátodo con vistas a la producción de especies químicas particulares está sometida a unos parámetros fisicoquímicos medidos a nivel del compartimento catódico, tales como la concentración de una o varias especies químicas en el electrolito o en el medio gaseoso que rodea el biocátodo, o al caudal de producción de gas en biocátodo.

La especie química medida a nivel del compartimento catódico es, por ejemplo, el dihidrógeno (que resulta de un fenómeno abiótico de electrolisis del agua y que significa que la intensidad debe ser reducida para mejorar el funcionamiento del biocátodo) o el metano (que firma el desarrollo de una electro-metanogénesis en el biocátodo).

Según un modo de realización ventajoso de la invención, manteniendo al mismo tiempo la primera regulación de diferencia de potencial que gestiona la actividad biológica a nivel del bioánodo, la segunda regulación rige la optimización de la densidad de corriente en el biocátodo con vistas a la producción de especies químicas particulares a nivel del biocátodo.

Esta optimización de densidad de corriente en el biocátodo se puede realizar:

- según una primera variante: a través de un dispositivo electrónico que permite fijar directamente la intensidad en el biocátodo, y/o a través de un generador de tensión o de un potencióstato, que permite hacer variar, preferentemente con una precisión de algunos milivoltios, el potencial del bioánodo, del biocátodo y/o la diferencia de potencial entre bioánodo y biocátodo, o
- según una segunda variante: mediante unas variaciones de la relación entre la superficie activa del bioánodo y la superficie activa del biocátodo.

En esta segunda variante, las variaciones de la relación entre la superficie activa del bioánodo y la superficie activa del biocátodo se pueden realizar:

- bien mediante unas variaciones de la superficie sumergida del bioánodo y/o del biocátodo, pudiendo estas variaciones de la superficie sumergida del bioánodo y/o del biocátodo ser obtenidas mediante unas variaciones del nivel del electrolito en el compartimento anódico y/o en el compartimento catódico, o también obtenidas mediante unos desplazamientos del bioánodo y/o del biocátodo en el electrolito;
- o bien mediante la modificación del número de bioánodos en el compartimento anódico y/o la modificación del número de biocátodos en el compartimento catódico: es decir la introducción de uno o varios nuevos bioánodos (respectivamente biocátodos) en el compartimento anódico (respectivamente catódico), o la retirada de uno o varios bioánodos y/o biocátodos, para el caso en el que este(os) compartimento(s) comprenda(n) ya varios.

En el caso en el que los compartimentos anódico y catódico comprendan varios electrodos (respectivamente bioánodos o biocátodos), estos electrodos están evidentemente conectados todos al mismo circuito eléctrico del dispositivo electroquímico.

Según otro modo de realización, la actividad del biocátodo puede ser regulada mediante unos parámetros fisicoquímicos a nivel del compartimento anódico. Más particularmente, manteniendo al mismo tiempo la regulación del potencial en el bioánodo, la optimización de la actividad del biocátodo con vistas a la producción de especies químicas particulares se realiza entonces mediante la regulación de parámetros químicos a nivel del compartimento anódico, tales como la concentración de una o varias especies químicas en el electrolito o en el medio gaseoso que rodea el bioánodo.

Esta especie química es ventajosamente una molécula no fermentable, tal como un ácido orgánico o su sal, seleccionado preferentemente de entre el acetato, el lactato o el propionato.

A título de ejemplo de regulación prioritaria, cuando el bioánodo, tal como un electrodo de carbono, está sumergido en un electrolito acuoso a pH de aproximadamente 7, el valor máximo de la diferencia de potencial entre el bioánodo y un electrodo normal de hidrógeno, denominado electrodo de referencia, es tal que el potencial del bioánodo es inferior o igual a 1 V con respecto a dicho electrodo de referencia, preferentemente inferior a 0,5 V con respecto a dicho electrodo de referencia, de manera que se evite la electrolisis del agua.

La presente invención se refiere asimismo al dispositivo electroquímico para la realización del procedimiento descrito anteriormente, que permite la adaptación de las corrientes y/o potenciales en el cátodo en función de la evolución de la actividad biológica en el ánodo.

Más particularmente, el dispositivo electroquímico según la invención comprende:

- un ánodo y un cátodo sumergidos en un electrolito colocado respectivamente en un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por al menos una membrana o unidos uno al otro por un puente salino, conteniendo el electrolito del compartimento anódico unos microorganismos, así como el electrolito del compartimento catódico, siendo los electrodos denominados respectivamente bioánodo y biocátodo,
- eventualmente un electrodo de referencia,
- unos medios que permiten aplicar una diferencia de potencial entre el bioánodo y el biocátodo, o entre el bioánodo y el electrodo de referencia, y unos medios de regulación de esta diferencia de potencial,

caracterizado por que comprende unos medios que permiten optimizar el rendimiento farádico del biocátodo, estando la optimización sujeta a unos parámetros fisicoquímicos medidos a nivel del compartimento catódico y/o a nivel del compartimento anódico.

La membrana puede ser una membrana intercambiadora de iones: intercambiadora de cationes, intercambiadora de aniones, intercambiadora de protones, o como variante, ser una membrana de ósmosis.

Según la invención, este dispositivo electroquímico comprende asimismo unos sensores o sondas dispuestos en el electrolito y/o en el medio gaseoso que rodea respectivamente el bioánodo o el biocátodo, midiendo dichos sensores o sondas unos parámetros fisicoquímicos a nivel del compartimento anódico y/o del compartimento catódico, tales como la concentración de una o varias especies químicas.

El dispositivo electroquímico según la invención puede comprender asimismo unos medios que permiten hacer variar el nivel del electrolito en al menos uno de los compartimentos (por ejemplo, mediante una bomba conectada a una entrada y una salida del compartimento correspondiente) y/o que permite el desplazamiento del bioánodo y/o del biocátodo en el electrolito.

La invención se entenderá bien con la lectura de la descripción siguiente de ejemplos de realización, en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es un esquema en sección de un modo de realización de un dispositivo electroquímico según la invención;

La figura 2 es un esquema en sección de otro modo de realización de un dispositivo electroquímico según la invención;

La figura 3 muestra las curvas de densidad de corriente (figura 3A) y de potencial (figura 3B) del ejemplo 1;

La figura 4 esquematiza, para el ejemplo 1, el balance de los electrones a nivel del biocátodo del ejemplo 1 con las cantidades acumuladas de ácidos grasos volátiles (AGV), de metano (CH_4) o de dihidrógeno (H_2) (figura 4A) y los ácidos grasos volátiles medidos a nivel del compartimento catódico;

La figura 5 muestra la intensidad en el dispositivo electroquímico según el ejemplo 2 en función del tiempo;

La figura 6 muestra la intensidad en el dispositivo electroquímico según el ejemplo 3 en función del tiempo, y los desplazamientos del bioánodo en el electrolito;

La figura 7 muestra la intensidad en dos dispositivos electroquímicos según el ejemplo 4 en función del tiempo;

La figura 8 muestra el potencial en dos dispositivos electroquímicos según el ejemplo 4 en función del tiempo;

La figura 9 es un esquema general de un dispositivo electroquímico según la invención que comprende diferentes sensores fisicoquímicos;

La figura 10 muestra unas curvas de variación de intensidad a lo largo del tiempo en tres dispositivos según la invención que funcionan a unas diferencias de potencial variadas entre el ánodo y el cátodo;

La figura 11 es un esquema general de una variante de dispositivo electroquímico según la invención que comprende una alimentación en continuo del electrolito en el compartimento anódico;

La figura 12 muestra la correlación entre la intensidad de la corriente en el circuito del dispositivo de la figura 11 y la carga diaria en DCO (demanda química en oxígeno) en la alimentación con electrolito del compartimento anódico.

