



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Modelamiento del circuito eléctrico equivalente de una celda de combustible microbiana para condiciones de estado estacionario

Carlos Fernando Hernández Prada

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica
Bogotá D.C., Colombia
2015

Modelamiento del circuito eléctrico equivalente de una celda de combustible microbiana para condiciones de estado estacionario

Carlos Fernando Hernández Prada

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Eléctrica

Director:

Ing. M.Sc., Néstor Ariel Algecira Enciso

Codirector (a):

Ing. Ph.D., Francisco José Román Campos

Línea de Investigación:

Fuentes alternativas de energía eléctrica

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos

Grupo de Investigación de Compatibilidad Electromagnética

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica

Bogotá D.C., Colombia

2015

La investigación me ha enseñado que no existen grandes diferencias entre la realidad y la ficción. Pues la ficción es la investigación del hoy y la realidad del mañana.

Gracias a mis Padres Carlos Eduardo y María Inés, a mis hermanas Diana Carolina y María Paula por su comprensión total y apoyo en esta aventura y por supuesto gracias a Diana Forero mi luz en el camino y a el Profundo o Creador de nuestra misteriosa existencia.

Agradecimientos

Agradezco a mi segundo hogar, la Universidad Nacional de Colombia, no solo por abrirme las puertas sino por todo el apoyo que recibí durante mi formación profesional y de posgrado.

Agradezco de igual forma a los Profesores Néstor Algecira y Francisco Román por su confianza y apoyo.

Finalmente a los grupos de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos, Al grupo de Investigación en Compatibilidad Electromagnética y al grupos de Investigación de Bioprocesos y Bioprospección del Instituto de Biotecnología de la Universidad nacional de Colombia. Sin su apoyo no hubiera obtenido los resultados esperados.

Abstract

Microbial fuel cells (MFCs) modeling is one of the most important challenges in the field of electromicrobiology. The MFC biological-electrochemical behavior makes them unique and opens the possibility to unify different theoretical concepts. Thanks to its novel electron transfer mechanism, pure cultures of *Geobacter sulfurreducens* have shown the maximum current densities production compared with other pure cultures. Nowadays, the most important modeling data from this bacterium is available, such as morphology, growth and its general kinetic information.

The model intends to represent the polarization and power curves of a *Geobacter* based MFC, considering the anode and cathode activation, ohmic and concentration voltage losses. The model assumes a conducting catalyst layer with a known conductivity at the anode, a deep biofilm, Butler-Volmer Kinetics, a coulombic efficiency parameter included in the internal potential calculation, and both electronic and ionic resistances. The model validation was accomplished by using experimental results found in specialized literature. Some important parameters were obtained with a good agreement by using an optimization algorithm.

Contenido

Índice de Figuras	1
Índice de Tablas	3
Introducción	4
1. Generalidades	8
1.1 Antecedentes	8
1.2 ¿Qué son los sistemas Bio-electroquímicos (BETs)?	10
1.3 Celdas de Combustible Microbianas (MFCs).....	12
1.4 Configuraciones	15
1.5 Materiales	16
1.6 Microorganismos	18
1.7 Densidades de corriente y potencia	19
1.8 Aplicaciones	20
2. Fundamento teórico y modelamiento	21
2.1 Leyes de la termodinámica	21
2.2 Balances de reacción.....	22
2.3 Energía libre de Gibbs	22
2.4 Potenciales estándar de reducción y Ecuación de Nernst.....	23
2.5 Modelamiento - Generalidades	23
2.6 Modelamiento en celdas de combustible de hidrógeno	25
2.7 Curva de polarización	31
2.8 Pérdidas internas derivadas de conceptos electroquímicos.....	31
2.9 Modelamiento de Celdas de Combustible Microbianas	33
3. Modelo propuesto, métodos y análisis de sensibilidad	37
3.1 Potencial interno de una MFC	42
3.2 Pérdidas de tensión por activación.....	50
3.3 Pérdidas de tensión óhmicas.....	54
3.4 Pérdidas de tensión por concentración.....	62
3.5 Curva de polarización	67
3.6 Validación del modelo.....	71
3.6.1 Validación y estimación de parámetros mediante regresión paramétrica utilizando lsqcurvefit.....	71

Experimentación con la cepa nativa colombiana <i>Clostridium</i> IBUN 62F	72
Validación de datos experimentales 1.....	78
Validación de datos experimentales 2.....	83
3.6.2 Validación y estimación de parámetros mediante el método Monte Carlo	
Bootstrap.....	85
Discusión	93
Conclusiones.....	94
REFERENCIAS	96

Índice de Figuras

Figura 1. Celda de electrólisis microbiana para producción de hidrógeno (Modificado de [2])	11
Figura 2. Celda de desalinización microbiana (MDC). (Modificado de [77])	12
Figura 3. Esquema de una MFC de doble cámara. Las bacterias liberan electrones e hidriones al descomponer la materia orgánica, estos se recombinan en el cátodo con oxígeno para formar agua.....	14
Figura 4. Arquitecturas básicas, a) de doble cámara, b) de cámara sencilla (Modificado de [3])	15
Figura 5. Tipos de materiales usados como electrodos en MFCs (figura tomada de [13]). (A) Papel carbón; (B) Lámina de grafito; (C) Tejido de carbón; (D) Malla de carbón; (E) Grafito granular; (F) Carbono granular activado; (G) Filtro de carbón; (H) Carbón vitrificado reticulado; (I) Cepillo de carbón; (J) Malla de acero inoxidable.	17
Figura 6. Métodos de transferencia de electrones. (Modificado de [23]) a) transferencia de electrones a través de proteínas Citocromo tipo C, b) Transferencia de electrones a través de la oxido-reducción de moléculas solubles, c) transporte de electrones de largo alcance a través de biopelículas.....	19
Figura 7. Densidades de potencia actuales en MFCs (Modificado de [25])	20
Figura 8. Clasificación de modelos de acuerdo con [111]	24
Figura 9. Clarificación de algunos modelos de acuerdo a su complejidad (modificado de [111]).....	25
Figura 10. Circuito equivalente de una celda de combustible tipo PEM. (Modificado de [102])	26
Figura 11. a) El efecto de carga de doble capa en la superficie del electrodo, b) circuito eléctrico equivalente. [102]	27
Figura 12. Modelo eléctrico de una celda tipo PEMFC. [113]	28
Figura 13. Comparación Voltaje de activación mediante la ecuación de B-V y sus aproximaciones. [114].....	30
Figura 14. Curva característica de Tensión-corriente de una MFC.....	31
Figura 15. Ajuste del modelo Nersnt-Monod dado las prueba experimentales de voltametrías cíclicas a escaneos bajos (LSCV) en el tiempo. a) Curvas LSCV 1-4 experimentales y ajuste del modelo. b) Curvas LSCV 5-9 experimentales y ajuste del modelo. Tomado de [119]	35
Figura 16. Diagrama del modelo propuesto	38
Figura 17. Metodología para el desarrollo del modelo	40
Figura 18. Modelo circuital tensión de circuito abierto	49
Figura 19. Modelo circuital pérdidas de tensión por activación	54
Figura 20. Modelo de pérdidas óhmicas.....	56
Figura 21. Pérdidas de tensión electrónicas óhmicas en una CBMFC.....	61
Figura 22. Pérdidas de tensión iónicas óhmicas en una CBMFC	61
Figura 23. Modelo circuital de pérdidas de tensión por concentración y óhmicas.....	67
Figura 24. Curva de polarización del modelo base de una CBMFC	68

Figura 25. Modelo circuital propuesto para una CBMFC	69
Figura 26. Curvas de polarización obtenidas experimentalmente por otros autores. Izquierda: CBMFC basada en cepas predominantes de <i>Geobacter sulfurreducens</i> [123], Derecha-arriba: MFC basada en un cultivo mixto [14], Derecha abajo: CBMFC basada en cepas de <i>Geobacter sulfurreducens</i> [56]	70
Figura 27. Montaje de una MFC basada en la cepa <i>Clostridium</i> IBUN 62F	72
Figura 28. Modelo simulado sin ajustar con los parámetros de la Tabla 13	75
Figura 29. Curva de polarización ajustada	76
Figura 30. Curva de densidad de potencia ajustada	76
Figura 31. Curva de polarización de una CBMFC basada en un cultivo mixto con predominancia de la cepa <i>Geobacter sulfurreducens</i> . Tomado y modificado de [123]	79
Figura 32. Datos experimentales extraídos de [123]. En total se cuenta con 23 puntos de tensión-densidad de corriente.	79
Figura 33. Validación del modelo con el 30% de los datos experimentales. Curva de polarización.	81
Figura 34. Validación del modelo con el 30% de los datos experimentales. Curva de densidad de potencia	82
Figura 35. Modelo completo con base en los datos de Liu y colaboradores[123].	82
Figura 36. Curvas de polarización y densidad de potencia. Tomado de [56]	83
Figura 37. Ajuste del modelo a los datos experimentales	85
Figura 38. Curvas de polarización de todos los conjuntos de datos sintéticos después de 10000 iteraciones. Tiempo de ejecución del programa: 14 minutos	86
Figura 39. Distribuciones de probabilidad de parámetros estimados con el método Monte Carlo Bootstrap	87
Figura 40. Datos obtenidos después de la ejecución del algoritmo de todas las medianas promediadas. Tiempo de ejecución: 13 Horas.	89
Figura 41. Distribuciones de probabilidad de parámetros estimados con el método Monte Carlo Bootstrap anidado	90
Figura 42. Validación del modelo con los parámetros estimados por el algoritmo Monte Carlo Bootstrap para el 30% de los datos experimentales restantes $R^2 = 0.9967$	91
Figura 43. Validación del modelo con los parámetros estimados por el algoritmo Monte Carlo Bootstrap para el 30% de los datos experimentales restantes $R^2 = 0.9967$	92

Índice de Tablas

Tabla 1. Características generales de celdas de combustible	12
Tabla 2. Reacciones anódicas y catódicas típicas en una MFC	22
Tabla 3. Categorización propuesta de celdas de combustible microbianas	37
Tabla 4. Reacciones anódicas y catódicas del modelo propuesto.....	43
Tabla 5. Energía libre de formación de las especies involucradas en las semirreacciones de la Tabla3.....	44
Tabla 6. Parámetros del modelo base para el cálculo de la tensión interna de una CBMFC	47
Tabla 7. Análisis de sensibilidad Potencial Interno de una CBMFC	48
Tabla 8. Parámetros del modelo base para el cálculo de las pérdidas de tensión por activación de una CBMFC	52
Tabla 9. Análisis de sensibilidad pérdidas de tensión por activación	53
Tabla 10. Modelo de pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos.	57
Tabla 11. Parámetros del modelo base para el cálculo de las pérdidas de tensión por efectos óhmicos de una CBMFC	59
Tabla 12. Parámetros del modelo de pérdidas de tensión por concentración.....	65
Tabla 13. Parámetros para validación del modelo.....	72
Tabla 14. Condiciones iniciales y parámetros ajustados del modelo.....	77
Tabla 15. Parámetros identificados con base en el 70% de los datos experimentales.	80
Tabla 16. Parámetros identificados con base en los datos experimentales.	84

Introducción

Uno de los retos más importantes que la humanidad afronta son el tratamiento de aguas residuales y la generación de energía eléctrica de forma sostenible. Las proyecciones muestran que la humanidad pasará de 7 billones de habitantes hoy en día a 9.2 billones en el año 2050 [1]. Esto implica que el consumo de agua potable y de la energía eléctrica crecerá de forma significativa en los próximos años. Las aguas residuales tienen un alto contenido de materia orgánica (biomasa) y por lo tanto un potencial energético considerable. De acuerdo con Logan [2] la transformación de la energía química (contenida en las moléculas de agua residual doméstica) a energía eléctrica, permitiría alimentar a 1700 casas en un pequeño pueblo.

Las celdas de combustible microbianas (MFCs) son una tecnología que ha despertado gran interés a nivel mundial ya que permite unir dos procesos de interés en el desarrollo de las sociedades. Por un lado, la generación de energía eléctrica con un bajo impacto medioambiental, y de forma simultánea el tratamiento de aguas residuales domésticas o industriales. De esta forma las MFCs son dispositivos bioelectroquímicos que utilizan la materia orgánica como combustible y mediante la acción de biocatalizadores (cierto tipo de bacterias) transforman su energía química directamente en energía eléctrica. Los productos generados en este proceso son primordialmente energía eléctrica, dióxido de carbono, agua u otras especies químicas dependiendo del tipo de bacteria utilizada. A pesar de generar dióxido de carbono como subproducto en la reacción, no se considera como una emisión neta de carbón ya que el dióxido de carbono de la biomasa renovable proviene originalmente de la atmosfera en el proceso de fotosíntesis [3].

Durante los últimos 30 años se ha visto un incremento exponencial de las publicaciones científicas que aborden temas relacionados con las MFCs. Se ha pasado de 7 publicaciones en el año 1987 a 3584 en el año 2013 [4] de acuerdo con la herramienta bibliográfica Scopus. Estas publicaciones se han enfocado en diversos temas como: la utilización de cepas microbianas puras [5]–[7], el uso de cultivos mixtos [8], [9], la modificación genética de estos microorganismos [10], los combustibles más favorables para cada tipo de bacteria [11], el uso y desarrollo de mejores materiales para los electrodos e interconectores [12]–[14], estudios sobre el efecto del uso de celdas con membrana de intercambio protónico [3], [15] o celdas sin membrana [16], [17], el diseño de distintas configuraciones de celdas [18]–[21], los mecanismos de transferencia de carga entre las bacterias y los electrodos [22]–[27], la biopelícula microbiana [28], [29], algunos trabajos sobre modelamiento [30]–[32] y un gran número de aplicaciones [33]–[36].

Debido al creciente desarrollo de las MFCs, actualmente es posible encontrar distintos parámetros que anteriormente no estaban disponibles y que limitaban los trabajos sobre modelamiento. De igual forma nuevos paradigmas se han creado como el caso de la conducción de carga eléctrica a través de biopelículas microbianas conductoras [6], [28], [37]–[39]. Parámetros como la conductividad de biopelículas microbianas, sus

características morfológicas, parámetros cinéticos de distintos microorganismos y parámetros bioelectroquímicos actualmente están disponibles.

El modelamiento de las MFCs es fundamental para llevar esta tecnología a aplicaciones reales y comerciales. Dado el potencial de las MFCs como fuente de energía eléctrica, es necesario estudiar a fondo su comportamiento eléctrico en estado estacionario y dinámico. Las curvas de polarización o curvas características de Tensión-corriente son uno de los mecanismos más importantes para evaluar el desempeño eléctrico de celdas de combustible en general [40]–[43] .

Actualmente los modelos se han enfocado en estudios sobre la biopelícula microbiana [30], los efectos de variables como el pH y la geometría de la celda en su desempeño [44], modelos sobre la cinética microbiana [24], [45], modelos sobre cultivos de microorganismos puros y mixtos [46], [47], modelos sobre el transporte de carga y iones dentro de la celda [48]–[50], modelos sobre el comportamiento eléctrico [32], [51], [52], entre otros [53], [54].

Sin embargo, los modelos eléctricos actuales de MFCs han sido muy simplificados respecto al cálculo de las pérdidas internas de tensión en cada uno de los electrodos. Estas pérdidas ocurren debido a factores de tipo cinético, de transferencia de masa y características físicas de cada uno de sus componentes. Estas pérdidas definidas en el campo de la electroquímica como sobrepotenciales de activación, concentración y óhmicos son la base para modelar la curva de tensión-corriente de una celda combustible. Cada una de estas pérdidas aparece en cada electrodo una vez la celda sale del equilibrio termodinámico, es decir, cuando entrega corriente a una carga eléctrica como un resistor o un sensor. Ya que la corriente que fluye por el ánodo es la misma que fluye por el cátodo aparecerá una pérdida de tensión diferente en cada electrodo para una corriente determinada. Esto se debe a que una MFC tiene dos semireacciones, donde generalmente la reacción catódica o de reducción del oxígeno genera las mayores pérdidas de tensión a la salida de la celda. Debido a esto muchos autores omiten la semireacción en el ánodo y se enfocan en modelos para predecir las pérdidas de tensión en el cátodo. Este supuesto es válido en celdas de combustible de hidrógeno tipo PEM donde la semireacción del ánodo es lo suficientemente rápida para poder omitir los distintos tipos de pérdidas de tensión en el ánodo. Esto no aplica de igual forma para el ánodo en las MFCs debido a que la velocidad de la reacción está limitada por el metabolismo microbiano y su velocidad para entregar electrones y iones una vez absorben los distintos nutrientes.

Dado que actualmente no existe un modelo que represente el comportamiento eléctrico en estado estacionario de una celda de combustible microbiana basada en cepas *Geobacter sulfurreducens* que tenga en cuenta las pérdidas internas de tensión tanto en el ánodo como en el cátodo se ha propuesto como principal objetivo de este trabajo de investigación **“Modelar el comportamiento en estado estacionario de una celda de combustible microbiana mediante la propuesta de un circuito eléctrico equivalente que represente las pérdidas internas de tensión en ambos electrodos”**.

