



Defensa de Tesi Doctoral de **Ramiro Blasco Gómez**

Steering CO₂ bio-electrorecycling into valuable compounds through inline monitoring of key operational parameters

Directors: Dr Jesús Colprim, Dr Maria Dolors Balaguer and Dr Sebastià Puig

Wednesday 22nd July 2020, 9:30h

Videoconference (to participate: comissio.doctorat@udg.edu)



Abstract

Global warming is caused to a large extent by CO₂ emitted in human activities based on fossil fuels burning. To fight against its effects, large emitting countries have agreed to i) decrease CO₂ emissions and ii) develop carbon-neutral technologies to produce (bio)fuels and commodities. In this sense, significant efforts are being made to investigate both CO₂ capture and storage and novel conversion technologies based on chemical, photochemical, electrochemical, biologic or inorganic processes.

Microbial electrochemical technologies (METs) are a promising approach to uptake and reduce the CO₂ in-situ by using renewable electricity. Microorganisms grown on electrodes under autotrophic conditions use CO₂ as electron acceptor while an electrode supplies electrons in the form of electricity. In the process, named as **microbial electrosynthesis** (MES), different compounds are obtained depending on the metabolic possibilities of the microorganisms present in the system. The potential of this approach is high: an enriched culture of selected electroactive microorganisms can steer the CO₂ transformation into high added-value compounds. Nevertheless, several knowledge gaps still exist.

This PhD. thesis investigated reliable operational procedures for the monitoring of the performances of METs to produce suitable substrates for economically viable downstream applications. The cathodes of two different designs of bioelectrochemical systems (BESs), **tubular** and **flat-plate**, were inoculated with an enriched culture of a carboxydophilic strain and operated until stable **conversion of CO₂ into acetate, ethanol and small amounts of butyrate**.

Results obtained are published in international scientific journals (*Green Chemistry*, 21, Issue 3, 2019, 684-691) and are highly valuable to steer METs development:

- Tubular BES achieved a concomitant production of ethanol and acetate, which were found crucial for triggering the production of longer carbon chain carboxylates and alcohols in, for example, a coupled chain elongation bioreactor. Flat-plate BES showed constant acetate production and high resilience and robustness to unexpected operational episodes.
- Coulombic efficiencies and overall production rates were higher in the flat-plate design, which suggests the need to improve the manoeuvrability by setting threshold values of key parameters that switch between target metabolic pathways.
- Improving the reactor design, mass transport limitation, together with reaching a high maturity of the electroactive community turned out to be crucial to obtain more reduced compounds from CO₂ and electricity.
- Continuous in-line monitoring of key parameters (pH, CO₂ dissolved and partial pressure of hydrogen) revealed variations in the current signal and pH values that were correlated with CO₂ depletion and the transition from acetogenesis to solventogenesis in the enriched culture. In addition, new inoculation and feeding strategies, based on previous electrode enrichment with an electroactive biofilm and avoiding periods with low availability of reducing power, showed promising results that should be addressed in future research on CO₂ bio-electrorecycling.
- In-line monitoring of pH and electron consumption are meaningful operational variables to differentiate between the carboxylate and alcohol production, which opens the door to develop new approaches to control the bio-electrorecycling of CO₂ into biofuels by METs.

Ramiro Blasco carried out this doctoral thesis at LEQUIA research group of University of Girona and was supervised by **Dr Jesús Colprim**, **Dr Maria Dolors Balaguer** and **Dr Sebastià Puig**. The dissertation will take place on Wednesday 22nd July at 9:30h and can be followed by videoconference. Attendants should send an E-mail to comissio.doctorat@udg.edu to get the link.

Resum

L'escalfament global està causat en un grau considerable per CO₂ emès en activitats humanes basades en la crema de combustibles fòssils. Per lluitar contra els seus efectes, els grans països emissors han acordat 1) reduir les seves emissions de CO₂ i 2) desenvolupar tecnologies neutres en carboni per produir biocombustibles i altres productes. S'estan, doncs, fent grans esforços per investigar tant la captura i emmagatzematge de CO₂ com la seva conversió per mitjà de processos químics, electroquímics, biològics o inorgànics.