Ejemplos

Ejemplo 1

El dispositivo electroquímico 1, presentado en la figura 1, es un electrolizador de doble compartimento que comprende un bioánodo 3 y un biocátodo 6. Los dos compartimentos anódico 8 y catódico 9 están constituidos por recipientes de vidrio de 1,5 l de volumen total separados por una membrana 4 intercambiadora de cationes (MEC, Fumasep® FKE, Alemania). El electrolito 10A, 10C utilizado corresponde al medio Biochemical Methane Potential (BMP) (según la norma NF EN ISO 11734) tamponado con 8 g/l de carbonatos. El sustrato utilizado es el ácido acético a 600 mg/l. El material de base del bioánodo es un trozo de 4 cm*4 cm de tejido de carbono (Paxitech®, Francia) conectado al circuito eléctrico por un cable de platino 2. El material del biocátodo es una placa de acero inoxidable (Outokumpu®, 254 SMO) de 4 cm*4 cm conectada al circuito eléctrico por una varilla de acero 5.

El bioánodo ha sido "precultivado" en ácido acético en unos lodos biológicos, lo cual ha permitido obtener en su superficie una biopelícula que contiene unas bacterias electroactivas sobre el tejido de carbono. El compartimento catódico 9 puede recibir o no la inoculación de un cultivo de bacterias acetógenas preparado a partir de un consorcio microbiano de tratamiento anaeróbico de desechos (biocátodo).

El ánodo 3 está, en un primer momento, polarizado a +0,158 V con respecto a un electrodo de referencia 7 con calomel saturado (anotado SCE por Saturated Calomel Electrode) mediante un potenciostato (BioLogic®, Francia, VMP3, programa EC-Lab) (ley prioritaria). Cuando la densidad de corriente alcanza 5 A/m², el potenciostato está programado para limitar la densidad de corriente a este valor. Esto permite regular la actividad del cátodo (ley secundaria). Finalmente, si el potencial en el ánodo supera +0,2V frente a SCE, el potenciostato se regula entonces para volver a bascular a control potencial y mantenerlo a este valor para preservar la actividad biológica del bioánodo (ley prioritaria). Esta regulación está ilustrada por la figura 3 en los 16 primeros días del experimento.

La figura 3 muestra las curvas de la densidad de corriente (figura 3A) y del potencial del bioánodo medido con respecto al electrodo de referencia 7 con calomel saturado (figura 3B) durante los 16 primeros días del experimento. Al principio del experimento, la corriente aumenta rápidamente con el desarrollo de la biopelícula electroactiva en el ánodo. La corriente es regulada a continuación a 5 A/m² para optimizar el rendimiento de producción de ácidos grasos volátiles (AGV) en el cátodo (ley secundaria). En la última fase, la corriente decrece con el agotamiento del sustrato mientras que la ley prioritaria impone de nuevo el potencial en el ánodo 3.

Durante todo el experimento se extraen unas muestras en las que se miden las concentraciones en ácidos grasos volátiles y en lactato por cromatografía iónica (DIONEX DX 120, columna IONPAC® ICE-AS1 (9x250 mm)). Los eluyentes utilizados son el ácido heptafluorobutírico (0,4 mmol/l) y el hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, 5 mmol/l). Las concentraciones en formiato, acetato, lactato, propionato, butirato y valerato son así medidas en un intervalo que va de 10 mg/l a 500 mg/l. Las composiciones de los gases gaseosos de los compartimentos anódicos y catódicos son medidas por cromatografía en fase gaseosa (Varian CP 4900). Las tres columnas del instrumento permiten medir las proporciones de los gases siguientes: O₂, N₂, CH₄, CO₂, H₂, H₂S y NO₂.

El experimento ha sido llevado a cabo durante 30 días, con dos inyecciones de sustrato en el compartimento anódico 8 (600 mg/l de ácido acético) en los días 0 y 15. Se lanzaron en paralelo tres pilotos en las mismas condiciones con inoculación en el cátodo (biocátodo) y se lanzaron sin inoculación otros tres pilotos controles en el cátodo. Los comportamientos de los tres pilotos con inoculación resultaron muy similares a lo largo del experimento, se detuvo uno de ellos el día 15 para permitir la observación de los electrodos por microscopía. El balance de la producción del biocátodo de uno de estos pilotos se presenta en la figura 4 (partes A y B).

La figura 4A muestra el balance de los electrones para un biocátodo 6 con inoculación. La curva superior indica la cantidad de electrones que llegan al biocátodo. Las cantidades acumuladas de ácidos grasos volátiles (AGV), de metano (CH₄) y de hidrógeno (H₂), medidas en equivalentes electrones, están indicadas por las superficies rayadas. La figura 4B muestra el detalle de las concentraciones en ácidos grasos volátiles medidas en el compartimento catódico 9. El formiato y el acetato son los principales ácidos producidos. Las concentraciones medidas para los otros ácidos (lactato, propionato, butirato y valerato) son nulas y no están representadas por lo tanto en esta figura.

Durante la primera fase del experimento (días 1 a 15), el hidrógeno (H₂) y el metano (CH₄) son producidos principalmente a nivel de los compartimentos catódicos que han recibido una inoculación mientras que los pilotos sin inoculación en el compartimento catódico producen únicamente hidrógeno. El rendimiento farádico en el biocátodo es entonces del 60% con 53% de los electrones utilizados para producir metano (figura 4A).

El día 15, se realiza la segunda inyección de sustrato en el compartimento anódico 8 y se inyectan 10 mmol/l de 2-bromo-etano sulfonato (BES) en el compartimento catódico 9 para inhibir la metanogénesis. Durante la segunda fase, se producen principalmente los ácidos grasos volátiles tales como el formiato y el acetato, así como bajas cantidades de hidrógeno y de metano. El rendimiento farádico en el cátodo alcanza entonces 80%. Se utilizaron 29% de los electrones para producir el acetato. La tasa máxima de producción de acetato registrada durante esta fase es

de 11 g de acetato/m²/día. Por otro lado, se utilizan 18%, 19% y 13% de los electrones para la producción de formiato, de hidrógeno y de metano respectivamente (figura 4). Unas trazas de caprilato fueron detectadas asimismo por unos análisis de cromatografía en fase gaseosa acoplada con un espectrómetro de masas.

5 El rendimiento farádico en el ánodo durante el experimento es del 85% de media.

Las observaciones de los bioánodos y biocátodos en microscopía confocal láser de barrido a los 15 días y a los 30 días revelan una importante colonización microbiana de los dos bioelectrodos.

10 Ejemplo 2

Optimización de la intensidad en el biocátodo por la regulación de la diferencia de potencial.

15 En este ejemplo de realización, el reactor bioelectroquímico es un electrolizador de doble compartimiento como el presentado en la figura 1 y que funciona bajo las mismas condiciones experimentales que el ejemplo 1. El modo de realización del procedimiento de la presente invención consiste en este caso en modular la diferencia de potencial entre el ánodo 3 y el cátodo 6 gracias a la utilización de un potenciostato con el fin de controlar la intensidad en el biocátodo. La figura 5 presenta un ejemplo de intensidad suministrada al reactor bioelectroquímico a lo largo del tiempo. Los dos diferentes niveles de intensidad observados (días 0-1 y 3-6 por un lado, días 1-3 por otro lado) corresponden a dos diferencias de potencial impuestas entre el bioánodo y el biocátodo. La diferencia de potencial impuesta fue o bien de 0,9 V (días 0-1 y 3-6), o bien de 1,4 V (1-3).

25 Más particularmente, en la primera fase del experimento, la diferencia de potencial está establecida a 0,9 V entre el bioánodo y el biocátodo. Después de aproximadamente un día de experimento, la diferencia de potencial es aumentada a 1,4 V entre los dos electrodos. La curva de intensidad en función del tiempo obtenida confirma un aumento de la intensidad debida a esta variación de la diferencia de potencial, pasando de aproximadamente 5-6 mA a 15 mA. Después de 4 días, la diferencia de potencial está restablecida a 0,9 V y está correlacionada con un retorno de la intensidad a un valor muy próximo a su valor inicial (aproximadamente 5 mA). El control de la diferencia de potencial entre bioánodo y biocátodo permite regular por lo tanto la intensidad de la corriente dentro del reactor bioelectroquímico y por consiguiente la actividad del biocátodo.