Para lograr lo anterior inicialmente se hará una revisión bibliográfica para entender los conceptos fundamentales de celdas de combustible convencionales de hidrógeno y como esta teoría se extiende a MFCs. En esta revisión se utilizarán conceptos de termodinámica para describir el potencial de equilibrio o de circuito abierto de una MFC, conceptos básicos de química para describir las semi-reacciones que ocurren en este tipo de celdas, conceptos de electroquímica para entender la relación entre la corriente y tensión en MFCs y sus respectivas pérdidas de tensión internas y conceptos biológicos como las características cinéticas de bacterias exoelectrógenas (que pueden transportar carga eléctrica fuera de su pared celular) y el flujo de sustrato y nutrientes a través de biopelículas de Bacterias *Geobacter sulfurreducens*.

Posterior a esto se establecerán las ecuaciones que rigen el comportamiento bio-electroquímico de una celda de combustible microbiana, se analizará su significado físico, luego se identificarán los parámetros del modelo eléctrico que tienen mayor peso en la salida del modelo, se ajustarán los parámetros desconocidos mediante la minimización de cuadrados utilizando un algoritmo de optimización y se estimarán mediante el Método Bootstrap Monte Carlo para evaluar las distribuciones de probabilidad de cada parámetro ante variaciones aleatorias de los datos experimentales. Finalmente el modelo será validado mediante simulación y datos experimentales de MFCs basadas en la bacteria *Geobacter sulfurreducens*.

Debido a que una celda de combustible microbiana podría categorizarse de acuerdo al tipo de microorganismo que utilice como biocatalizador, como se verá más adelante, el modelo propuesto se enfocará en cepas bacterianas que forman biopelículas conductoras [55]. Específicamente el modelo se propone para la bacteria *Geobacter sulfurreducens* la cual cuenta con un mecanismo de transferencia de electrones de corto y largo alcance [23] y además es uno de los biocatalizadores que ha mostrado las mayores eficiencias coulombicas [56] y tasas de transferencia de electrones. De igual forma esta bacteria ha sido ampliamente estudiada y la información de importancia para el modelo referente a esta bacteria está disponible en la literatura.

El modelo propuesto en este trabajo de investigación podría extenderse a cultivos de bacterias mixtos que formen biopelículas conductoras [38], si se conocen los parámetros cinéticos del cultivo mixto y la conductividad de la biopelícula. De igual forma podría extenderse a bacterias que cuentan con otros mecanismos de transferencia de electrones [22], [23], [25]. Sin embargo lo anterior implicaría contar con información referente a parámetros cinéticos de cada bacteria e identificar el modelo adecuado de acuerdo a su mecanismo de transferencia de carga eléctrica [57] para luego determinar la máxima corriente producida en el ánodo y las pérdidas de tensión en este electrodo.

El modelo pretende ser una herramienta para predecir el comportamiento de Tensión-corriente de una MFC bajo distintas condiciones de operación como: variaciones en la temperatura de la celda, en las concentraciones de los reactantes, en la presión parcial del oxígeno en el cátodo, en la conductividad de los electrolitos y la biopelícula microbiana y en variaciones en la geometría de la celda y sus componentes. De igual forma el modelo permitirá extraer información de datos experimentales mediante la identificación de

parámetros de interés como la densidad de corriente de intercambio de equilibrio (el cual es un parámetro del desempeño eléctrico de una MFC), la resistencia interna de la celda, la corriente límite en el cátodo y parámetros sobre los efectos de concentración en los electrodos a altas corrientes.

Partiendo de un modelo confiable también sería posible aplicar técnicas de control y optimización a la MFC para el ajuste de tensiones deseadas de salida, la operación de la celda en su máximo punto de potencia y la reducción de costos de implementación con la finalidad de llevar esta tecnología a aplicaciones reales.

1. Generalidades

1.1 Antecedentes

La generación de energía a partir de microorganismos es un concepto que se remonta a principios del siglo XX y se le atribuye a Potter [58] en su trabajo acerca de la descomposición de compuestos orgánicos, donde estudia los efectos eléctricos que acompañan la fermentación bajo la influencia de algunas levaduras como la *Saccharomyces* o bacterias como la *Escherichia coli*.

Esta primera referencia se cataloga como el inicio de la tecnología de las celdas de combustible microbianas (MFC). Un dispositivo electroquímico que permite la generación de energía eléctrica a partir de la degradación de materia orgánica realizada por cierto tipo de bacterias.

Este nuevo concepto no generó mucho interés hasta el año 1980 cuando se descubrió que utilizando mediadores sintéticos de electrones (azul de metileno, tionina, rojo neutral o metilo viológeno) era posible incrementar la densidad de potencia de las celdas [3]. La mayoría de las especies microbianas poseen capas externas en su membrana celular no conductoras. Esto hace necesario el uso de mediadores químicos los cuales pueden ingresar a través de la membrana celular y extraer electrones. De esta forma fue posible acelerar la transferencia de electrones hacia el ánodo [59].

Sin embargo, el uso de mediadores sintéticos no era viable en el escalamiento de sistemas debido al incremento de costos. Además, suelen ser poco estables y tóxicos para algunos microorganismos. Por esta razón se evitó su uso y se buscaron nuevos mecanismos para la extracción de electrones.

Fue hasta los 1990 cuando fue reportado que algunas especies microbianas eran capaces de auto-medar la transferencia de electrones fuera de la célula [60]. Este fue uno de los avances más importantes debido a que se encontró que ciertos microorganismos de tipo anaerobio denominados exoelectrógenos [61] eran capaces de transferir electrones directamente al ánodo [62], [63]. Dentro de los microorganismos que presentan esta habilidad de poder ceder electrones directamente al ánodo (el cual actúa como aceptor final de electrones) se encuentran los pertenecientes al género de las proteobacterias tales como: *Shewanella putrefaciens* [64], *Geobacter sulfurreducens* [65], *Geobacter metallireducens* [66] y *Rhodospirillum rubrum* [63]. Estas bacterias han mostrado la capacidad para formar una biopelícula sobre la superficie del ánodo y transferir electrones mediante diferentes mecanismos. De esta forma las MFC sin mediadores han mostrado importantes ventajas en aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales y la generación de energía eléctrica.

La medición experimental de conductividades eléctricas de pilus o vellosidades de cierto tipo de bacterias y de biopelículas [26], [67]–[69] han creado un nuevo paradigma. Estas

características únicas de bacterias que se encuentran en los ambientes anaerobios de las profundidades de sedimentos marinos y de ríos han despertado gran interés a nivel mundial y a su vez han abierto la discusión sobre la veracidad de esta característica.

Sin embargo existe una gran cantidad de publicaciones sobre MFCs basadas en bacterias provenientes de aguas residuales, excrementos de animales de granja, orina, entre otros [17], [70], [17], [71]. Esto ha permitido concluir que los procesos de transporte de carga a nivel extracelular en bacterias es un mecanismo común pero que difiere de bacteria a bacteria.

De acuerdo a lo anterior surgió la motivación por el estudio de este tipo de celdas en la Universidad Nacional, ya que se podían tratar dos temas de interés para la sociedad: El tratamiento de aguas residuales y la generación de energía eléctrica. Dado que el origen de estas bacterias es muy común en la naturaleza, desde el año 2009 se decidió trabajar con distintas fuentes de microorganismos como: Excrementos de animales de granja, tierra, sedimentos de río, lodos anaerobios de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales el Salitre (PTAR Salitre) y bacterias nativas del género *Clostridium* (Gracias al apoyo del Instituto de Biotecnología). A continuación se presentará de forma más detallada los antecedentes del trabajo con MFCs en la Universidad Nacional de Colombia.

En el año 2009 a partir de la asignatura de taller de proyectos interdisciplinarios surgió el proyecto de investigación “Tratamiento de aguas residuales y generación simultánea de energía eléctrica mediante Celdas de Combustible Microbianas”. Este proyecto tuvo continuidad en el trabajo de grado en Ingeniería Electrónica “Tratamiento de aguas residuales y generación simultánea de energía eléctrica mediante Celdas de Combustible Microbianas” desarrollado en el primer semestre de 2010 y fue financiado por la Tercera Convocatoria Sinergia 2009. En la investigación se concluyó que es posible realizar un tratamiento biológico de agua residual doméstica simulada en laboratorio y simultáneamente generar energía eléctrica a partir de desechos agroindustriales [72].

Posterior a esto el proyecto fue desarrollado en el marco del programa jóvenes investigadores de Colciencias 2011-2012 donde se mejoró la eficiencia del tratamiento del agua residual doméstica simulada hasta valores del 82.8% de demanda química de oxígeno (DQO) comparado con el trabajo realizado en la trabajo de grado de pregrado. También se comprobó que a partir de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales PTAR El Salitre en Bogotá se podía generar energía eléctrica y tratar aguas residuales [73]. Por otro lado, se desarrolló una aplicación en iluminación utilizando un convertidor DC-DC de ultra baja potencia, el cual elevó la tensión de la celda de 0.8 V a 3.0 V para cargar un condensador electrolítico convencional y encender un LED por unos minutos [74].

En el siguiente paso de la investigación se planteó la necesidad de entender con mayor profundidad la fenomenología del comportamiento eléctrico de las MFCs en estado estacionario. Por este motivo se planteó estudiar modelos eléctricos desarrollados en MFCs y proponer un modelo basado en conceptos electroquímicos de celdas de combustible de hidrógeno convencionales.

Para el segundo semestre del año 2013 se propuso un modelo inicial de una MFC de doble cámara donde fue representado su comportamiento de tensión-corriente [52]. Estos primeros resultados de la tesis de maestría fueron presentados en el “5th International Microbial Fuel Cell Conference” organizado por la Universidad de Queensland e ISMET (International Society for Microbial Electrochemistry and Technology) y celebrado en la ciudad de Cairns-Australia.

El proyecto sobre modelamiento fue desarrollado en el marco de la convocatoria de la División de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia “CONVOCATORIA DEL PROGRAMA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN, LA CREACIÓN Y LA INNOVACIÓN EN POSGRADOS DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2013 – 2015” titulado “Modelamiento del circuito eléctrico equivalente de una celda de combustible microbiana y su aplicación en la generación de energía eléctrica”. En esta investigación se probaron cepas nativas de *Clostridium* sp. facilitadas por el Instituto de Biotecnología de la Universidad nacional IBUN. Como resultado del proyecto fueron publicados dos artículos en memorias de congreso [4], [75] sobre el trabajo realizado con la cepa nativa *Clostridium* IBUN 62F. En la investigación se pudo comprobar que es posible obtener energía eléctrica de estos microorganismos en el proceso de oxidación de la glucosa.

Desde el 2009 y hasta la actualidad se han desarrollado 3 trabajos de grado en pregrado (2 en Ingeniería Química y una en Ingeniería Eléctrica y Electrónica) en estudios relacionados con las MFCs y directamente relacionados con los proyectos descritos anteriormente.

1.2 ¿Qué son los sistemas Bio-electroquímicos (BETs)?

Los sistemas bio-electroquímicos (BETs) son la combinación de procesos biológicos basados en bacterias y la electroquímica (interrelación de efectos eléctricos y químicos). A partir de esto algunos autores como Lovley han propuesto una nueva rama de la microbiología conocida como la electromicrobiología [23]. Lo anterior se debe al descubrimiento de bacterias capaces de transportar electrones fuera de su pared celular por distintos mecanismos. Las BETs se dividen en dos grandes categorías: Las Celdas de Combustible Microbianas (MFCs) y las Celdas de Electrólisis Microbianas (MECs). Otras derivaciones de estas categorías han surgido durante los últimos años como el caso de las Celdas de Desalinización Microbianas (MDCs), Celdas Microbianas en aplicaciones de biosensores y de biocomputación.

Las MECs utilizan células microbianas como biocatalizadores para reacciones de síntesis en celdas electroquímicas. Por lo tanto la corriente eléctrica puede ser suministrada o extraída de los microorganismos con el objetivo de obtener productos bioquímicos [76]. Estos productos pueden ser: hidrógeno, butanol, metano, entre otros. En resumen, las MECs están enfocadas en la producción de químicos con potencial energético en lugar de la producción directa de la energía eléctrica como lo es el caso de las MFCs. La aplicación con mayor potencial en el momento es la producción de hidrógeno[35]. El

principio consiste (Figura 1) en mantener el cátodo en condiciones anaerobias de tal forma que los cationes y los electrones que se recombinan en la superficie del electrodo formen hidrógeno. Sin embargo este proceso en la mayoría de los casos es endotérmico y por lo tanto es necesario adicionar un potencial al ánodo que suministre la energía necesaria para establecer la reacción de interés. Esta diferencia de potencial puede ser suministrada por un potencióstato, una MFC u otra fuente de energía eléctrica. La ventaja con respecto a los procesos de electrólisis de agua convencionales es que los potenciales necesarios para establecer la reacción, en general deben ser mayores o iguales a 0.2 V.

Por otro lado una reciente categoría ha tenido gran interés en la desalinización del agua [77], [78]. El funcionamiento de las MDCs se basa en el uso de tres cámaras en lugar de dos (Figura 2). En la cámara anaerobia se produce la oxidación de un sustrato por medio de bacterias y la transferencia de electrones al ánodo, en la cámara aerobia ocurre el proceso de reducción de oxígeno a agua y en una cámara intermedia dividida por dos membranas se adiciona el agua salada. La membrana que mira hacia la cámara anaerobia es una membrana selectiva a aniones y la membrana ubicada hacia la cámara aerobia es selectiva a cationes. Debido a que esta cámara intermedia está expuesta a un campo eléctrico, los aniones fluirán hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo logrando la desalinización del agua en la cámara intermedia. De esta forma, este tipo de celda además de producir energía eléctrica, puede desalinizar agua de mar e incluso producir hidrógeno de forma simultánea [79].

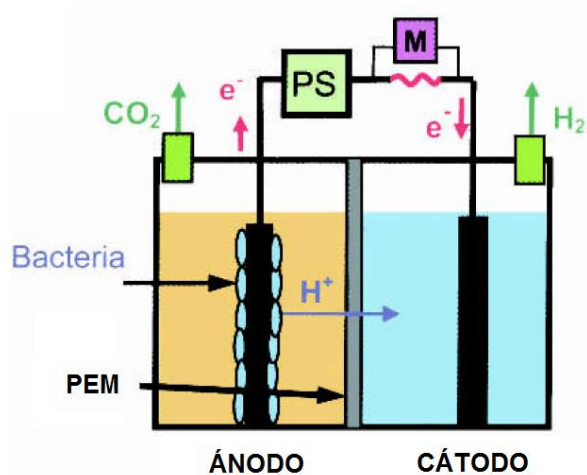


Figura 1. Celda de electrólisis microbiana para producción de hidrógeno (Modificado de [2])

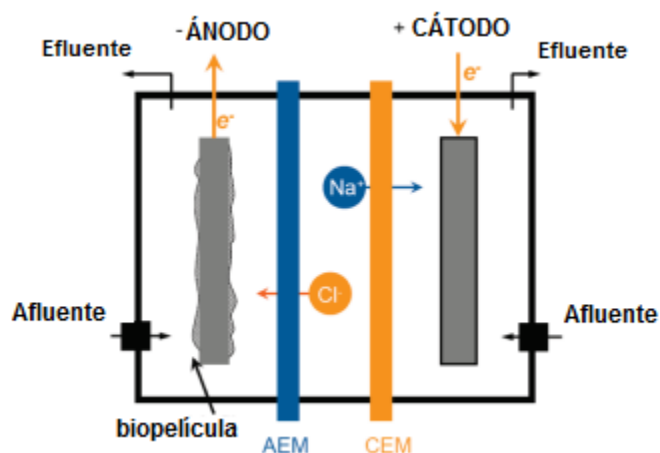


Figura 2. Celda de desalinización microbiana (MDC). (Modificado de [77])

El presente trabajo de investigación se enfocará en las MFCs dado su potencial como fuente de energía alternativa. En este tipo de celdas el producto principal es la energía eléctrica. Esta energía es transformada por vía biológica a partir de la energía química de compuestos orgánicos como la glucosa, el acetato o compuestos más complejos como aguas residuales. En la siguiente sección se profundizará sobre las MFCs.

1.3 Celdas de Combustible Microbianas (MFCs)

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica de corriente directa [80]–[82].

Existen diversos tipos de celdas de combustible que se diferencian principalmente por el tipo de electrolito, combustible usado y condiciones de operación. El electrolito es el medio que permite el flujo de iones que posteriormente se recombinarán con los electrones que fluyen a través del circuito eléctrico externo. Entre los principales tipos de celdas se encuentran los siguientes [83]:

Tabla 1. Características generales de celdas de combustible

Tipo de celda de	Temperatura de operación (°C)	Máxima eficiencia de celda
Celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero	Temperatura ambiente – 100°C	~58%

(PEMFCs)		
Celdas de combustible de metanol directo (DMFCs)	Temperatura ambiente – 100°C	~40%
Celdas de combustible alcalinas (AFCs)	Temperatura ambiente – 250°C	~64%
Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)	150°C – 220°C	~42%
Celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs)	600°C – 1000°C	~65%
Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFCs)	620°C – 660°C	~50%
Celdas de combustible de cerámica protónica (PCFCs)	500°C – 700°C	~55 – 65%
Celdas de combustible biológicas (EFCs, MFCs, MECs, MDCs)	Temperatura ambiente – 50°C	~40%

Para el presente trabajo de investigación se buscaron modelos en la literatura del comportamiento tensión-corriente de celdas tipo PEMFCs y SOFCs como punto de partida. A pesar de que estas celdas trabajan a condiciones de operación diferentes a las de las MFC y presentan reacciones estrictamente electroquímicas las cuales son más rápidas que las celdas de tipo biológico, sus principios teóricos pueden extenderse a las MFCs. Esto se debe a que una MFC es una celda de combustible que combina un proceso electroquímico con un proceso biológico. En este tipo de celdas se producen reacciones de oxido-reducción como en celdas convencionales de hidrógeno [83] pero a velocidades de reacción varios órdenes menores. De esta forma el proceso electroquímico de las MFCs puede ser modelado según la teoría de celdas de combustible convencionales [84] pero adicionando parámetros con información de la cinética bacteriana y utilizando modelos adicionales para el cálculo de estos parámetros.