Les **tecnologies microbianes electroquímiques** (METs) són una alternativa prometedora per capturar i reduir *in situ* el CO₂ a través de l'ús d'electricitat renovable. Microorganismes cultivats en condicions autotròfiques usen CO₂ com a acceptor d'electrons i un elèctrode aporta electrons en forma d'electricitat. En aquest procés, conegut com a electrosíntesi microbiana (MES), es produeixen diferents compostos en funció de les possibilitats metabòliques dels microorganismes presents al sistema. El potencial d'aquesta via és alt: un cultiu enriquit de microorganismes electroactius seleccionats pot fer possible la transformació del CO₂ en compostos d'alt valor afegit. Tanmateix, encara ens manquen coneixements.

Aquesta tesi doctoral va investigar procediments operacionals fiables per monitoritzar el rendiment de les METs en la producció de substrats per aplicacions econòmicament viables. Es van inocular els càtodes de dos dissenys diferents de sistemes bioelectroquímics (BES), **tubular i de placa plana**, amb un cultiu enriquit d'una soca carboxidotròfica i es va operar fins a la **conversió estable del CO₂ en acetat, etanol i petites quantitats de butirat**.

Els resultats obtinguts estan publicats en revistes científiques internacionals (*Green Chemistry*, 21, Issue 3, 2019, 684-691) i són molt valuosos pel desenvolupament de les METs:

- El BES tubular va aconseguir una producció concomitant d'etanol i acetat, que és clau per desencadenar la producció de carboxilats i alcohols de cadena de carboni més llargues i complexes en fermentadors acoplats. El BES de placa plana va mostrar una producció constant d'acetat, així com una alta resiliència davant d'episodis operatius inesperats.
- Les eficiències coulòmbiques i les taxes de producció generals van ser més altes en el disseny de placa plana. Això suggereix la necessitat de millorar la seva maniobrabilitat identificant els valors límit de paràmetres clau que actuen d'interruptors per activar / inactivar les rutes metabòliques d'interès.
- Un disseny de reactor més òptim i una alta maduresa de la comunitat electroactiva són claus per obtenir compostos més reduïts i valuosos a partir de CO₂ i electricitat.
- El monitoratge en línia dels paràmetres clau (pH, CO₂ dissolt i pressió parcial d'hidrogen) va revelar variacions en el senyal de demanda de corrent i valors de pH correlacionats amb l'esgotament de CO₂ i la transició entre rutes productores d'àcid acètic a d'altres que resulten en la producció d'etanol. A més, es van desenvolupar noves estratègies d'inoculació i alimentació del reactor basades en l'enriquitment previ d'elèctrodes amb un biofilm electroactiu i evitant períodes amb baixa disponibilitat de poder reductor, que van mostrar resultats prometedors i que s'haurien d'abordar en futures investigacions sobre la conversió bioelectroquímica de CO₂.
- La monitorització en línia de l'pH i el consum electrònic són variables operatives rellevants per seleccionar de la producció de carboxilats i alcohols, el que obre la porta per desenvolupar nous enfocaments que facilitin el control de les tecnologies electroquímiques microbianes durant la conversió bioelectroquímica de CO₂ en biocombustibles.

Ramiro Blasco va desenvolupar la seva tesi doctoral al grup de recerca LEQUIA de la Universitat de Girona sota la supervisió del **Dr. Jesús Colprim**, la **Dra. Maria Dolors Balaguer** i el **Dr. Sebastià Puig**. La defensa tindrà lloc el dimecres 22 de juliol a les 9:30h i es pot seguir per videoconferència. Els assistents han d'enviar un E-Mail a comissio.doctorat@udg.edu i se'ls farà arribar l'enllaç.