30 Ejemplo 3

Optimización de la intensidad en el biocátodo por desplazamiento del bioánodo en el electrolito.

35 En este ejemplo de realización, el reactor bioelectroquímico es un electrolizador de doble compartimiento como el presentado en la figura 1 y que funciona bajo las mismas condiciones experimentales que el ejemplo 1. La invención consiste en este caso en modular la superficie de bioánodo sumergida en el electrolito con el fin de hacer variar la intensidad en el biocátodo. La figura 6 presenta un ejemplo de intensidad suministrada al reactor bioelectroquímico a lo largo del tiempo. Los desplazamientos del bioánodo en el compartimiento están indicados por las flechas. Al principio, el bioánodo 3 está completamente sumergido en el electrolito 10A. Las flechas hacia arriba indican que la mitad del electrodo pasa a la posición sumergida, las flechas hacia abajo indican que el electrodo está sumergido de nuevo en su totalidad. Se constata que las variaciones bruscas de intensidad corresponden bien a unas variaciones de la superficie sumergida del bioánodo.

45 En efecto, en este ejemplo de realización, la superficie sumergida del bioánodo es modificada varias veces durante el experimento. Después de un poco más de 1 día, se saca del electrolito la mitad del bioánodo 3 reduciendo la superficie sumergida a la mitad. Se observa paralelamente a ello una bajada de la intensidad de 8 mA a 5 mA aproximadamente. Al segundo día, el bioánodo se vuelve a sumergir totalmente en el electrolito y se observa entonces una subida brutal de la intensidad. El experimento es repetido así 3 veces y permite observar en cada variación de la superficie sumergida del bioánodo una variación correlacionada de la intensidad en el biocátodo. El control de la superficie sumergida del bioánodo permite por lo tanto regular la intensidad del reactor bioelectroquímico y por lo tanto la actividad del biocátodo.

55 Ejemplo 4

Regulación de la intensidad en el biocátodo en función de la concentración en DCO (Demanda Química en Oxígeno) en el ánodo.

60 En este ejemplo de realización, el reactor bioelectroquímico es un electrolizador de doble compartimiento como el presentado en detalle en la figura 1 y que funciona bajo las mismas condiciones experimentales que el ejemplo 1 con la excepción de la naturaleza del sustrato aportado al ánodo. En efecto, en esta realización, los compartimientos anódicos de dos reactores son alimentados con biodesechos, un sustrato complejo de 63 g/l de DCO total, cuya composición en ácidos grasos volátiles y en ácido láctico está presentada en la tabla 1 siguiente.

65

Tabla 1

	Conc. (g/l)
Ácido láctico	10,52
Ácido fórmico	0,00
Ácido acético	0,38
Ácido propiónico	1,28
Ácido butírico	5,32
Ácido valérico	0,00

5 La figura 7 presenta las curvas de intensidad obtenidas en función del tiempo. La curva en línea de puntos corresponde al reactor cuyo compartimiento anódico 8 ha recibido 1 ml de sustrato los días 0, 4, 5, 7, 8 y 11. La curva de línea continua corresponde al reactor cuyo compartimiento anódico 8 ha recibido 3 ml de sustrato los días 0, 4, 5, 7, 8 y 11.

10 El reactor menos alimentado ha recibido 31,5 mg/d/l de DCO de media y el segundo 94,5 mg/d/l de DCO de media. Esta diferencia de concentración en sustrato ha permitido obtener una intensidad diferente para cada reactor ya que la intensidad media obtenida para el reactor alimentado con 1 ml de sustrato fue de 1,1 mA, mientras que la intensidad media obtenida para el reactor alimentado con 3 ml de sustrato fue de 4,3 mA (figura 7). La regulación de la concentración en sustrato en el bioánodo permite por lo tanto regular la intensidad del reactor bioelectroquímico y por
15 consiguiente regular la actividad del biocátodo como se ilustra mediante los potenciales medidos en los biocátodos: véase la figura 8 que muestra los potenciales de los biocátodos de los dos reactores bioelectroquímicos a lo largo del tiempo. Estos potenciales son medidos con respecto a unos electrodos de referencia con calomel saturado (SCE). La curva en línea de puntos corresponde al reactor que ha sido alimentado con 1 ml de sustrato los días 0, 4, 5, 7, 8 y 11. La curva de línea continua corresponde al reactor que ha sido alimentado con 3 ml de sustrato los días 0, 4, 5, 7,
20 8 y 11.

Ejemplo 5

Optimización de la actividad del biocátodo por regulación de parámetros químicos.

25 Este ejemplo utiliza un dispositivo electroquímico que comprende unos sensores fisicoquímicos. Este dispositivo electroquímico 11 esquematizado en la figura 9 comprende un ánodo 3 y un cátodo 6 unidos a un dispositivo electrónico 17 que comprende un potencióstato. Una membrana 14, por ejemplo, intercambiadora de cationes, separa el compartimiento anódico 8 del compartimiento catódico 9 que contiene el electrolito 10A, 10C.

30 Diferentes sensores o sondas pueden ser integrados a los dos compartimientos con el fin de seguir la evolución de los parámetros fisicoquímicos del sistema: por ejemplo, un sensor de gas 13 dispuesto en el cielo gaseoso 12 del compartimiento anódico y una sonda 18 que se sumerge en el electrolito 10A líquido del compartimiento anódico 8. Asimismo, un sensor 16 de gas está unido al cielo gaseoso 15 del compartimiento catódico y una sonda 19 se sumerge en el electrolito 10C del compartimiento catódico 9.
35

Manteniendo la regulación del potencial en el bioánodo, la optimización de la actividad del biocátodo se realiza por la regulación de parámetros químicos a nivel del compartimiento anódico 8, tales como la concentración de una o varias especies químicas en el electrolito 10A o en el cielo gaseoso 12 que rodea el bioánodo, el pH, etc. La presencia de
40 diferentes sensores/sondas integrados en los dos compartimientos permite seguir en directo la evolución de los parámetros fisicoquímicos del sistema. Según el valor de estos parámetros, el dispositivo electrónico 17 puede optimizar a continuación el funcionamiento del biocátodo jugando sobre la intensidad del sistema, el potencial eléctrico, etc.

Ejemplo 6

La figura 2 esquematiza otro modo de realización de un dispositivo electroquímico según la invención.

50 En este ejemplo de realización, el dispositivo electroquímico 21 es un electrolizador de doble compartimiento que comprende un bioánodo 22 y un biocátodo 35 formados por gránulos de grafito 20 conectados al circuito eléctrico exterior por unas varillas de grafito. Los compartimientos anódico 28 y catódico 39 están separados por una membrana 24 intercambiadora de cationes (MEC). El compartimiento anódico 28 comprende una entrada 23 y una salida 25 de electrolito 10A, por ejemplo, unidas a unos medios de bombeo (no representados). Asimismo, el compartimiento catódico 39 comprende una entrada 30 y una salida 31 de electrolito 10C que pueden estar unidas a unos medios de bombeo (no representados) independientes de los medios de bombeo unidos al compartimiento anódico.
55

Este dispositivo permite modular independientemente el nivel 26 de electrolito 10 en el compartimiento anódico y el nivel 36 de electrolito 10C en el compartimiento catódico, por lo tanto, el volumen de electrolito en cada uno de los compartimientos y adaptar así la relación de las superficies activas (es decir sumergidas) de los dos bioelectrodos.

5 En el caso en el que se impone la corriente (I), esta modulación permite hacer variar la diferencia de potencial (E) entre los dos bioelectrodos. Esto permite, en un primer tiempo, en el inicio del sistema, obtener un potencial en el ánodo compatible con el establecimiento de una actividad biológica electroactiva. En un segundo tiempo, esto permite controlar las reacciones de biosíntesis en el cátodo que regulan su potencial.