Las MFCs son dispositivos que convierten la materia orgánica en electricidad a partir del uso de microorganismos como biocatalizadores [9], [85], [86].

Estas celdas son consideradas como una tecnología prometedora [87] en la generación de energía eléctrica a partir de una amplia variedad de sustratos como la materia orgánica natural, biomasa renovable, desperdicios orgánicos de tipo industrial, doméstico o agroindustrial y tiene la ventaja de poder combinar la generación de energía eléctrica con el tratamiento de aguas residuales [88], [20], [89]. La mayoría de las MFCs contienen dos electrodos, generalmente de grafito, dentro de uno o dos compartimientos divididos por una membrana de intercambio protónico. En la Figura 3 se puede apreciar un esquema de dos cámaras (cámara anódica anaerobia y cámara catódica aerobia) divididas por una membrana de intercambio protónico. El electrodo negativo o ánodo contiene los microorganismos y la fuente de materia orgánica (sustratos simples, aguas residuales domésticas, industriales, de residuos de animales), cuando las bacterias degradan la materia orgánica son liberados electrones y protones. Los electrones viajan por el circuito eléctrico externo generando una corriente eléctrica y los protones migran a través de la membrana tipo PEM hasta el cátodo donde se recombinan con los electrones y el oxígeno para formar agua.

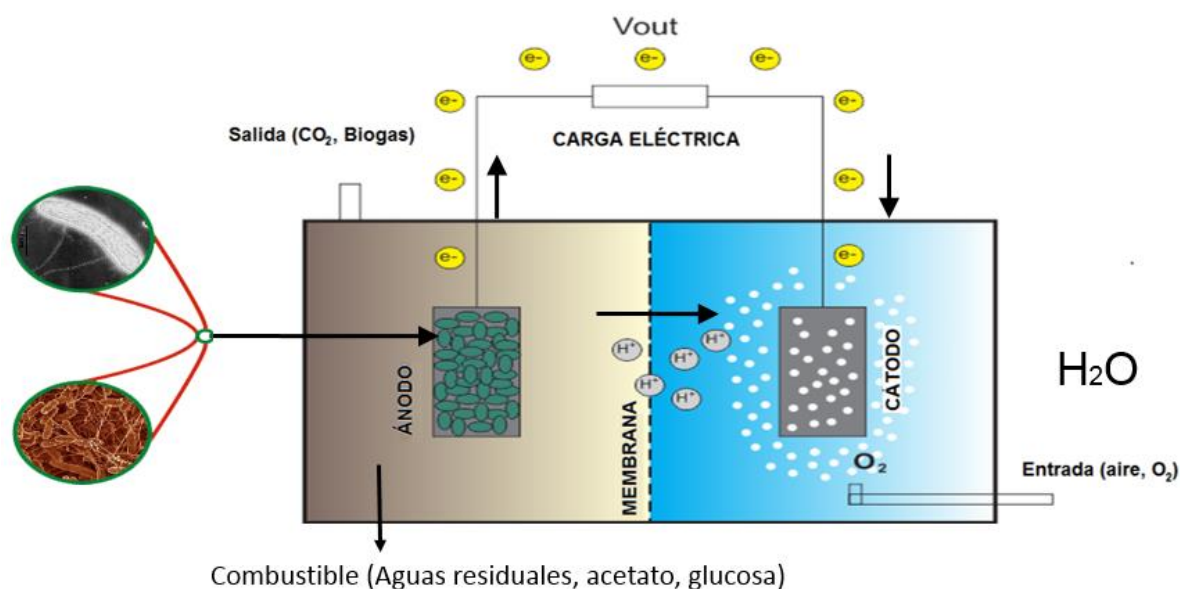
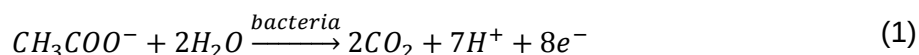


Figura 3. Esquema de una MFC de doble cámara. Las bacterias liberan electrones e hidriones al descomponer la materia orgánica, estos se recombinan en el cátodo con oxígeno para formar agua.

Las reacciones químicas típicas en una celda de combustible microbiana están dadas por:

- Reacción en el ánodo (Usando acetato como sustrato)



- Reacción en el cátodo



1.4 Configuraciones

Existen dos tipos generales de arquitecturas de MFCs, las celdas de doble cámara y de cámara sencilla.

Las celdas de dos compartimientos pueden funcionar como sistemas por lote, lote alimentado o continuo. Estos prototipos usan un sustrato bien definido como glucosa o acetato y son los más usados a nivel laboratorio. Las MFC de doble cámara están compuestas por dos cámaras unidas por una membrana de intercambio protónico o un puente de sal. Figura 4.A.

La Figura 4.B muestra un ejemplo de una celda de un solo compartimiento, en donde el cátodo está expuesto al aire constantemente. Este tipo de celdas han sido ampliamente usados debido a que presentan densidades de potencia mayores que los prototipos de dos compartimientos.

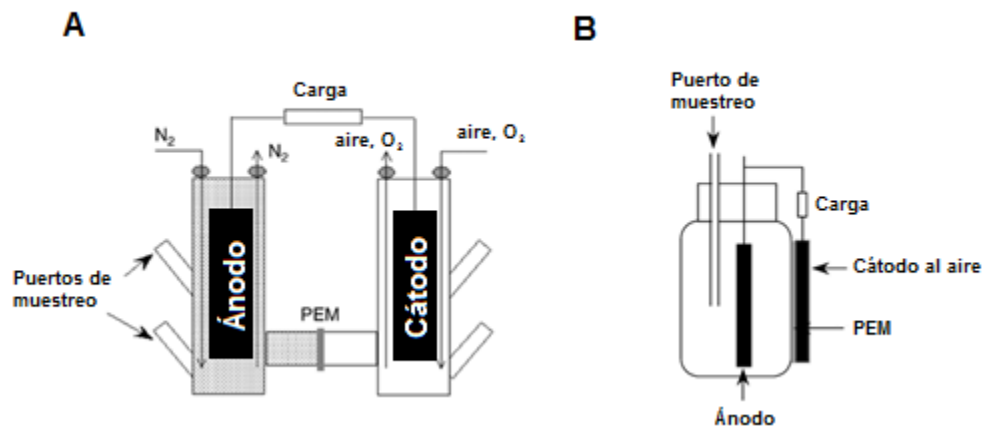


Figura 4. Arquitecturas básicas, a) de doble cámara, b) de cámara sencilla (Modificado de [3])

Actualmente prototipos de un solo compartimiento también denominados de cátodo al aire, se han construido sin membrana y sin el uso de catalizadores de metales preciosos en el cátodo y se han obtenido densidades de potencia de hasta 2.72W/m² [90].

1.5 Materiales

Electrodos

Las MFCs de laboratorio utilizan comúnmente variedades de materiales de carbono y metal para sus electrodos, que pueden cambiar en configuración y área. El tipo de bacteria y su concentración en los ánodos puede afectar de forma considerable la densidad de potencia (o densidad de corriente) en las MFCs. Debido a esto, es importante seleccionar materiales con características morfológicas que favorezcan la adhesión de biopelículas microbianas y la conducción de electrones recolectados en el proceso de oxidación de la materia orgánica. A continuación se presentaran los materiales y tipos de estructuras más usadas como electrodos en las MFCs [13]:

Ánodo Carbonaceo es el material más usado en MFCs debido a su buena biocompatibilidad, buena estabilidad química, alta conductividad y relativamente bajo costo. En términos de su configuración, pueden ser divididos en:

Estructura plana: los materiales más comunes para electrodos planos son el papel carbón, las láminas de grafito y los tejidos de carbón. Se ha reportado que los electrodos de grafito áspero producen una densidad de potencia más alta que los electrodos de grafito plano, sin embargo, la baja área específica y el alto costo de las láminas de grafito y el papel carbón no permiten la aplicación de electrodos de estos materiales para MFCs de larga escala. Una alternativa más económica al papel carbón y los tejidos de carbón es la malla de carbón, pues proporciona una densidad de potencia ligeramente mayor después de ser tratada con gas de amoníaco.

Estructura empaquetada: se utilizan electrodos basados en carbón en formas empaquetadas con el fin de aumentar el área superficial disponible para la bacteria. De forma similar a los filtros biológicos, la cámara del ánodo de la MFC puede ser llenada con empaquetado de forma granular o irregular. La mayor ventaja de esta configuración es obtener un área específica alta.

Estructura de cepillo: un ánodo de cepillo de grafito es un electrodo ideal que logra área superficial elevada, altos positrones y recolección eficiente de corriente. En las primeras pruebas con esta configuración, los cepillos estaban hechos con fibras de carbón cortadas a una longitud determinada y enrolladas en un núcleo de dos hilos conductores de titanio no corrosivos.

Ánodos de metal y metal óxido: los materiales metálicos son más conductivos que los materiales de carbón pero no son del todo aplicables a las MFCs. La superficie lisa de los metales no facilita la adhesión de la bacteria, y algunos metales no logran tan altas densidades de potencia como los materiales de carbón.

Solamente el acero inoxidable y el titanio califican como materiales relativamente comunes para ánodos.

Tratamientos de la superficie y cubrimientos para los materiales de los ánodos: recientemente, se han modificado los ánodos usando diferentes materiales con el fin de facilitar la adhesión de la bacteria y la transferencia de electrones a la superficie del ánodo. Algunos de estos métodos son:

Métodos de tratamiento de la superficie: un tratamiento de superficie exitoso usó NH_3 al 5% para tratar un tejido de carbón, logró aumentar la potencia de 1640 a 1970 mW/m^2 y reducir el tiempo de arranque en un 50%. Esto se logró al aumentar la carga positiva de la superficie lo que facilitó la creación de una biopelícula.

Cubrimiento: con este método se busca aumentar el desempeño del ánodo al añadir un cubrimiento a su superficie. Algunos materiales ya utilizados con los nanotubos de carbono (CNTs), polímeros conductores, mediadores, metales y compuestos de estos metales. Un aumento en la corriente puede resultar debido al aumento del área superficial y el mejoramiento en la recolección de electrones del ánodo.

Electrodos compuestos: se ha probado en múltiples estudios con ánodos de compuestos de metal-grafito. Esta configuración puede mediar la transferencia de electrones de forma eficiente desde la bacteria al ánodo.

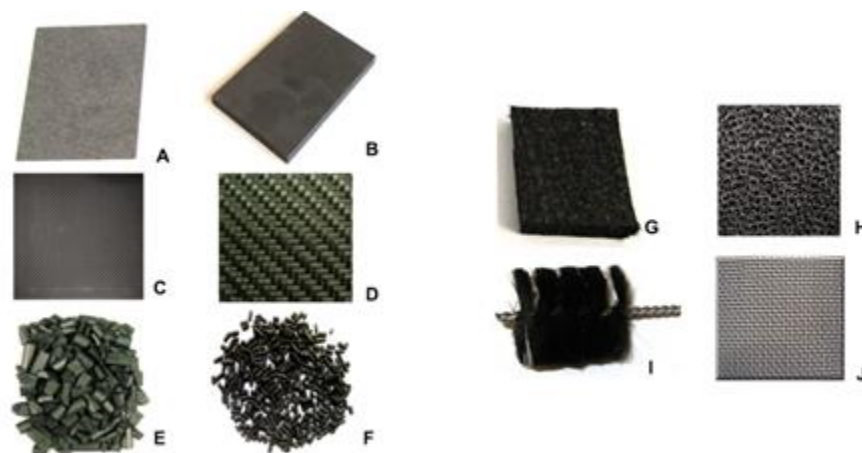


Figura 5. Tipos de materiales usados como electrodos en MFCs (figura tomada de [13]). (A) Papel carbón; (B) Lámina de grafito; (C) Tejido de carbón; (D) Malla de carbón; (E) Grafito granular; (F) Carbono granular activado; (G) Filtro de carbón; (H) Carbón vitrificado reticulado; (I) Cepillo de carbón; (J) Malla de acero inoxidable.

Sustratos

Las MFCs se caracterizan por convertir residuos orgánicos incluyendo aguas residuales y biomasa lignocelulósica en electricidad [11]. La obtención de energía a partir de una gama amplia de residuos orgánicos complejos se considera como una forma de bioenergía que puede ser importante en el futuro, por ejemplo, en la energización de plantas de tratamiento de aguas residuales a partir de aguas residuales.

El sustrato o fuente de biomasa se considera como uno de los factores más importantes que afectan la generación de energía en una MFC [91]. Los sustratos usados en MFCs pueden ser desde compuestos puros hasta mezclas complejas de materia orgánica presente en aguas residuales. Entre los sustratos más comunes o usados en experimentación se encuentran:

Acetato: Es el sustrato más usado como fuente de carbono para inducir el crecimiento de poblaciones bacterianas electroactivas. Además el acetato es el producto final de varias rutas metabólicas para fuentes de carbono de un orden mayor (por ejemplo un agua residual doméstica). Se han obtenido densidades de potencia de 0.8 mA/cm^2 [14] utilizando este sustrato como fuente de materia orgánica para los microorganismos.

Glucosa: Es otro de los sustratos ampliamente usados en prototipos a escala de laboratorio. Se ha encontrado que usando este tipo de sustrato para cierta clase de microorganismos se pueden obtener mejores resultados en la obtención de energía eléctrica. Se han reportado densidades de corriente de 0.7 mA/cm^2 [8].

Agua residual sintética: Es un sustrato preparado en laboratorio con la finalidad de simular un tipo específico de agua residual sintética. Tiene varias ventajas el usar un tipo de sustrato como este, entre ellos el poder estandarizar el tipo de sustrato para múltiples experimentos, lo cual permite conocer con exactitud los componentes presentes en el agua residual. Se han obtenido densidades de corriente entre 0.067 mA/cm^2 [92] y 0.37 mA/cm^2 .

Otros tipos de sustratos han sido utilizados incluyendo aguas residuales domésticas e industriales reales [11], [20]. También como otro tipo de compuestos puros. Sin embargo los anteriormente expuestos resumen el tipo de sustratos más utilizados en MFCs.

1.6 Microorganismos

Los microorganismos son considerados como el biocatalizador en las MFCs [93]. Estos permiten la liberación de electrones y protones para obtener las reacciones deseadas de oxidación (sustrato o combustible) y reducción (oxígeno) para obtener energía eléctrica y agua como subproducto. Esta es la principal diferencia con respecto a las celdas de combustible convencionales las cuales se valen de metales preciosos como el platino para obtener estas reacciones.

Algunas bacterias del género de las proteobacterias como la *Geobacter metallireducens* descubierta en 1987 en los sedimentos del río Potomac¹ tienen la capacidad de transferir electrones fuera de su pared celular gracias a la descomposición que realizan sobre componentes orgánicos. Estas bacterias son llamadas exo-electrógenas, es decir que tienen la habilidad de transferir electrones fuera de su pared celular [94].

La electromicrobiología una nueva rama de la microbiología estudia las propiedades de intercambio de electrones entre microorganismos y dispositivos electrónicos. Además de las funcionalidades de estas bacterias en el campo de la bioelectrónica [23].

¹ <http://www.geobacter.org/>

Dadas estas definiciones un microorganismo exoelectrógeno puede transferir electrones a un electrodo por tres formas posibles: a) Transferencia de electrones de corto alcance por los microorganismos en asociación cercana con la superficie de los electrodos a través de proteínas activas llamados citocromos encargados de extraer los electrones desde el interior hacia superficie exterior de membrana celular, b) Transferencia de electrones a través de la reducción de moléculas solubles transportadoras de electrones liberados por la membrana celular, c) transporte de electrones de largo alcance a través de biopelículas conductivas gracias a un tipo especial de nanocables presentes en ciertos tipos de bacterias. (Figura 6)

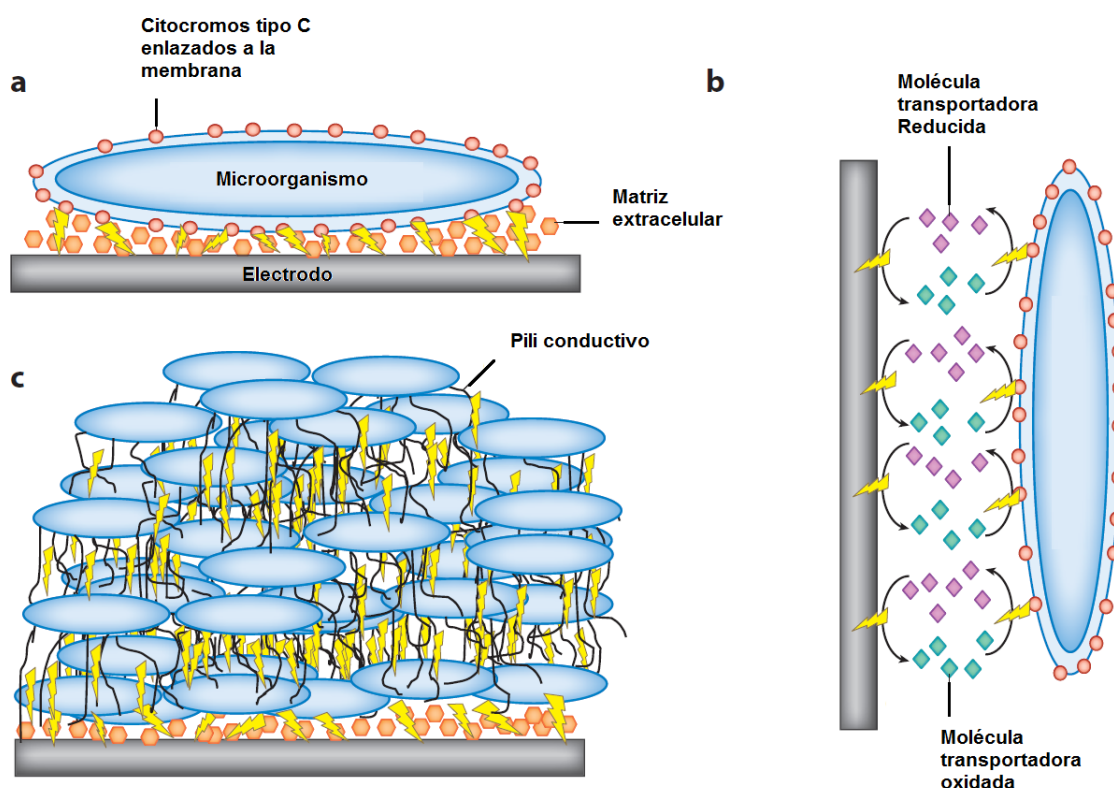


Figura 6. Métodos de transferencia de electrones. (Modificado de [23]) a) transferencia de electrones a través de proteínas Citocromo tipo C, b) Transferencia de electrones a través de la oxido-reducción de moléculas solubles, c) transporte de electrones de largo alcance a través de biopelículas conductivas.