Resumen

El calentamiento global está causado en mayor medida por CO₂ emitido en actividades humanas basadas en la quema de combustibles fósiles. Para luchar contra sus efectos, los grandes países emisores han acordado 1) reducir sus emisiones de CO₂ y 2) desarrollar tecnologías neutras en carbono para producir biocombustibles y otros productos. Así, se están realizando grandes esfuerzos para investigar tanto la captura y almacenaje de CO₂ como su conversión por medio de procesos químicos, electroquímicos, biológicos e inorgánicos.

Las **tecnologías microbianas electroquímicas** (METs) son una alternativa prometedora para capturar y reducir *in situ* el CO₂ a través del uso de electricidad renovable. Microorganismos cultivados en condiciones autotróficas usan CO₂ como aceptor de electrones y un electrodo aporta electrones en forma de electricidad. En este proceso, conocido como electrosíntesis microbiana (MES), se producen distintos compuestos en función de las posibilidades metabólicas de los microorganismos presentes en el sistema. El potencial es alto: un cultivo enriquecido de microorganismos electroactivos seleccionados para hacer posible la transformación del CO₂ en compuestos de alto valor añadido. Sin embargo, aún existen importantes lagunas de conocimiento.

Esta tesis doctoral investigó procedimientos operacionales fiables para monitorizar el rendimiento de las METs en la producción de sustratos para aplicaciones económicamente viables. Se inocularon los cátodos de dos diseños distintos de sistemas bioelectroquímicos (BES), **tubular y de placa llana**, con un cultivo enriquecido de una cepa carboxidotrófica y se operó hasta la **conversión estable del CO₂ en acetato, etanol y pequeñas cantidades de butirato**.

Los resultados obtenidos están publicados en revistas científicas internacionales (*Green Chemistry*, 21, Issue 3, 2019, 684-691) y son muy valiosos para el desarrollo de las METs:

- El BES tubular logró una producción concomitante de etanol y acetato, clave para desencadenar la producción de carboxilatos y alcoholes de cadena de carbono más largas y complejas en fermentadores acoplados. El BES de placa plana mostró una producción constante de acetato, así como una alta resiliencia ante episodios operativos inesperados.
- Las eficiencias coulombicas como las tasas de producción generales fueron más altas en el diseño de placa plana. Esto sugiere la necesidad de mejorar su maniobrabilidad identificando los valores umbral de parámetros clave que actúan de interruptores para activar/inactivar las rutas metabólicas de interés. Además, un diseño de reactor más óptimo y una alta madurez de la comunidad electroactiva son aspectos cruciales para obtener compuestos más reducidos y con más valor de mercado a partir de CO₂ y electricidad.
- El monitoreo en línea de los parámetros clave (pH, CO₂ disuelto y presión parcial de hidrógeno) reveló variaciones en la señal de demanda de corriente y valores de pH correlacionados con el agotamiento de CO₂ y la transición entre rutas productoras de ácido acético a otras que resultan en la producción de etanol. Además, se desarrollaron nuevas estrategias de inoculación y alimentación del reactor, basadas en el enriquecimiento previo de electrodos con un biofilm electroactivo y evitando periodos con baja disponibilidad de poder reductor, que mostraron resultados prometedores y que deberían abordarse en futuras investigaciones sobre la conversión bioelectroquímica de CO₂.
- El monitoreo en línea del pH y consumo electrónico son variables operativas relevantes para seleccionar entre la producción de carboxilatos y alcoholes, lo que abre la puerta para desarrollar nuevos enfoques que faciliten el control de las tecnologías electroquímicas microbianas durante la conversión bioelectroquímica de CO₂ en biocombustibles.

Ramiro Blasco realizó su tesis doctoral en el grupo de investigación LEQUIA de la Universidad de Girona bajo la supervisión **Dr. Jesús Colprim, la Dra. Maria Dolors Balaguer** y el **Dr. Sebastià Puig**. La defensa tendrá lugar el miércoles 22 de julio a las 9:30h y se puede seguir por videoconferencia. Los asistentes deben enviar un E-Mail a comissio.doctorat@udg.edu para obtener el enlace correspondiente.