10 En el caso en el que se impone la diferencia de potencial (E) entre los dos bioelectrodos, este sistema de regulación permite modular la corriente eléctrica (I), lo cual influirá directamente sobre las eficacias carbónicas de producción de las diferentes moléculas, permitiendo optimizar los rendimientos de conversión de los electrones en moléculas de interés.

15 **Ejemplo 7**

Optimización de la intensidad por la regulación de la diferencia de potencial (ΔE) en un electrolizador de doble compartimiento que comprende unos electrodos formados por gránulos de grafito.

20 En este ejemplo de realización, el dispositivo electroquímico 21 es un electrolizador de doble compartimiento tal como el representado en la figura 2 que comprende un bioánodo 22 y un biocátodo 35 formados por gránulos de grafito 20 conectados al circuito eléctrico exterior por unas varillas de grafito. Los compartimientos anódico 28 y catódico 39 están separados por una membrana 24 intercambiadora de cationes (MEC). El compartimiento anódico 28 comprende una entrada 23 y una salida 25 de electrolito 10A, unidas por ejemplo a unos medios de bombeo (no representados).
25 Asimismo, el compartimiento catódico 39 comprende una entrada 30 y una salida 31 de electrolito 10C que pueden estar unidas a unos medios de bombeo (no representados) independientes de los medios de bombeo unidos al compartimiento anódico.

30 El modo de realización del procedimiento de la presente invención consiste en este caso en modular la diferencia de potencial entre el ánodo 22 y el cátodo 35 gracias a la utilización de un potencióstato con el fin de controlar la intensidad. La figura 10 presenta un ejemplo de intensidad suministrada a lo largo del tiempo en tres reactores bioelectroquímicos que funcionan en las mismas condiciones para tres diferencias de potencial aplicadas: 0,5 V (curva en línea de puntos), 1 V (curva en línea de guiones) y 1,5 V (línea continua). En el tiempo $t=0$ día, se añade el sustrato (acetato a una concentración final de 600 mg/l) y la intensidad aumenta para los tres reactores. Las intensidades
35 máximas obtenidas alcanzan respectivamente unos valores de 5, 13 y 20 mA para las diferencias de potencial aplicadas de 0,5, 1 y 1,5 V, que confirman el aumento de la intensidad medida en función del aumento de la diferencia de potencial aplicada entre el bioánodo y el biocátodo granular.

40 El control de la diferencia de potencial entre bioánodo y biocátodo permite por lo tanto regular la intensidad de la corriente dentro del reactor bioelectroquímico de doble compartimiento que comprende unos electrodos formados por gránulos de grafito y por lo tanto la actividad del biocátodo.

Ejemplo 8

45 En este ejemplo de realización, el dispositivo electroquímico, esquematizado en la figura 11, es un electrolizador de doble compartimiento que comprende un bioánodo y un biocátodo y un sistema de alimentación y de trasiego de la fase líquida. Más particularmente, en este ejemplo, el compartimiento anódico comprende una entrada E y una salida S de electrolito, unidas a unos medios de bombeo (no representados) que permiten una alimentación en continuo del electrolito en este compartimiento.

50 Según este modo de realización, el compartimiento anódico de un reactor ha sido alimentado en continuo con biodesechos (a partir de la composición en sustrato presentada en la tabla 1 del ejemplo 4) gracias a una bomba que permite regular el caudal entrante y a un sistema de rebosado que permite conservar un nivel de líquido constante dentro del compartimiento anódico mantenido a un volumen de 1 l.

55 El impacto de diferentes concentraciones de sustrato en la alimentación (carga DCO: demanda química en oxígeno) sobre la intensidad ha sido ensayada para un caudal medio de 82 ml/día en una duración media de 10 días. Los resultados están presentados en la figura 12.

60 La correlación constatada entre la intensidad de la corriente en el circuito y el caudal de DCO alimentado muestra bien que la regulación del caudal de alimentación con sustrato permite regular la intensidad de la corriente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de regulación de la actividad de un dispositivo electroquímico (1) que comprende un ánodo (3) y un cátodo (6) sumergidos en un electrolito colocado respectivamente en un compartimiento anódico (8) y un compartimiento catódico (9) separados por al menos una membrana (4) o unidos uno al otro por un puente salino, comprendiendo el dispositivo eventualmente un electrodo de referencia (7), siendo una diferencia de potencial aplicada entre el ánodo y el cátodo, o entre el ánodo y el electrodo de referencia,
 - caracterizado por que el electrolito (10A) del compartimiento anódico, así como el electrolito (10C) del compartimiento catódico, contienen unos microorganismos en suspensión o en forma de biopelícula(s), siendo los electrodos denominados respectivamente bioánodo y biocátodo, y por que el funcionamiento del dispositivo se rige por una doble regulación:
 - una primera regulación, denominada regulación prioritaria, de la diferencia de potencial entre el bioánodo y el biocátodo, o entre el bioánodo y el electrodo de referencia, entre un valor límite mínimo que permite el desarrollo de una biopelícula electroactiva en el bioánodo y un valor límite máximo inferior al potencial de oxidación de dicha biopelícula, y
 - una segunda regulación, denominada regulación secundaria, cuando se realiza la primera regulación, que optimiza el rendimiento farádico del biocátodo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, manteniendo al mismo tiempo la regulación del potencial en el bioánodo, la optimización de la actividad del biocátodo con vistas a la producción de especies químicas particulares está sujeta a unos parámetros fisicoquímicos medidos a nivel del compartimiento catódico (9), tales como la concentración de una o varias especies químicas en el electrolito o en el cielo gaseoso que rodea el biocátodo, o al caudal de producción de gas en el biocátodo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que, manteniendo al mismo tiempo la primera regulación de diferencia de potencial que gestiona la actividad biológica a nivel del bioánodo, la segunda regulación rige la optimización de la densidad de corriente en el biocátodo con vistas a la producción de especies químicas particulares a nivel del biocátodo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la optimización de la densidad de corriente en el biocátodo se realiza mediante un dispositivo electrónico que permite fijar directamente la densidad de corriente en el biocátodo, y/o mediante un generador de tensión o un potencióstato, que permite hacer variar, preferentemente con una precisión de algunos milivoltios, el potencial del bioánodo, del biocátodo y/o la diferencia de potencial entre bioánodo y biocátodo.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, caracterizado por que la optimización de la densidad de corriente en el biocátodo se realiza mediante unas variaciones de la relación entre la superficie activa del bioánodo y la superficie activa del biocátodo.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que las variaciones de la relación entre la superficie activa del bioánodo y la superficie activa del biocátodo se realizan mediante unas variaciones de la superficie sumergida del bioánodo y/o del biocátodo.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que las variaciones de la superficie sumergida del bioánodo y/o del biocátodo se obtienen mediante unas variaciones del nivel del electrolito en el compartimiento anódico y/o en el compartimiento catódico.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que las variaciones de la superficie activa del bioánodo y/o del biocátodo se obtienen mediante unos desplazamientos del bioánodo y/o del biocátodo en el electrolito.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que las variaciones de la relación entre la superficie activa del bioánodo y la superficie activa del biocátodo se realizan mediante la modificación del número de bioánodos en el compartimiento anódico y/o la modificación del número de biocátodos en el compartimiento catódico.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, manteniendo al mismo tiempo la regulación del potencial en el bioánodo, la optimización de la actividad del biocátodo con vistas a la producción de especies químicas particulares se realiza mediante la regulación de parámetros químicos a nivel del compartimiento anódico, tales como la concentración de una o varias especies químicas en el electrolito o en el cielo gaseoso que rodea el bioánodo.
11. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la especie química es el dihidrógeno.

12. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la especie química es el metano.

13. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la especie química es una molécula no fermentable, tal como un ácido orgánico o su sal, seleccionado preferentemente de entre el acetato, el lactato o el propionato.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, cuando el bioánodo, tal como un electrodo de carbono, está sumergido en un electrolito acuoso a pH de aproximadamente 7, el valor máximo de la diferencia de potencial entre el bioánodo y un electrodo normal de hidrógeno, denominado electrodo de referencia, es tal que el potencial del bioánodo es inferior o igual a 1 V con respecto a dicho electrodo de referencia, preferentemente inferior a 0,5 V con respecto a dicho electrodo de referencia, de manera que se evite la electrolisis del agua.

15. Dispositivo electroquímico (1) para la realización del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

- un ánodo (3) y un cátodo (6) sumergidos en un electrolito colocado respectivamente en un compartimiento anódico (8; 28) y un compartimiento catódico (9; 29) separados por al menos una membrana (4; 14; 24) o unidos uno al otro por un puente salino, conteniendo el electrolito (10A) del compartimiento anódico unos microorganismos, así como el electrolito (10C) del compartimiento catódico, siendo los electrodos denominados respectivamente bioánodo y biocátodo,
- eventualmente un electrodo de referencia (7),
- unos medios que permiten aplicar una diferencia de potencial entre el bioánodo y el biocátodo, o entre el bioánodo y el electrodo de referencia,
- estando el bioánodo y el biocátodo unidos a un dispositivo electrónico de regulación de esta diferencia de potencial,

caracterizado por que comprende unos medios que permiten optimizar el rendimiento farádico del biocátodo, comprendiendo los medios unos sensores o sondas dispuestos en el electrolito (10A, 10C) y/o en el medio gaseoso (12, 15) que rodea respectivamente el bioánodo (3) o el biocátodo (6), midiendo dichos sensores o sondas unos parámetros fisicoquímicos a nivel del compartimiento anódico (28) y/o del compartimiento catódico (39), tales como la concentración de una o varias especies químicas.

16. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 15, caracterizado por que los sensores (13, 16) o sondas (18, 19) están unidos al dispositivo electrónico (17).

17. Dispositivo electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, caracterizado por que los compartimientos anódico (28) y catódico (39) están separados por una membrana (24) intercambiadora de cationes, comprendiendo el compartimiento anódico una entrada (23) y una salida (25) de electrolito unidas a unos medios de bombeo de electrolito, comprendiendo el compartimiento catódico una entrada (30) y una salida (31) de electrolito unidas a unos medios de bombeo independientes de los medios de bombeo unidos al compartimiento anódico.

18. Dispositivo electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado por que comprende unos medios de desplazamiento del bioánodo (3) y/o del biocátodo (6) en el electrolito, que permiten hacer variar la superficie sumergida del bioánodo y/o del biocátodo.