1.7 Densidades de corriente y potencia

Prototipos iniciales de celdas de combustibles presentaron densidades de potencia entre 1 mW/m^2 y 40 mW/m^2 . [95]. Actualmente el uso de electrodos con mayores áreas superficiales, prototipos de cátodo al aire, el uso de separadores y el uso de mejores

materiales en los colectores de corriente han llevado a niveles de potencia de hasta 6.9 W/m^2 [25] como se puede observar en la Figura 7.

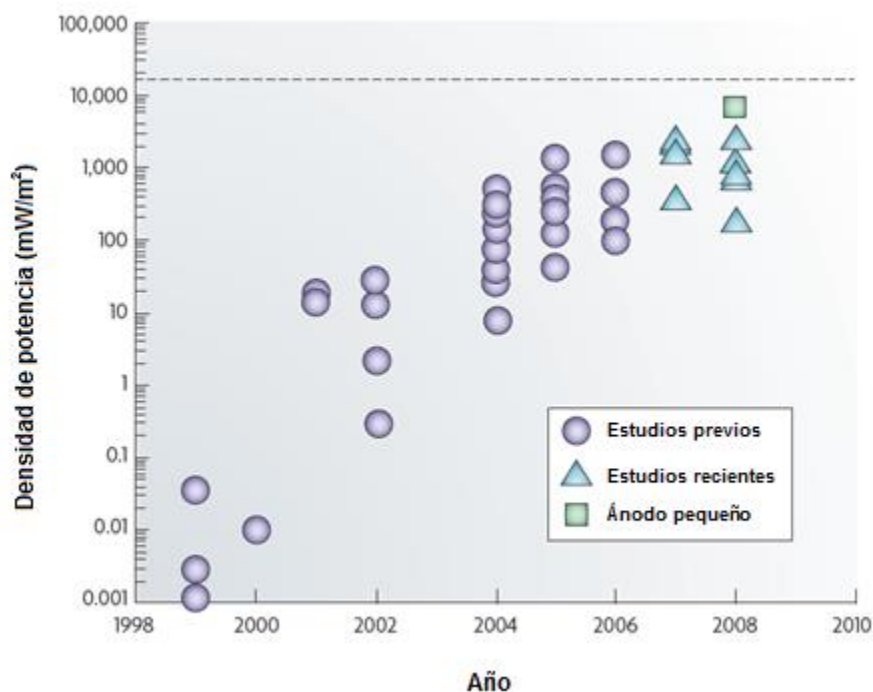


Figura 7. Densidades de potencia actuales en MFCs (Modificado de [25])

1.8 Aplicaciones

La mayoría de las aplicaciones han sido desarrolladas en laboratorio sin embargo algunas han sido implementadas en sistemas reales como redes de sensores inalámbricos y fuentes de energía para alimentación de instrumentos de medida oceánicos y en el tratamiento de aguas residuales.

Por ejemplo, aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales domésticas [96], [72] o aguas residuales industriales [97]. Otras aplicaciones se han enfocado en el desarrollo de sistemas electrónicos para el aprovechamiento de la energía generado por las celdas [74] y el posterior uso de esta energía en aplicaciones de redes de sensores inalámbricos [33], como fuente de alimentación para sensores oceánicos [98] o en la energización de dispositivos electrónicos [99], como dispositivos de implantes médicos [100] y como biosensores de demanda biológica de oxígeno y toxicidad de aguas [101].

Otras aplicaciones que están tomando fuerza son en la desalinización de agua de mar y la producción simultánea de energía eléctrica [77].

2. Fundamento teórico y modelamiento

2.1 Leyes de la termodinámica

Un análisis termodinámico de los procesos de conversión de energía es importante cuando se realiza un modelamiento de un proceso electroquímico como el caso de celdas de combustible [102]. De esta forma se definirán los siguientes conceptos básicos como base para presentar algunos modelos eléctricos equivalentes de celdas de combustible que se han desarrollado.

La primera ley de la termodinámica hace referencia a la conservación de la energía, es decir, que la energía puede cambiar de una forma a otra pero su cantidad total permanece constante [103].

De manera general se tendría que la diferencia en el contenido energético de un sistema es igual a la diferencia entre la energía de entrada al sistema y la energía que sale del sistema:

$$E_{entrada} - E_{salida} = \Delta E \quad (3)$$

Esta definición también puede mostrarse como el cambio de energía interna del sistema en términos del calor que entra al sistema (dQ) versus el trabajo realizado por este (dW), de esta forma se tendría [104]:

$$dE = dU = dQ - dW \quad (4)$$

La segunda ley de la termodinámica afirma que la energía tiene cantidad y calidad y que los procesos reales ocurren hacia donde disminuye la cantidad de energía, es decir tienen una dirección definida [103].

La entropía es una propiedad termodinámica que puede verse como una medida del desorden molecular [103]. Esta propiedad tiene gran utilidad para describir la segunda ley de la termodinámica y está definida como:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (5)$$

Donde dQ es el calor que entra al sistema a una temperatura T dada.

La segunda ley de la termodinámica puede ser escrita de la forma infinitesimal como [102]:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (6)$$

De esta forma la segunda ley de la termodinámica no solo demuestra que la energía tiene cantidad y calidad sino que los procesos tienen una dirección específica.

2.2 Balances de reacción

Las principales reacciones anódicas y catódicas en MFCs [40], [42], [63], [105], [106], [107], [108][42] se muestran en la Tabla 2. Se destacan la oxidación por medio biológico del acetato o la glucosa (como combustibles típicos en MFCs) en la cámara anódica y la reducción del oxígeno a agua o a grupos hidroxilos en la cámara catódica. En el presente trabajo se presenta la Ecuación (10 de la Tabla 2 solo de manera informativa ya que algunos autores [48], [109] han propuesto está reacción en el cátodo en vez de la reducción de oxígeno a agua de la ecuación (8).

Tabla 2. Reacciones anódicas y catódicas típicas en una MFC

Reacción anódica	Reacción catódica
(7) $2CO_{2(g)} + 7H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(s)} + 2H_2O_{(l)}$	(8) $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$
(9) $6CO_{2(g)} + 24H^+ + 24e^- \rightleftharpoons C_6H_{12}O_{6(s)} + 6H_2O_{(l)}$	(10) $O_{2(g)} + 4e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$

2.3 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs o entalpía libre [103] es el potencial de energía a temperatura y presión constantes disponible para favorecer una reacción, por ejemplo, los electrones en una celda electroquímica se desplazan desde un potencial libre de mayor potencial a uno de menor potencial. La expresión para la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (11)$$

Donde H representa la entalpía del sistema y se define como el producto de la presión y el volumen (PV). T representa la temperatura y S la entropía.

Para una reacción electroquímica el máximo trabajo eléctrico (W_e) es determinado por el cambio en la energía de Gibbs.

$$\Delta G = -W_e = -n_e F \Delta E \quad (12)$$

Donde n_e hace referencia al número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96487 C/mol) y ΔE es la diferencia de potencial entre los electrodos.

La expresión para la energía libre de Gibbs también se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q) \quad (13)$$

Donde ΔG^0 es la energía libre de Gibbs estándar, R la constante universal de los gases, T la temperatura en grados kelvin y Q es el coeficiente de reacción, el cual es una relación entre la concentración de los productos y los reactivos de cada semireacción.

2.4 Potenciales estándar de reducción y Ecuación de Nernst

A partir de la energía libre de Gibbs se puede llegar a una expresión en términos del potencial estándar de la celda conocido como el potencial de Nernst. Combinando la ecuación (12) y (13) se obtiene la ecuación de Nernst de la ecuación (14). Este potencial representa el voltaje interno de una celda de combustible bajo condiciones de equilibrio, es decir sin una carga conectada a la salida de la celda.

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (14)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Productos]^p}{[Reactivos]^q} \right) \quad (15)$$

De esta ecuación se puede concluir que el voltaje interno de la celda depende de un voltaje fijo o estándar menos un factor que depende de la concentración de los reactivos y productos y la temperatura en la celda.

2.5 Modelamiento - Generalidades

Los modelos han sido ampliamente aceptados como una forma de estudiar fenómenos complejos para investigaciones experimentales a un bajo costo y a un menor tiempo comparado con realizar cambios en los sistemas actuales. Los modelos de sistemas pueden clasificarse como se muestra en la Figura 8.

Para el caso de celdas de combustible modelos mecánicos basados en los principios físicos y matemáticos han sido desarrollados. Estos modelos se han utilizado (en celdas

de combustible tipo PEMFC y SOFC) para representar el comportamiento eléctrico en base a la curva característica de voltaje-corriente de las celdas y las pérdidas internas de voltaje [102], [110].

Estos modelos han descrito el comportamiento no lineal de la curva característica de voltaje-corriente y a la vez el comportamiento dinámico debido principalmente al efecto de capacitancia de doble capa generado entre los electrodos y la membrana (definido más adelante). Este efecto capacitivo representa un comportamiento que varía en el tiempo de acuerdo a los cambios o la utilización de cargas transitorias.

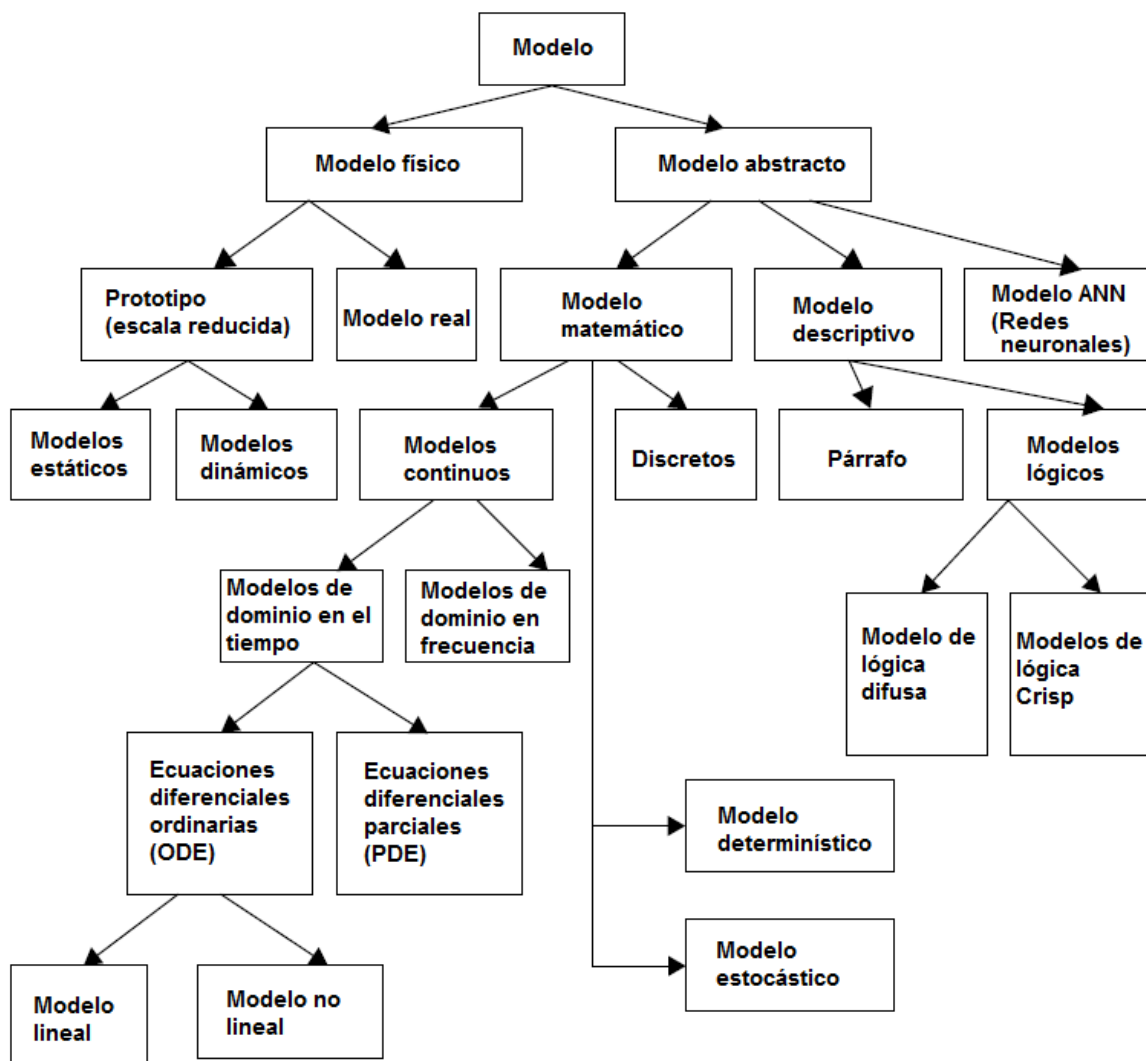


Figura 8. Clasificación de modelos de acuerdo con [111]

Para el caso de los modelos mecanísticos también conocidos como modelos de caja blanca, los parámetros pueden ser conocidos o no conocidos. Algunos parámetros son

obtenidos a partir de expresiones matemáticas, mientras que otros se obtienen a partir de experimentación.

Para el caso de parámetros desconocidos o de difícil obtención algunos autores han propuesto metodologías de modelamiento mixto o semi-mecanístico [112]. Para este tipo de modelamiento los parámetros no conocidos del sistema son determinados mediante estructuras de modelo difusas o de redes neuronales. De esta forma un modelo semi-mecanístico estaría compuesto por un modelo híbrido de caja blanca y uno de caja negra. El modelo de caja negra permitiría determinar los parámetros desconocidos y utilizaría las técnicas descritas anteriormente.

A continuación se presenta en la Figura 9 la representación de algunos modelos vs su complejidad.

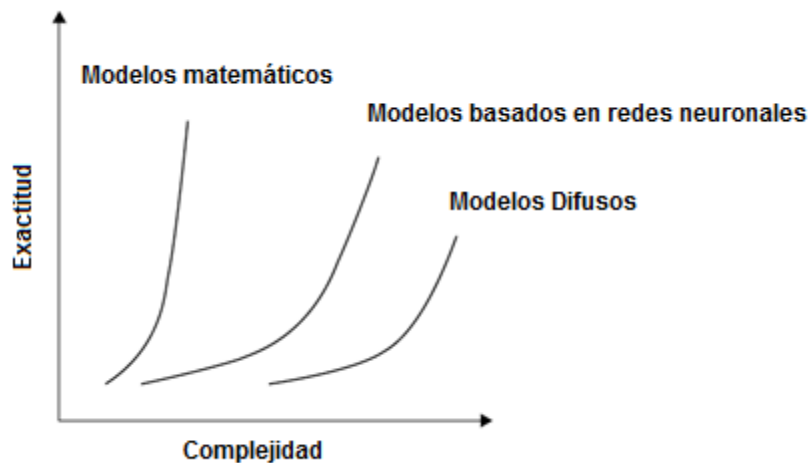


Figura 9. Clarificación de algunos modelos de acuerdo a su complejidad (modificado de [111])

2.6 Modelamiento en celdas de combustible de hidrógeno

El circuito de la Figura 10 muestra un circuito equivalente de una celda de combustible tipo PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) con una carga conectada a la salida.

El modelo muestra que la tensión en los terminales de salida de la celda de combustible, es menor la tensión interna de la celda, la cual se obtiene a partir de la ecuación de Nernst. Esta diferencia de voltajes es debido a una serie de pérdidas internas o caídas de potencial como lo son: pérdidas de activación, óhmicas y concentración en la celda de combustible.

Las caídas de voltaje internas son función de la corriente que circula por la carga y la temperatura o presión en la celda.

El voltaje en los terminales de salida de la celda está dado por:

$$V_{cell} = E_{cell} - V_{act,cell} - V_{ohm,cell} - V_{conc,cell} \quad (16)$$

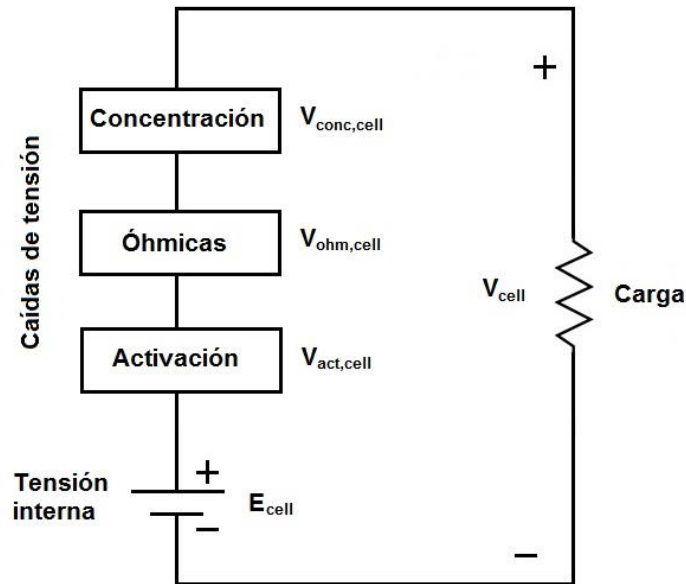


Figura 10. Circuito equivalente de una celda de combustible tipo PEM. (Modificado de [102])

Un parámetro que afecta la respuesta dinámica de la celda de combustible es la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica debido a las capas ánodo-membrana y cátodo-membrana que se forman en la celda. Este efecto conocido como efecto capacitivo de doble capa hace que la celda se comporte como un capacitor de algunos faradios [105]. Este comportamiento es conocido como capacitancia de doble capa y se representa como un capacitor en paralelo con las resistencias de activación y concentración como se aprecia en la Figura 11.

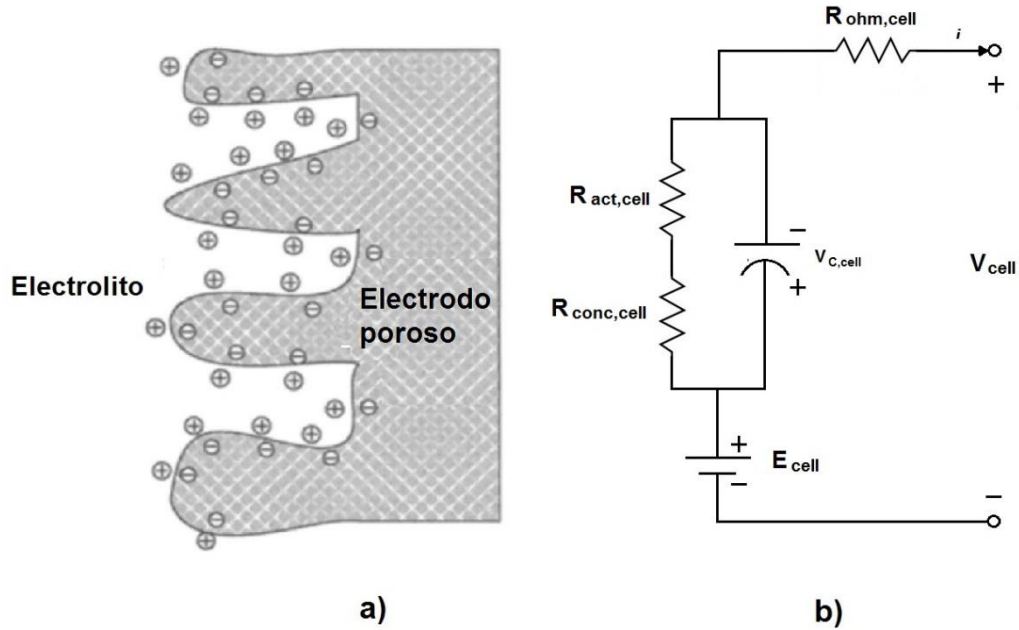


Figura 11. a) El efecto de carga de doble capa en la superficie del electrodo, b) circuito eléctrico equivalente. [102]

En la Figura 11 (a) se muestra la distribución de carga eléctrica (iones positivos y negativos) debido al efecto capacitivo en la celda. El circuito de la Figura 11b complementa el modelo de la Figura 10 agregando el capacitor de doble capa.

Este valor de capacitancia viene dado por:

$$C = \varepsilon \frac{A}{l} \quad (17)$$

Donde ε representa la permitividad eléctrica de la membrana (electrolito), A el área efectiva entre la membrana y el electrodo y l la distancia entre ambos componentes.

En la Figura 12 se ilustra un diagrama de bloques del modelo de una celda tipo PEMFC [102], teniendo en cuenta las pérdidas expuestas previamente:

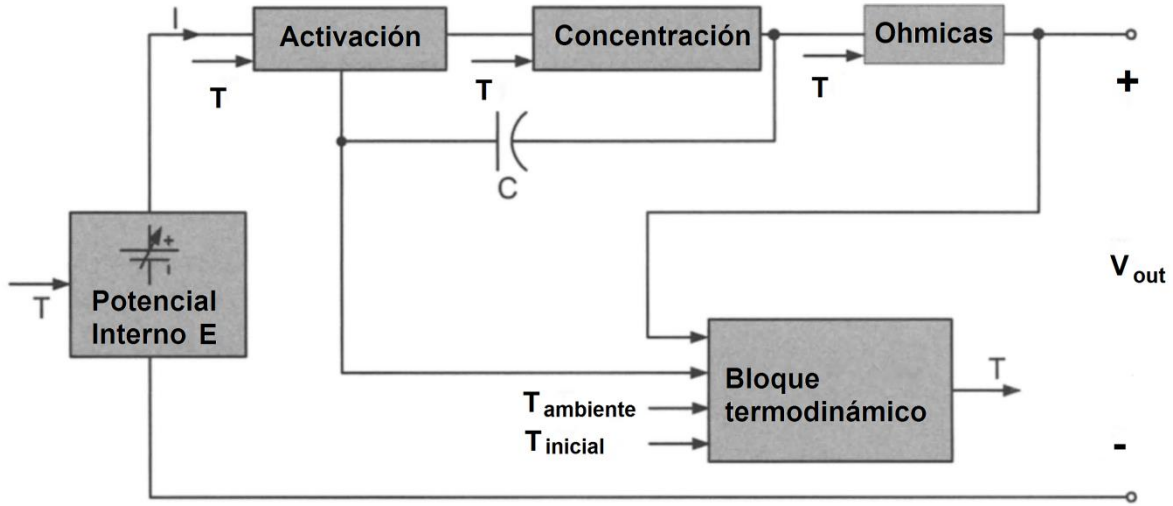


Figura 12. Modelo eléctrico de una celda tipo PEMFC. [113]

El modelo por bloques de la Figura 12 propone un enfoque práctico desde el punto de vista de la ingeniería eléctrica, ya que caracteriza cada una de las pérdidas de tensión internas de una celda tipo PEMFC y analiza el efecto dinámico debido al condensador de doble capa. Cada uno de los bloques de la Figura 12 fue implementado en Matlab® simulink [102]. El bloque termodinámico es necesario en este tipo de celdas ya que la temperatura de operación es considerablemente mayor a la ambiente (entre 60 °C y 100°C) y tiene un efecto significativo en el potencial de circuito abierto y cada una de las pérdidas de tensión. Para el caso de las MFCs este bloque puede despreciarse debido a que estas celdas operan a temperaturas cercanas a la ambiente.

Un primer acercamiento al modelo propuesto en esta tesis fue la implementación del modelo para una MFC de doble cámara en Matlab® Simulink. Se implementaron bloques en simulink que representaban el potencial interno de la celda y las pérdidas internas de tensión [52]. La corriente producida en una reacción electroquímica se incrementa exponencialmente con el voltaje de pérdidas de activación [110]. La ecuación que describe este comportamiento es conocida como la ecuación de Butler-Volmer, definida como:

$$i = i_0 \left(e^{\alpha_1 \left(\frac{F}{RT} \right) \Delta V_{act}} - e^{\alpha_2 \left(\frac{F}{RT} \right) \Delta V_{act}} \right) \quad (18)$$

Donde:

$$i_0 = A e^{-E_{act}/RT} \quad (19)$$

i_0 es la corriente de intercambio de equilibrio, el cual es un parámetro que determina el desempeño eléctrico de celdas de combustible (A mayores valores de i_0 menores pérdidas de activación), α_1 y α_2 son los coeficientes de transferencia de carga que tiene que ver con la fracción de la energía de activación necesaria para favorecer la reacción de oxidación o reducción., ΔV_{act} las pérdidas de tensión por activación, T la temperatura de operación de la celda, R la constante universal de los gases, F la constante de Faraday y E_{act} la energía de activación.

Es importante aclarar que la ecuación **(18)** solo aplica para un electrodo. Una ecuación idéntica pero con distintos parámetros se usa para calcular las pérdidas de tensión por activación en el otro electrodo.

Para despejar la tensión de pérdidas por activación sería necesario aplicar un método numérico para resolver la ecuación de Butler-Volmer. Sin embargo distintas aproximaciones a esta ecuación se han utilizado en la literatura [114]. Estas aproximaciones son útiles cuando se conoce el rango de aplicabilidad de la ecuación.

Por ejemplo cuando las pérdidas por activación son grandes ($\Delta V_{act} > 200\text{mV}$) uno de los dos términos de exponenciales de la ecuación **(18)** se desprecia y la ecuación se podría aproximar a:

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (20)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Tafel, la cual es válida para $\frac{i}{i_0} > 4$.

Para el rango $\frac{i}{i_0} < 1$ la ecuación de B-V se puede aproximar a una expresión lineal de la forma:

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{F} \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (21)$$

Cuando los coeficientes de transferencia de electrones α_1 y α_2 son iguales la ecuación se representa con una función de seno hiperbólico inverso teniendo en cuenta que

$$\sinh(x) = \frac{1}{2} * (\exp^x - \exp^{-x}) \quad (22)$$

Las pérdidas de activación se podrían expresar de la siguiente forma:

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{\alpha_1 F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right) \quad (23)$$

Bajo ciertas condiciones esta aproximación sigue de manera muy exacta la solución de la ecuación de B-V por métodos numéricos y es considerada como una muy buena simplificación si los coeficientes de transferencia de carga se suponen iguales.

En la Figura 13 se puede observar una comparación de las pérdidas de activación calculadas mediante la ecuación de B-V y las aproximaciones descritas para una celda de combustible de óxido sólido (SOFC). Para el intervalo $1 < \frac{i}{i_0} < 4$ la aproximación lineal y de la ecuación de Tafel no son válidas. La aproximación por seno hiperbólico es válida en este intervalo, sin embargo, se aproxima bajo el supuesto de que los coeficientes de transferencia de electrones son los mismos.

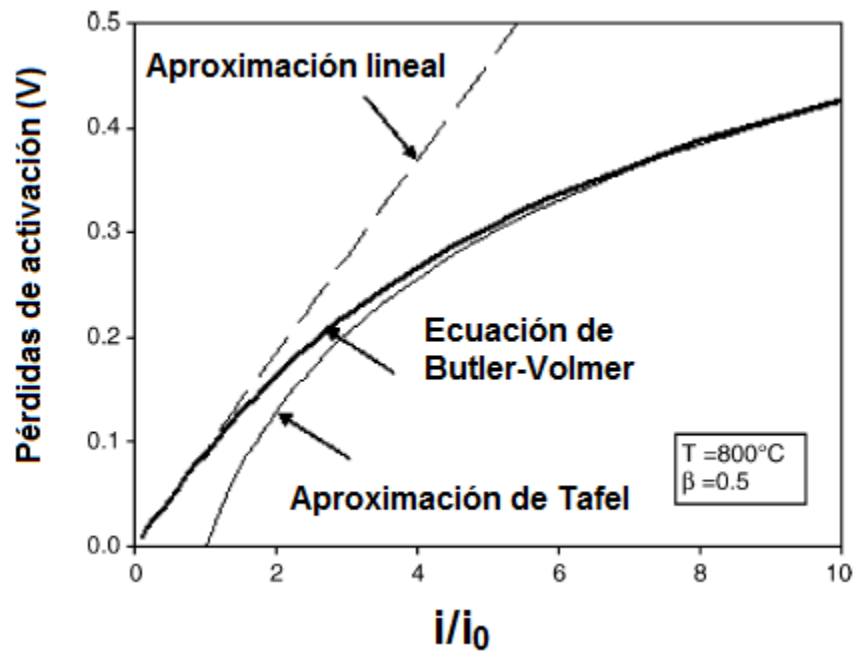


Figura 13. Comparación Voltaje de activación mediante la ecuación de B-V y sus aproximaciones. [114]

2.7 Curva de polarización

Bajo condiciones de no equilibrio las MFCs presentan una curva de voltaje-corriente característica como se aprecia en la Figura 14:

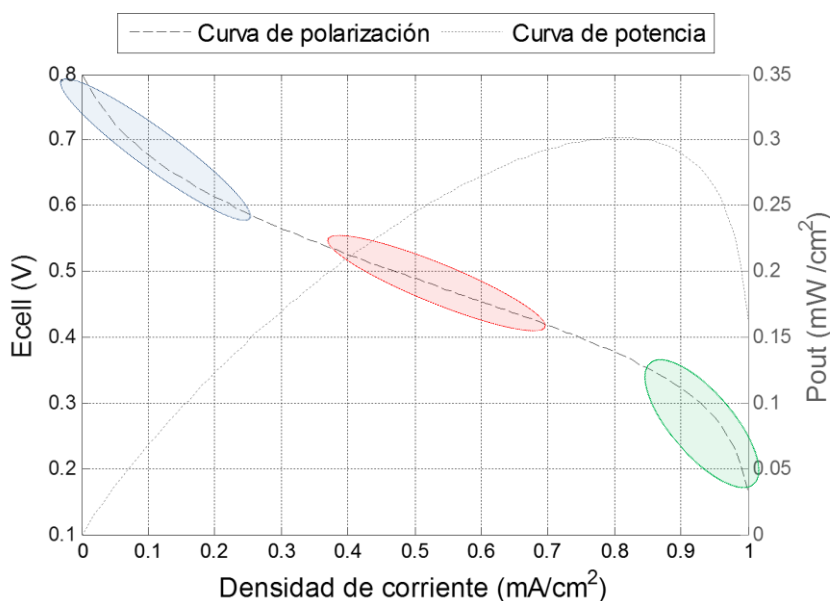


Figura 14. Curva característica de Tensión-corriente de una MFC

Señalados en círculos de colores se representan las pérdidas de tensión más representativas. En azul a corrientes bajas las pérdidas por activación son las más dominantes, en rojo a corrientes intermedias las pérdidas óhmicas son predominantes y en verde a corrientes altas las pérdidas por concentración son las más representativas. De esta gráfica también se puede observar que la máxima densidad de corriente está alrededor de 1 mA/cm². Como punto de comparación una celda de hidrógeno convencional puede producir máximas corrientes alrededor de 1 A/cm².

En electroquímica el término polarización o sobrepotencial es equivalente a decir pérdidas de tensión internas en un sistema electroquímico.

2.8 Pérdidas internas derivadas de conceptos electroquímicos

Pérdidas de activación

Las pérdidas de activación son causadas por la lentitud de la reacción en la superficie de los electrodos [115]. Esta pérdida de voltaje se da para mantener la reacción química de transferencia de electrones del electrodo negativo hacia el electrodo positivo. Este comportamiento es no lineal y dependiente de la corriente de carga y la temperatura. Este fenómeno se observa para densidades de corriente pequeñas.

Las pérdidas de voltaje de activación se obtienen a partir de la ecuación de Butler-Volmer o alguna de sus aproximaciones.

Pérdidas Óhmicas

La resistencia óhmica de una celda de combustible representa las pérdidas de voltaje debido a la conducción de carga eléctrica y a iones a través de los electrodos y la membrana. Se determina por la resistencia de la membrana, la resistencia de conducción entre la membrana y los electrodos y las resistencias de los electrodos. También tiene una fuerte relación con la geometría de la celda (distancia entre los electrodos, área de la membrana y los electrodos) y la conductividad del medio o solución donde se encuentran los electrodos.

El valor de la resistencia puede ser reducida manteniendo la membrana bien hidratada [116].

Pérdidas de concentración

Las pérdidas por concentración son causadas por la difusión de iones a través de la membrana (o electrolito) lo cual produce un incremento en los gradientes de concentraciones y conlleva a una disminución de la velocidad de transporte. Este fenómeno se presenta a densidades de corriente altas donde la velocidad de transporte de los reactivos o productos es lenta hacia o desde los lugares de reacción (superficie del catalizador).

Estas pérdidas se pueden obtener a partir de la ecuación de Butler-Volmer mediante:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (24)$$

Donde C_S es la concentración superficial en el lugar de la reacción, C_B es la concentración de volumen del gas en la cámara gaseosa, z es el número de electrones que participan en la reacción.

Expresando las pérdidas de concentración en función de la corriente se tendría:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{limit}} \right) \quad (25)$$

Donde I_{limit} es la densidad de corriente máxima posible a la cual los reactivos son consumidos a su máxima tasa de reemplazo [114]. Esta corriente también es conocida como la corriente de corto circuito.

Pérdidas debido al paso de combustible y corrientes internas

Estas pérdidas de energía son debidas al paso de combustible o electrones a través del electrolito. En celdas tipo PEMFC tienden a ser muy pequeñas y pueden ser despreciables.