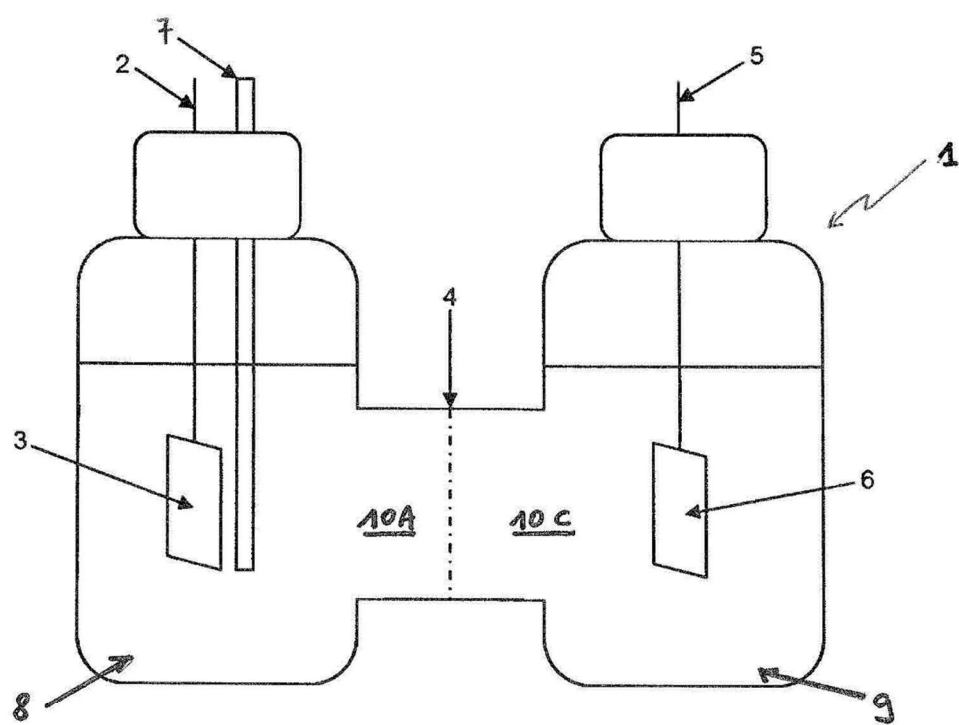


Fig. 1

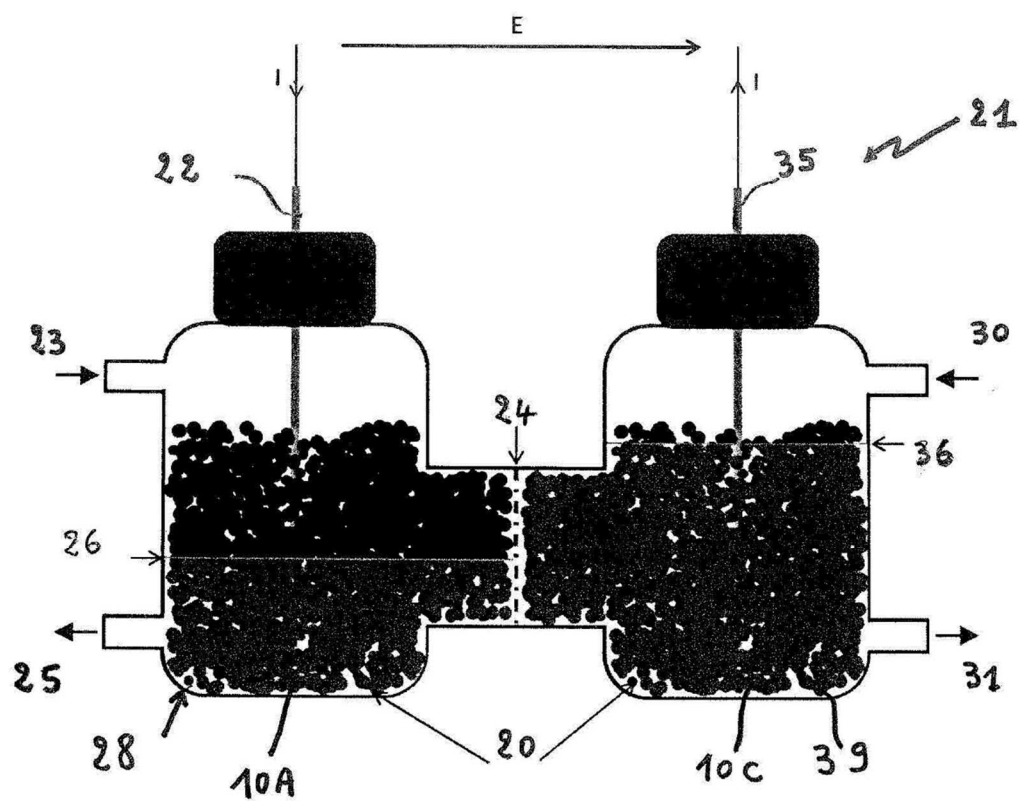


Fig. 2

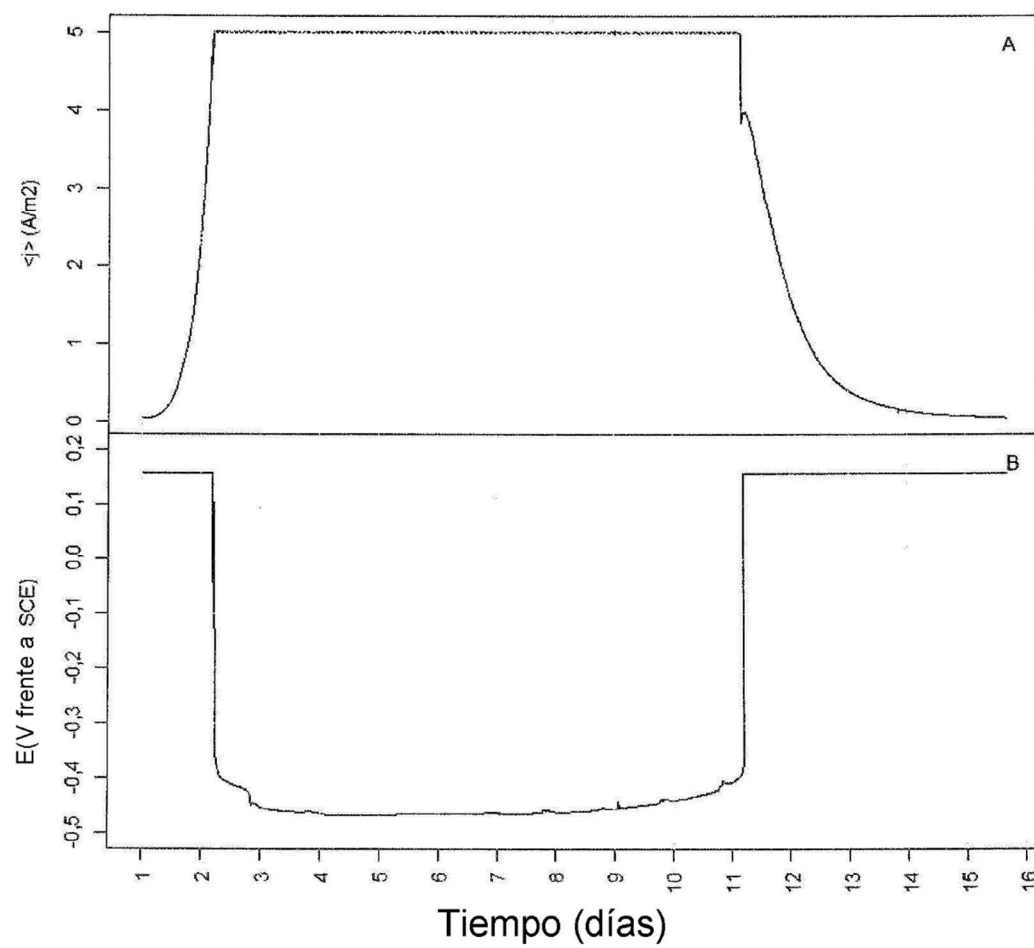


Fig. 3

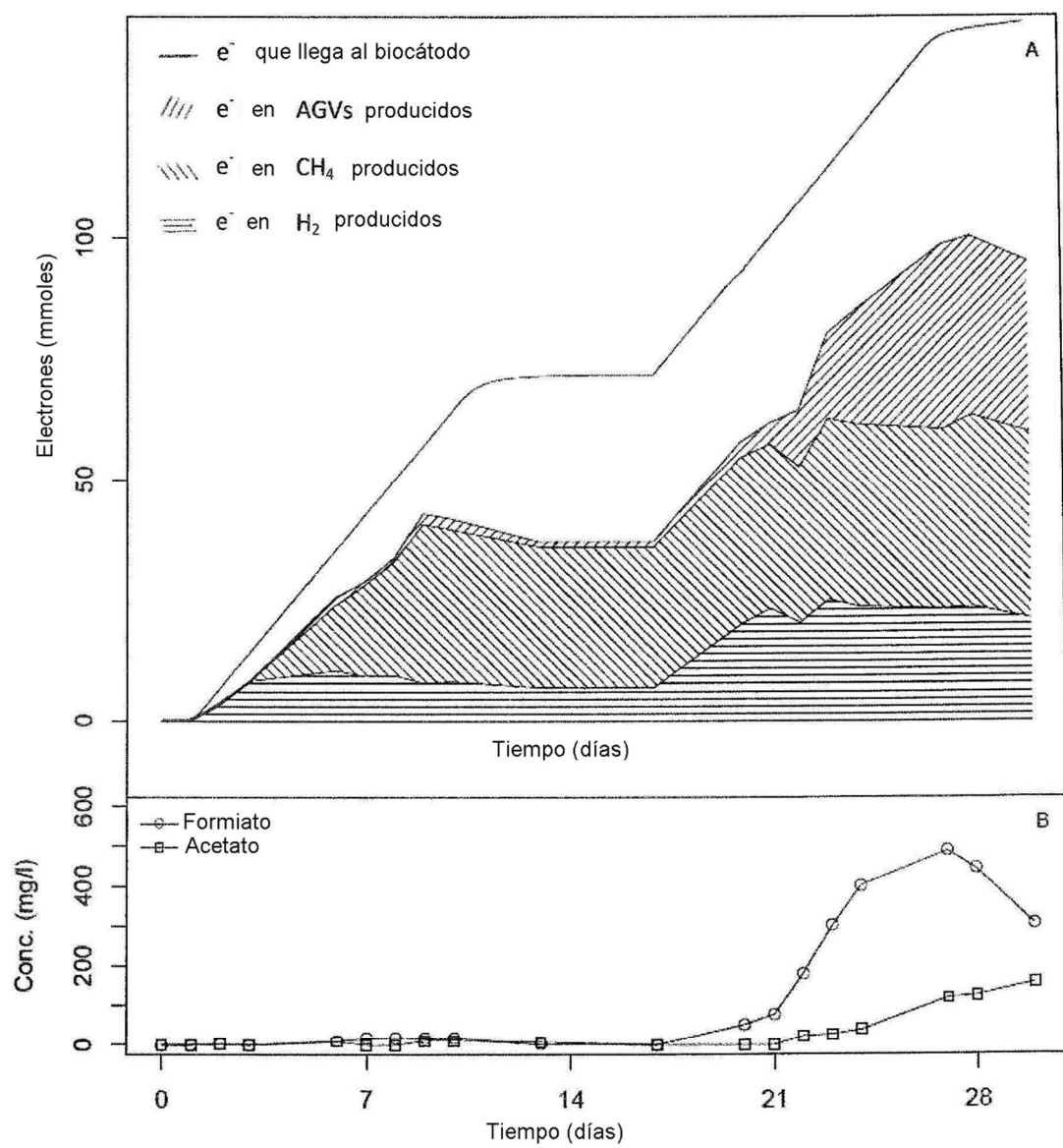


Fig. 4