Pérdidas debido a los procesos metabólicos de los microorganismos

Debido a que los microorganismos están consumiendo los nutrientes presentes en la cámara anódica de la celda de combustible, la concentración del sustrato se verá reducida con el pasar del tiempo. Debido a esto el potencial interno de la celda se reducirá. Para modelar las velocidades del crecimiento bacteriano y las variaciones en la concentración del sustrato se suele usar un modelo de Monod o un Haldane [117].

2.9 Modelamiento de Celdas de Combustible Microbianas

El primer reporte sobre un trabajo de modelamiento eléctrico en MFCs data del año 1995. Xia-Chang y colaboradores [118]. Este modelo electroquímico propuesto se basó en datos experimentales y en el análisis de procesos bioquímicos y electroquímicos. Las simulaciones de este modelo mostraron que existe una relación entre la corriente de salida de la celda, la concentración del sustrato o combustible a utilizar, la concentración de mediadores sintéticos y otras variables de interés. Este modelo fue el primero en presentar la relación entre la corriente de salida de la celda y los sobrepotenciales.

Los autores de este trabajo realizaron un experimento utilizando bacterias provenientes de sedimentos del Mar Báltico a 10m de profundidad. Estas bacterias no tenían clasificación alguna. Utilizaron glucosa como fuente de carbono y una configuración de doble cámara (cámara anódica y catódica) utilizando una membrana de intercambio de protones. Los resultados experimentales fueron validados con el modelo propuesto.

Sin embargo este modelo asumía por ejemplo que la difusión del oxígeno presente en el aire en la superficie del cátodo era lo suficientemente rápida como para no afectar la potencia de salida de la celda. Investigaciones más recientes han mostrado que la reacción catódica puede limitar de forma significativa el desempeño eléctrico de una MFC a diferencia de lo propuesto por Xia-Chang y colaboradores. El modelo también asumió que los procesos de transferencia de masa son más rápidos que los procesos bioquímicos y las reacciones de oxidación-reducción. De esta forma se asumió que las concentraciones de los reactantes en la solución era la misma que en la superficie de los electrodos y en el interior de la bacteria.

Este modelo calculó la corriente de la celda basándose en la Ley de Faraday, ajustando algunas constantes de velocidad de reacción. El potencial termodinámico de la celda fue calculado con base en la ecuación de Nernst y los sobrepotenciales (pérdidas de tensión) de activación y óhmicos fueron calculados. El modelo despreció las pérdidas de tensión por concentración en ambos electrodos.

En el año 2007 Picioreanu [30] describe y evalúa un modelo computacional para MFCs basado en mediadores redox (oxido-reducción) con varias poblaciones bacterianas suspendidas en el medio y formando biopelículas. El modelo estudia las reacciones

biológicas, químicas y electroquímicas que pueden suceder en el medio, en la biopelícula y en la superficie del electrodo.

El modelo estudió la evolución de distintos parámetros de la celda en el tiempo como la corriente, la carga eléctrica, la tensión, la potencia, el consumo de sustrato y el crecimiento de la biomasa suspendida o adherida a la superficie del electrodo bajo distintas condiciones de operación.

El autor utilizó la cinética de Buttlar-Volmer como modelo para describir la corriente en términos del sobrepotencial de activación. Sin embargo en el modelo agrupa algunos parámetros y omite el cálculo de las pérdidas por concentración en ambos electrodos.

El modelo presentado por Piciooreanu para una ventana de tiempo de 15 días, tardó 6 minutos, 30 minutos y 14 horas para las simulaciones de una dimensión, dos dimensiones y tres dimensiones respectivamente.

El modelo presenta un extenso listado de parámetros dentro de los cuales se destacan: concentración inicial del sustrato, coeficientes de difusión de las especies en el medio, características geométricas de la celda, Potencial de cátodo, corriente de intercambio de equilibrio, parámetros cinéticos de la bacteria entre otros.

Uno de los modelos más reportados en la literatura fue el propuesto en el año 2007 por Marcus y colaboradores [50]. El modelo es conocido como Nernst-Monod y se aprecia en la ecuación 25:

$$J = J_{max} * \left(\frac{1}{1 + \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E_{KA}) \right]} \right) \quad (26)$$

Este modelo se deriva de la ecuación de monod de modelos biológicos de crecimiento y consumo de sustrato por parte de microorganismos. Además combina este modelo con aspectos electroquímicos para calcular la relación J-V de biopelículas de bacterias ARB formadas sobre un ánodo..

De la Ecuación 25 se tiene que J es la densidad de corriente, J_{max} es la densidad máxima de corriente, E es el potencial del ánodo, E_{KA} es el potencial de punto medio, n el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, R la constante Universal de los gases y T la temperatura. Este modelo fue propuesto para representar las curvas de tensión-corriente (J-V) obtenidas mediante voltametrías cíclicas en el ánodo de MFCs basadas en cepas de *Geobacter sulfurreducens*. Este modelo enfocado en analizar el comportamiento de la biopelícula es un modelo dinámico, unidimensional, y multi.especie.

Los autores en este estudio denominaron bacterias que respiran el ánodo (ARB) a las bacterias capaces de transferir electrones de sustratos reducidos a un electrodo sólido.

En este modelo se asume que la biopelícula es una matriz conductora con un parámetro de conductividad conocido, también que la biomasa activa es la encargada de transferir electrones a la matriz conductora formada para la biopelícula microbiana, la tasa de utilización del sustrato depende de la concentración local del sustrato y el potencial, se desprecia el sobrepotencial en la biopelícula (resistencia de la biopelícula), la biopelícula tiene una conductividad mixta de resistencia despreciable (flujo de iones y electrones), el cambio en el pH en la biopelícula es despreciable debido al uso de soluciones reguladoras y la transferencia de electrones de la bacteria a la biopelícula es rápida (se han reportado tasas de transferencia de electrones de *Geobacter sulfurreducens* en electrodos de 5×10^{16} electrones por segundo por mg de proteína[37]) y reversible.

Este modelo fue validado de forma experimental por Torres [119] en el año 2008. En su modelo los parámetros ajustados fueron la corriente máxima y el potencial de punto medio los cuales son parámetros dependientes del tipo de bacteria usada en el experimento. En la figura 25 se presentan los resultados del modelo Nernst-Monod el cual fue ajustado con base en los datos experimentales en distintos periodos de tiempo. Los primeros escaneos de tensión (técnica LSCV) muestran corrientes más pequeñas producidas mientras que los escaneos del 5-9 muestran valores más altos de corriente. Sin embargo este modelo no predecía el valor de corriente cero al potencial de equilibrio.

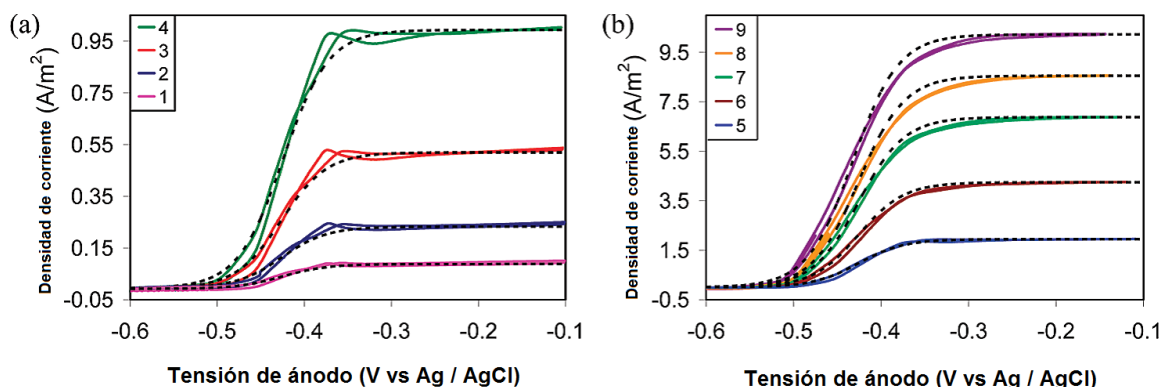


Figura 15. Ajuste del modelo Nersnt-Monod dado las prueba experimentales de voltametrías cíclicas a escaneos bajos (LSCV) en el tiempo. a) Curvas LSCV 1-4 experimentales y ajuste del modelo. b) Curvas LSCV 5-9 experimentales y ajuste del modelo. Tomado de [119]

Otros modelos se han planteado dado que el modelo Nernst-Monod no siempre predice o se ajusta a los datos [120]. Dentro de estos modelos se destacan el modelo Butler-Volmer-Monod [51] propuesto por Hubertus y colaboradores en el año 2011 y el modelo Nernst-Ping-Pong [121] propuesto por Peng y colaboradores en el año 2013. Estos modelos incluyeron nuevos conceptos que permitieron ajustar mejor las curvas J-V o de polarización del bioánodo pero aun asumiendo una única reacción de oxido-reducción a lo largo de la ruta de transporte de electrones.

En el año 2009 Wen y colaboradores proponen un modelo eléctrico para una MFC utilizando como sustrato aguas residuales de una cervecera [122]. Este modelo se basó en la curva de polarización de una MFC de cámara sencilla y cátodo al aire y cuantificó las pérdidas internas. Este modelo semi-empírico utiliza parámetros para ajustar el modelo que carecen de significado físico y asume una única expresión para calcular las pérdidas por concentración, teniendo en cuenta que estas pérdidas son apreciables tanto en el ánodo como en el cátodo. Para el caso de las pérdidas por activación el modelo no incluye parámetros como la corriente de intercambio de equilibrio o los coeficientes de transferencia de electrones. Sin embargo el modelo es el primero en tratar de cuantificar las pérdidas internas de una MFC para la reacción anódica y catódica.

En el año 2010 Picioreanu propone dos modelos: Uno para evaluar el efecto del pH y la geometría de una MFC en su desempeño [44] y un segundo modelo de MFCs con células suspendidas y con mediadores de electrones [47].

En el 2010 Pinto propone el primer modelo de una MFC para dos poblaciones de microorganismos. El modelo describe la competencia entre poblaciones microbianas anodófilas (Forman biopelícula en un electrodo) y metanogénicas (productoras de metano). El modelo utiliza soluciones numéricas rápidas de ecuaciones diferenciales ordinarias para describir el crecimiento y retención de la biomasa en el compartimiento anódico. Los parámetros del modelo fueron estimados y validados usando resultados experimentales obtenidos de cuatro MFCs de flujo continuo y cátodo al aire operadas con distintos valores de resistencia de carga y carga orgánica.

El modelo de Pinto demuestra el efecto de las condiciones de operación de la celda en su desempeño y sugiere formas para maximizar la potencia de salida de la celda.

Para la descripción del comportamiento eléctrico Pinto tiene en cuenta las pérdidas óhmicas y de concentración y omite las pérdidas de activación. De igual forma no diferencia los efectos de cada pérdida en cada electrodo.

Actualmente no hay publicados modelos que describan las pérdidas internas de tensión tanto en el ánodo como en el cátodo y su relación con la corriente. Este modelo pretende cubrir lo anterior y basarse en conceptos que aún se discuten como la conductividad de biopelículas microbianas.

3. Modelo propuesto, métodos y análisis de sensibilidad

Este proyecto de investigación pretende entregar un modelo del comportamiento eléctrico en estado estacionario de una celda de combustible microbiana. Como se observó en el capítulo anterior existen distintas configuraciones, distintos microorganismos (biocatalizadores) y distintos materiales usados en este tipo de tecnología. Estas diferencias conllevan a que cada celda de combustible microbiana tenga un comportamiento y desempeño distinto y además, pueda ser considerada como otro tipo de celda de combustible. Esto se debe a que el empleo de un microorganismo específico limita el desempeño de la celda a un método de transferencia de electrones específico como se observó anteriormente, de igual forma una configuración de MFC de doble cámara con membrana de intercambio de protones difiere en gran medida de una MFC de cámara sencilla (cátodo al aire) y sin membrana.

Actualmente en la literatura las celdas de combustible microbianas hacen parte de las Tecnologías Electroquímicas Microbianas o también llamadas Sistemas Bioelectroquímicos. Sin embargo, no existen diferenciaciones claras o categorías entre las MFCs.

En este estudio se propone categorizar la MFCs de acuerdo con el método de transferencia de carga de los microorganismos de la siguiente forma:

Tabla 3. Categorización propuesta de celdas de combustible microbianas

Tipo de celda	Corrientes típicas (A/m²)
Celdas de Combustible Microbianas de transferencia directa (DTMFCs)	(0.1-2 A/m ²)
Celdas de Combustible Microbianas de Transportadores de Electrones (ESMFCs).	(0.1-1 A/m ²)
Celdas de Combustible Microbianas de Biopelículas Conductoras (CBMFCs)	(1 – 15 A/m ²)
Celdas de Combustible Microbianas de transferencia Sinérgica (STMFCs)	(> 15 A/m ²)

Esta categorización se propone con base en la Figura 6 y los trabajos propuestos por distintos autores [5], [7], [22], [23], [25], [26], [57], [106], [107], [123], [124].

El presente modelo se enfocará en Celdas de Combustible Microbianas de Biopelículas Conductoras (CBMFCs) de doble cámara o cámara sencilla. La principal razón de esta elección es debido a que la cepa *Geobacter sulfurreducens* ha permitido obtener la mayor corriente eléctrica respecto a cultivos microbianos puros. De igual forma, ha sido el microorganismo más estudiado en este tipo de tecnología y por lo tanto del que mayor información respecto a parámetros físicos y cinéticos se cuenta.

El modelo tiene un enfoque de ingeniería eléctrica pero se basa en conceptos de electroquímica y microbiología. El modelo pretende caracterizar una celda de combustible microbiana tipo CBMFC desde el punto de vista eléctrico en estado estacionario. Para esto se integrará y se adaptará la teoría existente para modelar otro tipo de celdas de combustible (PEMFC, SOFC) con conceptos y modelos usados en modelamiento de celdas de combustible microbianas. Basado en estos conceptos será calculada la tensión interna de la celda, las pérdidas internas de activación, concentración y óhmicas en el ánodo y en el cátodo.

Este modelo propuesto se diferencia de los expuestos en la sección 2.9 en que unificará distintos conceptos teóricos para modelar las pérdidas de tensión en ambos electrodos, algo que no ha sido aún propuesto en MFCs en gran parte debido a la escasa información experimental en la literatura donde se calculen parámetros de importancia para el modelo.

En la Figura 16 se presenta el modelo propuesto en bloques. Cada bloque corresponde a un componente del modelo; el potencial interno de la celda y cada uno de los sobrepotenciales o pérdidas de tensión. Debajo de cada bloque se presenta la teoría general utilizada para modelar cada componente.

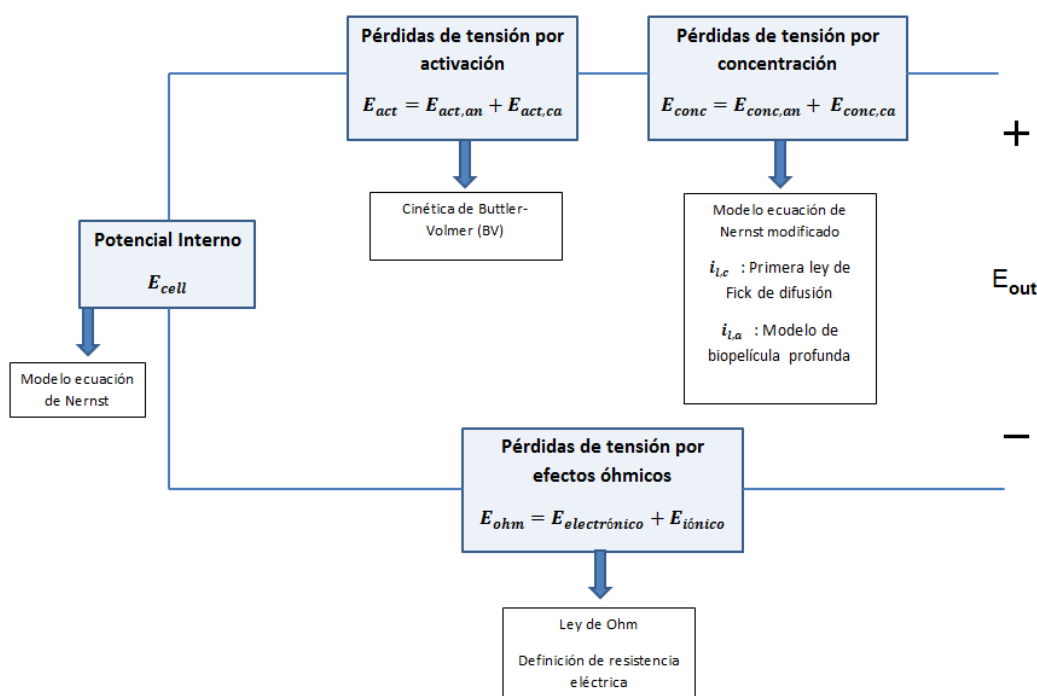


Figura 16. Diagrama del modelo propuesto

El bloque del potencial interno se basará en la ecuación de Nernst expuesta en el capítulo anterior para el cálculo del potencial interno del ánodo y del cátodo. Para calcular cada potencial se parte de las semi-reacciones de la Tabla 4 y se calculan los potenciales estándar de cada semireacción. En este bloque también se utilizará la ecuación de Van't

Hoff para el cálculo de las constantes de Henry, usadas para determinar las concentraciones del oxígeno y el dióxido de carbono disuelto en el medio.

El bloque de pérdidas por activación aplica tanto para las pérdidas del ánodo como del cátodo como se observa en la Figura 16. El modelo se basa en la ecuación de Butler-Volmer, el cual es el modelo más ampliamente usado para representar la relación corriente-tensión de activación en celdas electroquímicas. Dado que la morfología de la biopelícula es fundamental en el desempeño de una CBMFC [125]–[127] en el modelo se incluirá un factor de rugosidad [40] como se presentará en la sección 3.2.

Para el cálculo de las pérdidas de tensión óhmicas se partirá de la definición de resistencia eléctrica y la ley de ohm. Para el cálculo de la resistencia de la biopelícula se propuso en esta investigación el uso de un factor de cubrimiento de la biopelícula como se presenta en la Tabla 10. Para el cálculo de la conductividad de la membrana de intercambio de protones (Nafion N117 dado que es la más ampliamente usada) se utilizará la relación Nernst-Einstein como se presentará en la sección 3.3.

Finalmente el bloque de pérdidas de tensión por concentración se basa en la ecuación de Nernst. En este modelo las corrientes límite de cada reacción son calculadas de formas diferentes. Para el caso de la reacción anódica la corriente límite se calculará con base en parámetros de la cinética microbiana (Biopelículas profundas) y para el caso de la reacción catódica la corriente límite se calculará con base en la Ley de Fick dado que la velocidad de la reacción está limitada por la difusión del oxígeno hacia la superficie del electrodo. Esto se explicará mejor en la sección 3.4.

Una vez se tengan determinadas todas las pérdidas de tensión se podrá obtener la curva de polarización o de tensión-corriente y la curva de densidad de potencia de la CBMFC. Este modelo permitirá identificar parámetros eléctricos fundamentales de CBMFCs como las corrientes de intercambio de equilibrio, la resistencia interna de la celda, parámetros de concentración y las corrientes límites del ánodo y el cátodo.

Un punto fundamental para la propuesta de este modelo fue identificar todos los parámetros de interés y determinar su rango de variación en celdas CBMFCs basadas en cepas de *Geobacter sulfurreducens*. Estos rangos de variación son importantes para el proceso de estimación de parámetros dado que permite definir el espacio de búsqueda. Cada módulo o bloque que integra el modelo tendrá sus supuestos y parámetros y/o variables de entrada.

Desde el punto de vista de la Ingeniería Eléctrica la caracterización y modelamiento de una fuente de energía es de gran importancia para el diseño de sistemas más complejos, la optimización, el trabajo de la fuente de energía en su punto de máxima potencia, entre otros. El modelo se implementará en el software Matlab® 2012b donde las ecuaciones que representan el potencial interno y cada una de sus pérdidas de tensión serán analizadas. Las ecuaciones del modelo provienen de soluciones analíticas de ecuaciones diferenciales y/o aproximaciones de acuerdo a los supuestos de cada sección del modelo. La Metodología propuesta del desarrollo del modelo se presenta en la Figura 17.

El modelo se desarrollará de la siguiente forma:

1. Selección de los modelos para cada bloque de la Figura 16.
2. Se realizarán las modificaciones necesarias de los modelos seleccionados para que se ajusten a las características de una CBMFC
3. Se buscarán los parámetros de interés y sus rangos de variación de acuerdo a la literatura.
4. Se utilizarán datos experimentales (curvas de polarización) de otros autores para identificar los parámetros de interés y validar el modelo. (Se utilizará el 70% de los datos experimentales para la estimación de parámetros)
5. Se utilizará el algoritmo Trust-reflective región implementado en la función lsqcurvefit de Matlab® para regresión paramétrica de sistemas no lineales y de esta forma se estimarán los parámetros de interés.
6. Se utilizará el método de Monte Carlo Bootstrap para estimar los parámetros de interés y así descartar un sobre ajuste del modelo en el paso anterior.
7. Una vez los parámetros han sido estimados el modelo se validará con el restante 30% de los datos experimentales y se utilizará el coeficiente de determinación como prueba de bondad de ajuste.

Los datos experimentales serán tomados de curvas de polarización de CBMFCs basadas en cepas de *Geobacter sulfurreducens* de la literatura [123], [128] y [56].

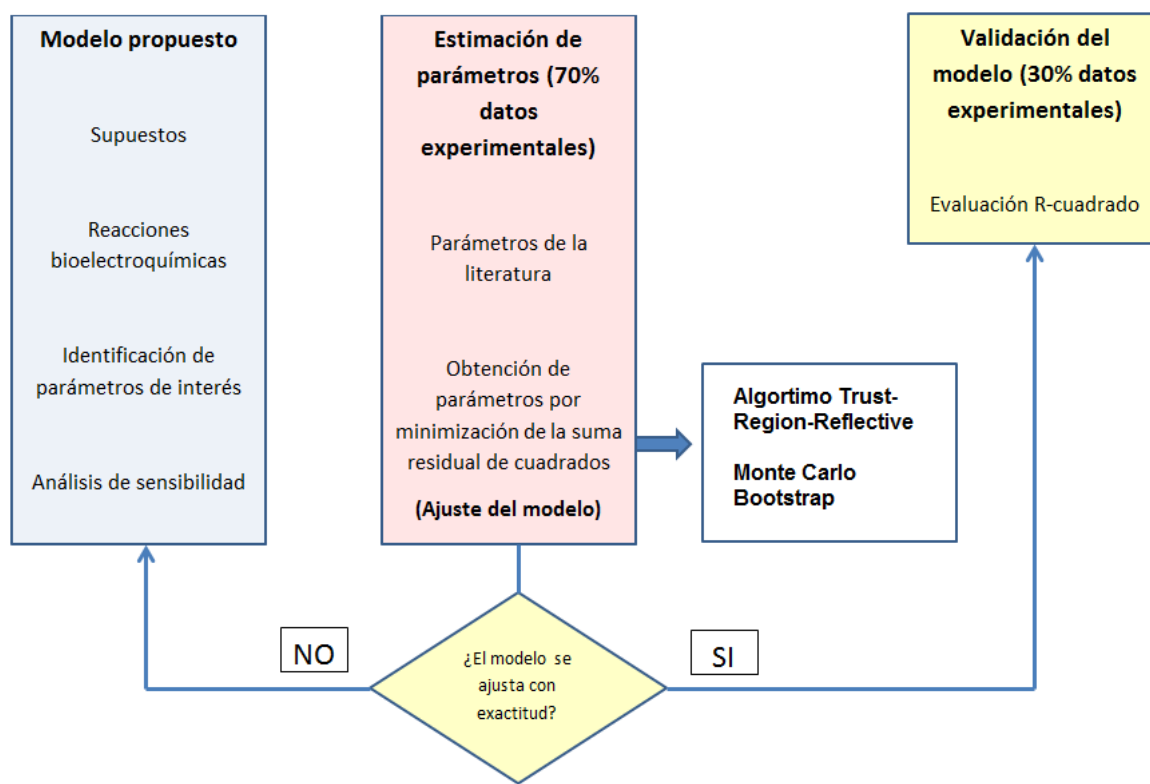


Figura 17. Metodología para el desarrollo del modelo

Como se describirá más adelante, las pérdidas de tensión de una celda de combustible microbiana cuando opera en condiciones de no equilibrio (con flujo de corriente) se pueden dividir en pérdidas intracelulares y pérdidas extracelulares.

Las primeras hacen referencia al potencial requerido para permitir la transferencia de electrones desde la célula hacia el exterior. La segunda hace referencia a las pérdidas de activación, óhmicas (caídas de tensión debido al flujo de corriente a través de la biopelícula microbiana, los electrodos e interconectores y el flujo de iones a través de la membrana tipo PEM) y de concentración y serán modeladas en este trabajo de investigación.

En la actualidad existen ciertas discrepancias entre los distintos modelos propuestos por diferentes autores, sin embargo debido al fuerte componente experimental de los trabajos realizados por Malvankar y colaboradores [26], [37], [38] se ha supuesto modelar la biopelícula microbiana como una matriz conductora.

Supuestos generales del modelo

A continuación se listan los principales supuestos del modelo propuesto:

- Se modelará una Celda de Combustible Microbiana de biopelícula conductora (CBMFC).
- Se utilizará la bacteria *Geobacter sulfurreducens* como biocatalizador de la reacción anódica
- El modelo podrá aplicarse directamente a celdas tipo CBMFCs de doble cámara y cámara sencilla.
- El principal sustrato o fuente de carbono será Acetato o Glucosa.
- Se asumirá que los electrodos (ánodo y cátodo) son de carbón (grafito)
- La biopelícula microbiana se asume como una matriz conductora homogénea con una conductividad y profundidad conocida.
- El modelo aplica para condiciones de estado pseudo-estacionario
 - Condiciones de operación de la celda tipo Batch o Feed-batch
 - La biopelícula ha alcanzado el estado de mayor madurez (estado estacionario de la biopelícula).
 - Se supone una concentración de sustrato constante para el cálculo de la curva de polarización.
 - Se asumen concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono constantes
- Se asume la reacción de reducción del oxígeno a agua en el cátodo.
- Se asume un pH constante en la interfaz electrodo-biopelícula

3.1 Potencial interno de una MFC

Para el desarrollo del modelo del potencial eléctrico propuesto para una celda tipo CBMFC se tuvieron en cuenta los siguientes supuestos:

- Se asume la reducción del oxígeno a agua en el cátodo
- Para el cálculo del cociente de reacción no se tiene en cuenta el efecto de las actividades de los productos y reactantes
- Se utilizó la aproximación de Van 't Hoff para calcular los gases disueltos en el medio
- Se supone que los gases producidos son ideales
- Se introdujo la eficiencia coulombica en la ecuación de Nernst
- Se asume que la presión total en la cámara anódica es ligeramente mayor que la presión total en el cátodo.

Como se expuso en el Capítulo 2, la diferencia de potencial de una MFC puede ser modelada por la ecuación de Nernst y está dada por la diferencia entre el potencial eléctrico de la semireacción de reducción y el potencial eléctrico de la semireacción de oxidación. La ecuación de Nernst permite obtener la máxima tensión en cada semireacción de celda en condiciones de equilibrio termodinámico. En la Tabla 3 se aprecian las semireacciones anódicas y catódicas típicas en MFCs.

La ecuación (28) representa la reducción del oxígeno a agua, es decir la semireacción catódica en donde los electrones, los iones de hidrógeno y el oxígeno recombinan para formar agua como producto.

Para el caso de la reacción anódica la oxidación del ion acetato y la glucosa han sido las más estudiadas. Esto se debe a que son reacciones simples y por lo tanto facilitan el análisis. De igual forma el acetato puede ser un producto secundario de un proceso de tratamiento anaerobio de aguas residuales e incluso un producto de la fermentación de la glucosa. De acuerdo a lo anterior existe el interés por utilizar microorganismos que actúen específicamente cuando se produzca el ion acetato y de esta forma se obtengan productos de valor como la energía eléctrica. La glucosa también ha tenido gran interés ya que es un componente presente en aguas residuales.

Para el presente modelo se asumirá la reacción de oxidación del acetato (Ecuación 27, Tabla 4).

Es importante tener en cuenta que por convención estas reacciones se escriben en la dirección de reducción. En este caso los productos se ubican en la parte derecha de la reacción y los reactantes en la parte izquierda. La reacción anódica (27) de la Tabla 4, representa la oxidación del acetato por medio biológico a electrones, hidronios y dióxido de carbono. La reacción anódica (29) representa la oxidación de la glucosa. Es importante tener en cuenta que para la oxidación del acetato, por cada mol del sustrato se producirán 8 moles de electrones, mientras que para la oxidación de la glucosa se obtendrán 24

moles de electrones. A pesar de que haya una producción mayor de electrones en la oxidación de la glucosa, las eficiencias coulombicas obtenidas para esta reacción son menores que para la oxidación de un compuesto más simple como el acetato. De esta forma, las máximas densidades de potencia y corriente en MFCs han sido obtenidas usando acetato como fuente de carbono.

Como se verá a continuación para cada reacción puede ser calculado un potencial eléctrico el cual servirá para modelar la diferencia de potencial de la CBMFC.

Tabla 4. Reacciones anódicas y catódicas del modelo propuesto

Reacción anódica	Reacción catódica
(27) $2CO_{2(g)} + 7H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(s)} + 2H_2O_{(l)}$	(28) $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$
(29) $6CO_{2(g)} + 24H^+ + 24e^- \rightleftharpoons C_6H_{12}O_{6(s)} + 6H_2O_{(l)}$	

Para calcular el potencial de cada semireacción se parte de la definición de energía libre de Gibbs como se explicó en el capítulo 2.

El potencial estándar de reducción (condiciones estándar de $T = 25^\circ C$, $C = 1M$, $P = 1bar$) de la semireacción anódica y catódica se pueden obtener de acuerdo a las ecuaciones (30) y (31):

$$E_{fuel}^o = \frac{-\Delta G_{f,fuel}}{n_f F} \quad (30)$$

$$E_{oxidant}^o = \frac{-\Delta G_{f,oxidant}}{n_o F} \quad (31)$$

Donde E_{fuel}^o es el potencial estándar de reducción del combustible usado, $-\Delta G_{f,fuel}$ es la energía de Gibbs de formación de la reacción anódica, n_f es el número de electrones involucrados en la reacción, y F la constante de Faraday (96485 mol /eq). De igual forma $E_{oxidant}^o$ es el potencial estándar de reducción de la reacción catódica, $-\Delta G_{f,oxidant}$ es la energía de Gibbs de formación de la reacción catódica y n_o es el número de electrones involucrados en la reacción catódica.

Para cada una de las semireacciones la energía libre de Gibbs de formación fue calculada de acuerdo a las energías de formación de cada producto y reactante como se aprecia en las ecuaciones (32) y (33).

$$\Delta G_{f,fuel} = \sum \Delta G_{f,products} - \sum \Delta G_{f,reactants} \quad (32)$$

$$\Delta G_{f,oxidant} = \sum \Delta G_{f,products} - \sum \Delta G_{f,reactants} \quad (33)$$

Donde $\Delta G_{f,products}$ y $\Delta G_{f,reactants}$ son las energías de formación de cada uno de los reactantes y productos de las semireacciones.

En la Tabla 5 se presentan los valores de las energías libres de formación de los reactantes de interés y el cálculo de los potenciales estándar de cada semireacción. Estos potenciales estándares son utilizados en el modelo basado en la ecuación de Nernst como se verá a continuación.

Tabla 5. Energía libre de formación de las especies involucradas en las semireacciones de la Tabla3.

Especie	Estado	ΔG_f (KJ/mol) (a 25°C)	E^0 (V) (Calculado)	Fuente bibliográfica
Acetato (CH ₃ COO ⁻)	Disolución acuosa	-369.2	0.071	[108], [129]
Glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Disolución acuosa	-917.2	-0.011	[108], [129]
Oxígeno (O ₂)	Gaseoso	0	1.229	[129]
Anion Hidróxilo (OH ⁻)	Disolución acuosa	-157.3	0.401	[108], [129]
Agua (H ₂ O)	Líquido	-237.2	-	[108], [129]
Dióxido de carbono (CO ₂)	Gaseoso	-394.4	-	[108], [129]
Hidronio (H ⁺)	Disolución acuosa	0	-	[108], [129]
Electrón (e ⁻)	Disolución acuosa	0	-	-

Modelo potencial de ánodo

El modelo propuesto para el potencial eléctrico del ánodo de una CBMFC para la oxidación del acetato y la glucosa se presenta en las ecuaciones (34) a (37) respectivamente:

$$E_{an,ac} = E_{ac}^o - E_{loss,ac} - \frac{RT}{n_{ac}\eta_c F} \ln(Q_{an}) \quad (34)$$

$$Q_{an} = \frac{CH_3COO^-}{[CO_2]^2 * [H^+]^7} \quad (35)$$

$$E_{an,gl} = E_{gl}^o - E_{loss,gl} - \frac{RT}{n_{gl}\eta_c F} \ln(Q_{an}) \quad (36)$$

$$Q_{an} = \frac{C_6 H_{12} O_6}{[CO_2]^6 * [H^+]^{24}} \quad (37)$$

Donde E_{ac}^o y E_{gl}^o son los potenciales estándar de reducción del acetato y la glucosa respectivamente (Calculados en la Tabla 4), $E_{loss,ac}$ y $E_{loss,gl}$ son las pérdidas de potencial debido a efectos de fugas de reactantes de una cámara de la celda a la otra cámara y debido a corrientes de corto circuito (flujo de electrones a través del electrolito), R , T y F son la Constante Universal de los Gases, la temperatura y la Constante de Faraday, n_{ac} y n_{gl} son el número de electrones transferidos en las semireacciones de oxidación de acetato y de glucosa por mol de la especie de interés, η_c es la eficiencia coulombica y Q_{an} es el cociente de reacción. Este cociente se calcula con base en la semirreacción de oxidación. En el numerador se multiplican las concentraciones de los productos cada una elevada a su coeficiente estequiométrico y en el denominador se multiplican las concentraciones de los reactantes de la semirreacción cada una elevada a su coeficiente estequiométrico.