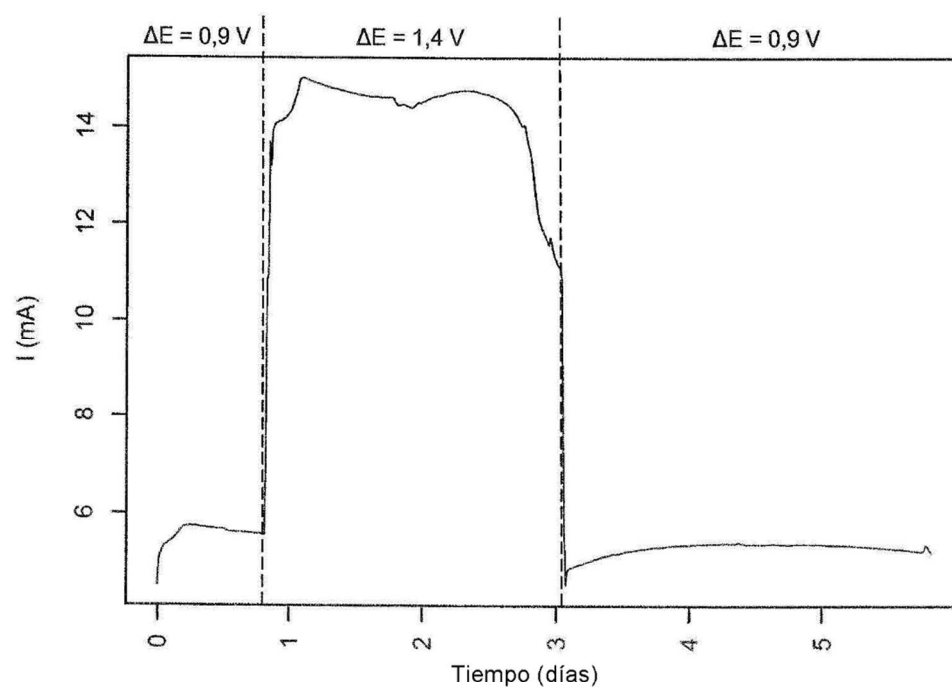


Fig. 5

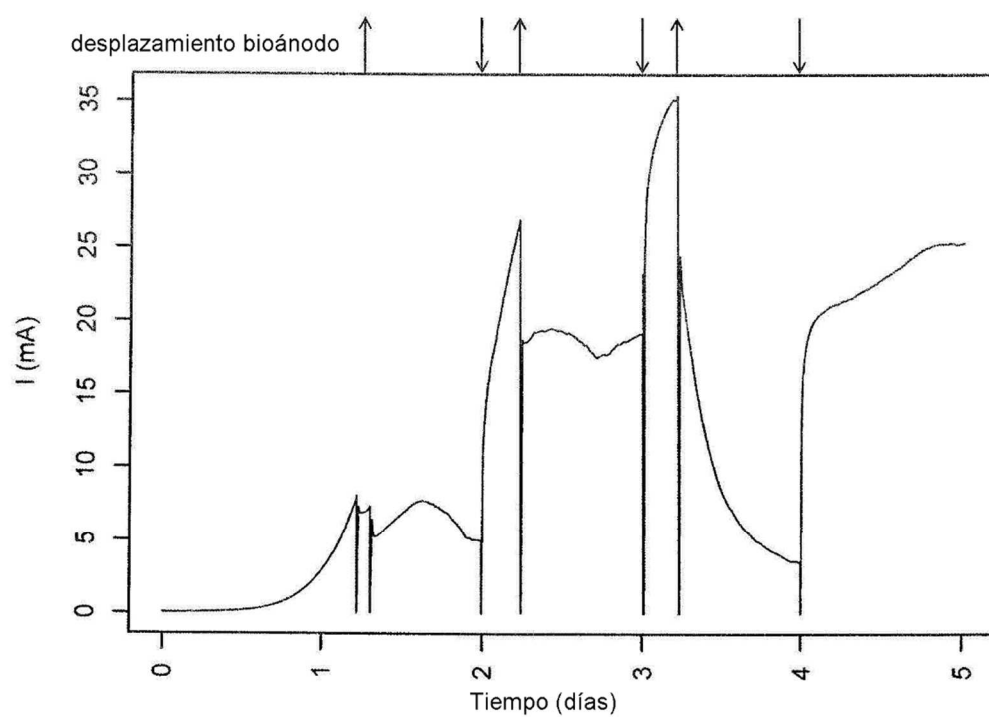


Fig. 6

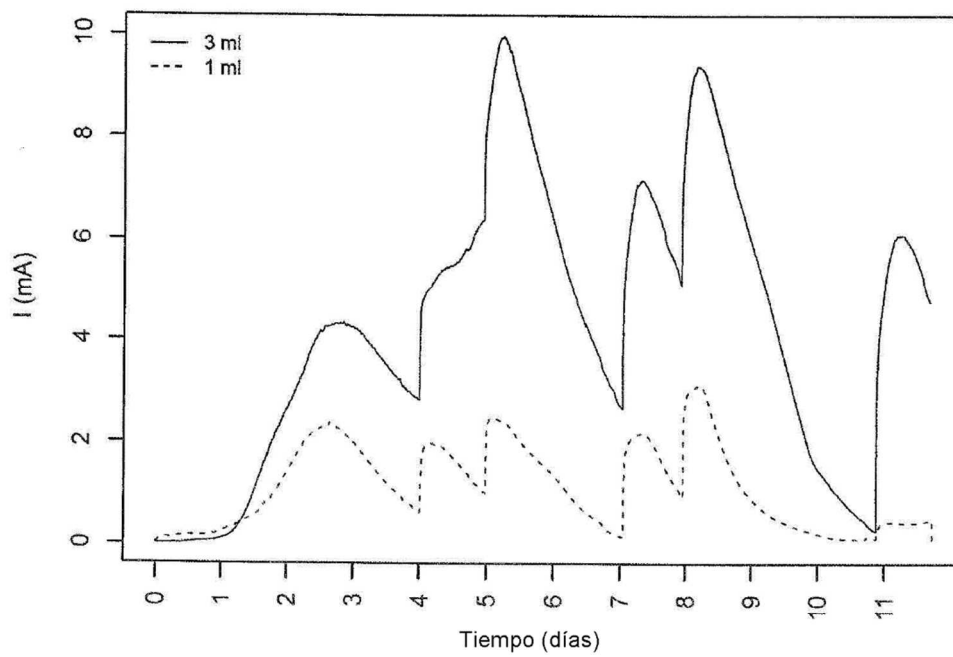


Fig. 7

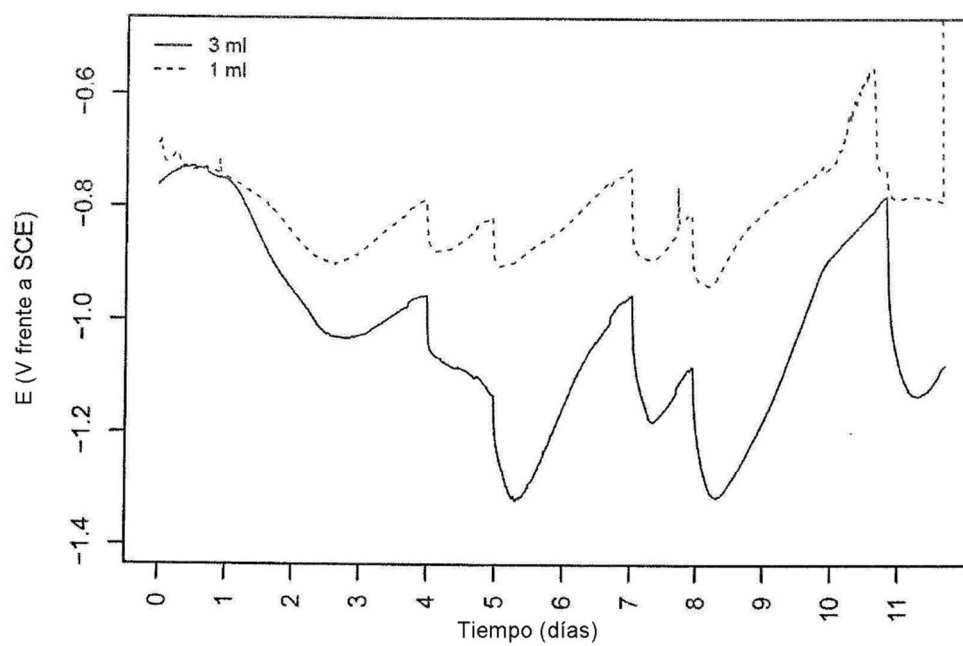


Fig.8

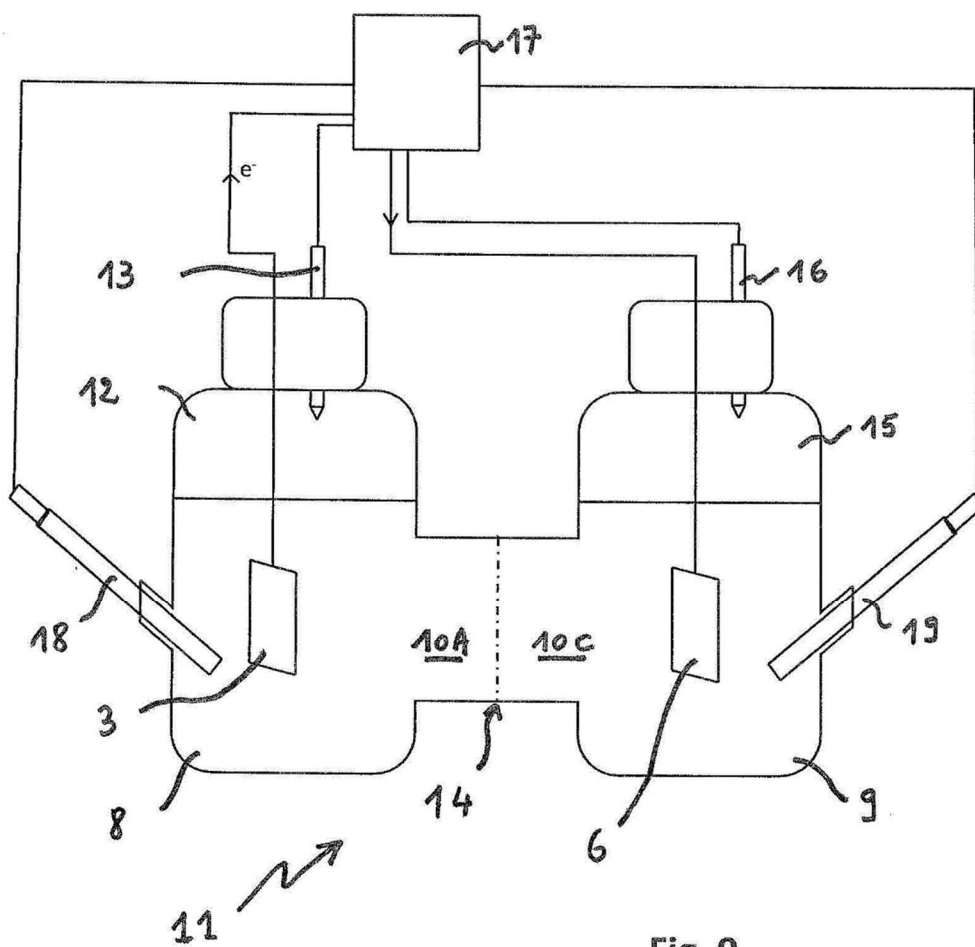


Fig. 9

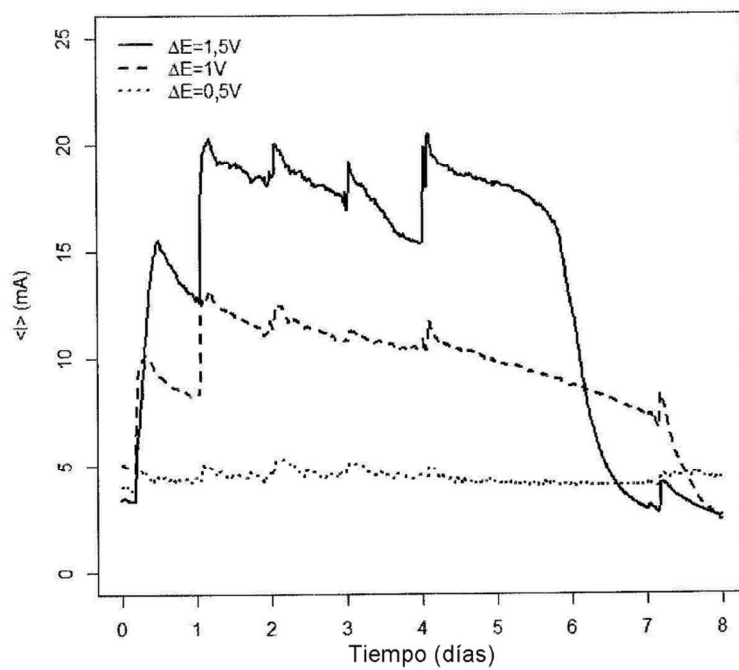


Fig. 10

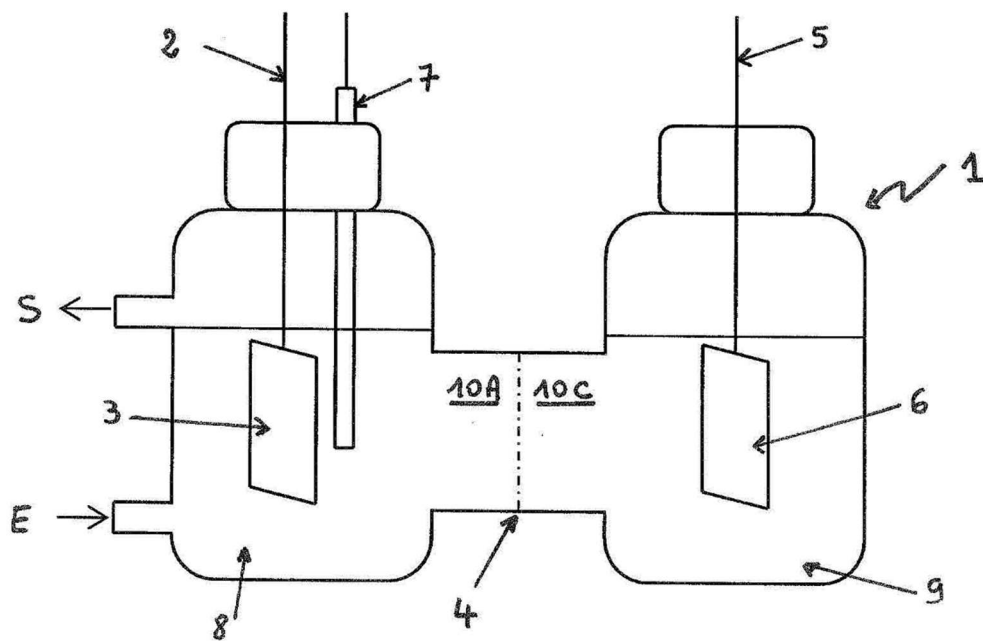


Fig. 11

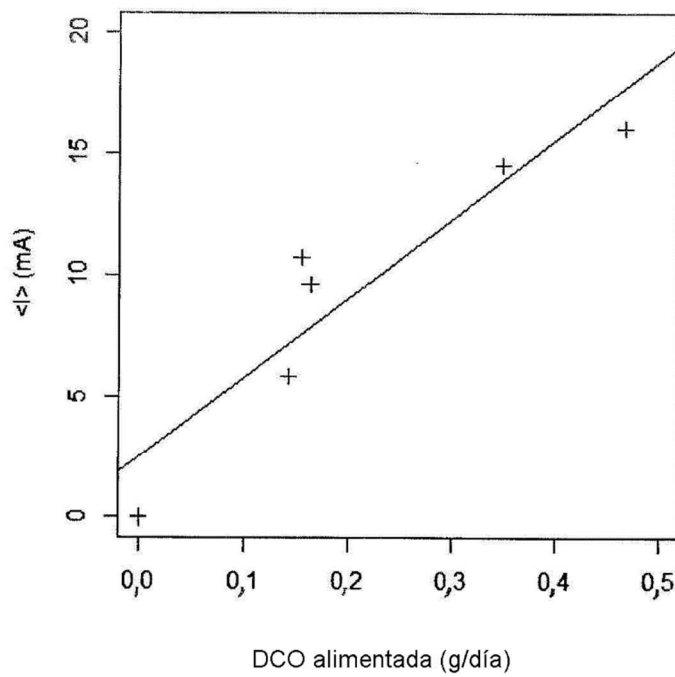


Fig. 12