Modelo potencial de cátodo

El modelo propuesto para el potencial eléctrico del cátodo de una CBMFC para la reducción del oxígeno a agua se presenta en la ecuación (38):

$$E_{ca,H_2O} = (E_{O_2}^o - E_{loss,O_2}) - \frac{RT}{n_{O_2}\eta_c F} \ln(Q_{ca}) \quad (38)$$

$$Q_{ca} = \frac{[1]^2}{[O_2]^1 * [H^+]^4} \quad (39)$$

Donde $E_{O_2}^o$ es el potenciales estándar de reducción del oxígeno (Calculado en la Tabla 5), E_{loss,O_2} es la pérdida de potencial debido a efectos de fugas de reactantes de una cámara de la celda a la otra cámara y debido a corrientes de corto circuito (flujo de electrones a través del electrolito), R , T y F son la Constante Universal de los Gases, la temperatura y la Constante de Faraday, n_{O_2} es el número de electrones transferidos en la semirreacción de reducción del oxígeno por mol de la especie de interés, η_c es la eficiencia coulombica y la expresión dentro del logaritmo natural es el cociente de reacción Q . Este cociente se calcula con base en la semirreacción de reducción del oxígeno. En el numerador se multiplican las concentraciones de los productos cada una elevada a su coeficiente estequiométrico y en el denominador se multiplican las concentraciones de los reactantes de la semirreacción cada una elevada a su coeficiente estequiométrico.

Es importante tener en cuenta que la concentración del CO_2 y el O_2 hace referencia a la concentración de los gases disueltos en el medio. De esta forma es necesario calcular esta concentración con base en la presión parcial en la cámara anódica y catódica de acuerdo a la Ley de Henry.

Dado que la Ley de Henry establece que la concentración de un gas disuelto en un líquido es inversamente proporcional a la constante de Henry [103] se tiene que:

$$C_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{Kh_{CO_2}(T)} = \frac{P_{an} * X_{CO_2}}{Kh_{CO_2}(T)} \quad (40)$$

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{Kh_{O_2}(T)} = \frac{P_{cat} * X_{O_2}}{Kh_{O_2}(T)} \quad (41)$$

Donde C_{CO_2} y C_{O_2} son las concentraciones de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en cada uno de los medios, P_{CO_2} y P_{O_2} son las presiones parciales de dióxido de carbono y oxígeno, $Kh_{CO_2}(T)$ y $Kh_{O_2}(T)$ son las constantes de Henry para cada uno de los gases de interés, P_{an} y P_{ca} son las presiones totales en la cámara anódica y catódica respectivamente y X_{CO_2} y X_{O_2} son las fracciones molares de los gases en cuestión.

La constante de Henry es función de la temperatura y prácticamente independiente de la presión para presiones por debajo de 5 atm [103]. Por lo tanto se utilizará la función de extrapolación de Van't Hoff la cual aplica para variaciones de temperatura de no más de 20 K con respecto a la temperatura ambiente [130]. En las ecuaciones (42) y (43) se presenta el modelo para calcular las constantes de Henry para el dióxido de carbono y el oxígeno respectivamente:

$$Kh_{CO_2}(T_1) = Kh_{CO_2}(T_0) * e^{\left(\frac{\Delta H_{sol,CO_2}}{R}\right) * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (42)$$

$$Kh_{O_2}(T_1) = Kh_{O_2}(T_0) * e^{\left(\frac{\Delta H_{sol,O_2}}{R}\right) * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (43)$$

Donde $Kh_{CO_2}(T_1)$ y $Kh_{O_2}(T_1)$ son las constantes de Henry para el dióxido de carbono y el oxígeno a la temperatura de interés, $Kh_{CO_2}(T_0)$ y $Kh_{O_2}(T_0)$ son las constantes de Henry a la temperatura ambiente (298.15 K), $\Delta H_{sol,CO_2}$ y $\Delta H_{sol,O_2}$ son las Entalpías de solución del dióxido de carbono y el oxígeno, R es al Constante Universal de los Gases, T_1 es la temperatura de operación de la reacción y T_0 es la temperatura ambiente.

Una vez calculados los potenciales de ánodo y de cátodo se puede calcular la tensión de circuito abierto como:

$$E_{OCP} = E_{ca} - E_{an} \quad (44)$$

Parámetros considerados

A continuación se presenta el listado de parámetros para el modelo base propuesto del potencial interno de una celda tipo CBMFC con la finalidad de realizar un análisis de sensibilidad e identificar los parámetros que mayor peso tienen en la salida del modelo.

Tabla 6. Parámetros del modelo base para el cálculo de la tensión interna de una CBMFC

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor (Rango)	Referencia
F	Constante de Faraday	$C \text{ mol}^{-1}$	96485	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
R	Constante Universal de los gases	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	8.314	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
T	Temperatura de operación de la celda	K	303.15	Se supone
T_0	Temperatura estandar	K	298.15	-
$Kh_{CO_2}(T_0)$	Constante de Henry para el CO_2 (a 25°C)	$l * atm \text{ mol}^{-1}$	29.41	[131], NIST ²
$Kh_{O_2}(T_0)$	Constante de Henry para el O_2 (a 25°C)	$l * atm \text{ mol}^{-1}$	769.23	[131], NIST ²
$\Delta H_{sol,CO_2}$	Entalpía de solución del CO_2	K	2400	[131], NIST ²
$\Delta H_{sol,O_2}$	Entalpía de solución del O_2	K	1700	[131], NIST ²
P_{an}	Presión en la cámara anódica	bar	1.1	Se supone
P_{ca}	Presión en la cámara catódica	bar	1	Se supone
C_{ac}	Concentración de acetato	mM	10	Se supone
C_{gl}	Concentración de glucosa	mM	10	Se supone
C_{CO_2}	Concentración de CO_2	M	$C_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{Kh_{CO_2}}$	Calculado
C_{O_2}	Concentración de O_2	M	$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{Kh_{O_2}}$	Calculado
C_{H^+}	Concentración de hidronios	$mol \text{ l}^{-1}$	10^{-7}	Calculado
pH_{an}	pH en la cámara anódica	-	7	Se supone
pH_{ca}	pH en la cámara catódica	-	7	Se supone
n_{ac}	Electrones equivalentes en la reacción anódica de oxidación de acetato	Eq/mol	8	[107], [106], [42]
n_{gl}	Electrones equivalentes en la reacción anódica de oxidación de glucosa	Eq/mol	24	[63], [108]
n_{O_2}	Electrones equivalentes en la reacción catódica de reducción del oxígeno a agua	Eq/mol	4	[42], [40], [105]
n_{OH^-}	Electrones equivalentes en la reacción catódica de reducción del oxígeno al anión hidróxilo	Eq/mol	4	[48], [109]
n_{an,H^+}	Número de protones involucrados en la reacción anódica	Eq/mol	7, 24	[107], [106], [42], [63], [108]
n_{ca,H^+}	Número de protones involucrados en la reacción catódica	Eq/mol	4	[42], [40], [105]
η_c	Eficiencia Coulombica	<i>Sin dimensión</i>	0.8	Se supone
E_{ac}^0	Tensión estándar de reducción del acetato	V	0.071	Calculado

² Libro del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

E_{gl}^0	Tensión estándar de reducción de la glucosa	V	- 0.011	Calculado
$E_{O_2}^0$	Tensión estándar de reducción del oxígeno	V	1.229	Calculado
$E_{OH^-}^0$	Tensión estándar de reducción del anión hidróxilo	V	0.401	Calculado
E_{ocp}	Tensión de circuito abierto de la celda	V	-	Calculado

En la Tabla 6 se tiene el análisis de sensibilidad del potencial interno de una CBMFC. Se varió cada uno de los parámetros de interés dentro de un rango posible de operación de la celda y se analizó como varió el potencial interno de la celda variando un parámetro y fijando los demás a valores típicos en una CBMFC. En la tercera columna de la tabla se presenta en porcentaje la variación del potencial interno con respecto al valor típico de operación del parámetro de estudio. Por ejemplo para una CBMFC que opera normalmente a 30 °C, una variación negativa de 15 °C aumentaría el potencial interno de la celda en un 0.51%, es decir tendría un efecto positivo en el desempeño de la celda. Por otro lado un aumento de 10°C con respecto a la temperatura normal de operación reduciría el potencial interno de la celda en un 0.34%. También se muestra que por cada variación de 1 °C el potencial de la celda aumenta o disminuye en 0.36 mV. La columna de nivel representa el nivel del efecto de ese parámetro en el potencial interno de la celda. Para este análisis el nivel 1 lo obtuvo la eficiencia coulombica ya que el modelo del potencial interno es bastante sensible a variaciones en este parámetro. De acuerdo al análisis los parámetros de interés en este modelo son la eficiencia coulombica, el pH en el ánodo y el pH en el cátodo.

Tabla 7. Análisis de sensibilidad Potencial Interno de una CBMFC

Parámetro/Variable	Rango de variación	Efecto en Eocv	Nivel
T (°C)	15 - 40 °C (30°C, operación normal)	(0.51) % - (-0.34) % 0.36 mV/°C	7
η_c (%)	10 % - 100 % (80 %, operación normal)	(-83) % - (2.37) %	1
C_{ac} (M)	0.3 mM – 30 mM (10 mM, operación normal)	(-1.2) % - (0.38) %	5
C_{O_2} (M)	0.2 mM – 1 mM (0.3 mM, operación normal)	(-0.47) % - (0.63) %	6
C_{CO_2}	10 % - 100%	(1.43) % - (-0.15) %	4

	(80 %, operación normal)		
pH, an	3 – 8 (pH= 7, Operación normal)	$(-22.29) \% - (5.57) \%$ 58.5 mV /pH	3
pH, ca	7 - 12 (pH= 7, Operación normal)	- 31.84% 66.8 mV /pH	2

Modelo circuital

Dadas las ecuaciones (34 y (38 se tiene el siguiente modelo circuital propuesto:

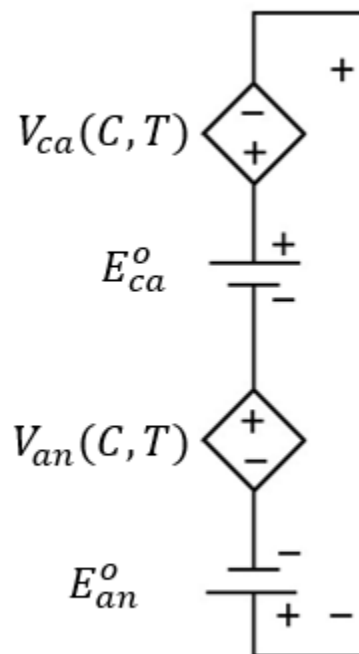


Figura 18. Modelo circuital tensión de circuito abierto

Donde

$$E_{an}^o = E_{ac}^o - E_{loss,ac}$$

(45)

$$V_{an}(C, T) = \frac{RT}{n_{ac}\eta_c F} \ln(Q_{an}) \quad (46)$$

$$E_{ca}^o = E_{o_2}^o - E_{loss, O_2} \quad (47)$$

$$V_{ca}(C, T) = \frac{RT}{n_{O_2}\eta_c F} \ln(Q_{ca}) \quad (48)$$

Los potenciales estándares de reducción del ánodo y cátodo menos los potenciales de pérdidas se modelan como una fuente de tensión directa, mientras que las fuentes de tensión dependientes de temperatura y concentración de reactantes y productos representan el ajuste de la ecuación de Nernst respecto a las condiciones estándares de temperatura y concentración.

3.2 Pérdidas de tensión por activación

A continuación se presentan los principales supuestos del modelo propuesto para las pérdidas de tensión por activación de una celda CBMFC.

- No se tienen en cuenta las variaciones de la corriente de intercambio de equilibrio (i_0) con respecto a cambios en la temperatura o concentración de los reactantes.
- Se agregó un parámetro de factor de rugosidad con el objetivo de tener en cuenta el efecto morfológico de la biopelícula.
- Se asume que los coeficientes de transferencia de electrones de la reacción anódica y catódica en cada electrodo son iguales.

La ecuación de Buttlar-Volmer (BV) es el modelo más usado para describir la cinética de reacciones electroquímicas. La cinética describe la evolución del flujo de masa a través del sistema incluyendo el acercamiento hacia el equilibrio y el comportamiento dinámico [133]. La termodinámica solo describe el equilibrio y se modela mediante la ecuación de Nernst como se expuso anteriormente. Al conectar una carga eléctrica a la salida de celda, esta saldrá del equilibrio termodinámico y fluirá corriente eléctrica la cual tendrá un comportamiento no lineal con respecto a la tensión en cada electrodo.

Una de los principales aspectos que se resaltaron en el capítulo 1 sobre la cinética de BV está dada por la siguiente igualdad:

$$i_{an} = i_{ca} = i_{cell} \quad (49)$$

Esta igualdad es de gran importancia ya que erróneamente se puede asumir que la corriente que fluye por cada electrodo es diferente de acuerdo a las diferencias notables en los modelos de corriente para cada electrodo (ecuaciones (50) y (51)).

En términos físicos, la ecuación de BV dice que para obtener una corriente determinada se necesita un nivel de tensión (sobrepotencial, voltaje de polarización, potencial eléctrico) de activación para permitir que la reacción electroquímica se establezca a un flujo de carga eléctrica dado. Si la corriente de intercambio de equilibrio i_o es grande, los niveles de pérdida de tensión necesarios para soportar una corriente son mínimos. Por el contrario si i_o es muy pequeña los sobrepotenciales serán mayores con la finalidad de soportar la corriente requerida.

La curva de polarización es un indicador del desempeño de una celda de combustible. A corrientes bajas las pérdidas de tensión por activación son predominantes (Figura 14) y se pueden modelar solucionando la ecuación de BV por un método numérico o usando una de sus aproximaciones de acuerdo a criterios preestablecidos.

A continuación se presenta el modelo cinético basado en la ecuación de BV que se utilizará para calcular las pérdidas de tensión por activación:

$$i_{an} = a_{an} * i_{0,an} * \left(e^{\left(\frac{\alpha_{a,a} F E_{act,an}}{RT} \right)} - e^{-\left(\frac{\alpha_{c,a} F E_{act,an}}{RT} \right)} \right) \quad (50)$$

$$i_{ca} = a_{ca} * i_{0,ca} * \left(e^{\left(\frac{\alpha_{a,c} F E_{act,ca}}{RT} \right)} - e^{-\left(\frac{\alpha_{c,c} F E_{act,ca}}{RT} \right)} \right) \quad (51)$$

Donde a_{an} y a_{ca} son los factores de rugosidad de la biopelícula y el catalizador en el cátodo respectivamente, $i_{0,an}$ e $i_{0,ca}$ son las corrientes de intercambio de equilibrio del ánodo y el cátodo respectivamente, $\alpha_{a,a}$ y $\alpha_{c,a}$ son los coeficientes de transferencia de carga de la reacción anódica y catódica en el ánodo, $\alpha_{a,c}$ y $\alpha_{c,c}$ son los coeficientes de transferencia de carga de la reacción anódica y catódica en el cátodo, $E_{act,an}$ y $E_{act,ca}$ es la tensión de activación en el ánodo y en el cátodo y R , T y F son la constante universal de los gases, la temperatura de operación de la celda y la constante de Faraday.

Dado a que la ecuación de BV no tiene una solución explícita, para despejar el potencial de activación de cada semi-reacción se hace necesario el uso un método numérico o el uso de una aproximación de la ecuación de BV como se explicó en el Capítulo 1. Para este modelo se pretende usar la aproximación del seno hiperbólico dado que es la aproximación que mejor se asemeja a la curva de BV [40], [114], [136].

Si los coeficientes de transferencia de carga de las reacciones anódica y catódica para cada electrodo son iguales (Ecuación (52) y (53)) la ecuación de BV se puede aproximar

de acuerdo a la propiedad del seno hiperbólico (Ecuación (54)) como se aprecia en las ecuaciones (55) y (56):

$$\alpha_{a,a} = \alpha_{c,a} \quad (52)$$

$$\alpha_{a,c} = \alpha_{c,c} \quad (53)$$

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (54)$$

De esta forma aplicando la propiedad y despejando la tensión de activación se tienen las pérdidas por activación en la celda CBMFC.

$$E_{act,an} = \frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{an}}{2a_{an}i_{0,an}} \right) \quad (55)$$

$$E_{act,ca} = \frac{RT}{\alpha_c F} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{ca}}{2a_{ca}i_{0,ca}} \right) \quad (56)$$

El factor de rugosidad es un parámetro que permite incluir el efecto morfológico del área real superficial de la biopelícula vs el área geométrica del electrodo. Este factor se define en la Ecuación (57) como:

$$a = \frac{\text{area real activa}}{\text{area geométrica}} \quad (57)$$

De esta forma las pérdidas de tensión por activación se definen como la suma de las pérdidas en ambos electrodos:

$$E_{act} = E_{act,an} + E_{act,ca} \quad (58)$$

En la Tabla 8 se observan los parámetros del modelo base de las pérdidas de tensión por activación para su posterior análisis de sensibilidad.

Tabla 8. Parámetros del modelo base para el cálculo de las pérdidas de tensión por activación de una CBMFC

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor (Rango)	Referencia
F	Constante de Faraday	$C \text{ mol}^{-1}$	96485	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
R	Constante universal de los gases	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	8.314	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
T	Temperatura	K	303.15	Se supone
T_{ref}	Temperatura estandar	K	298.15	-
a_{an}	Factor de rugosidad ánodo	<i>Dimensionless</i>	100	Se supone

α_{ca}	Factor de rugosidad cátodo	<i>Dimensionless</i>	1200	[40]
$i_{o,an}$	Corriente de intercambio de equilibrio del ánodo	$A\,cm^{-2}$	1.82×10^{-7}	[137]
$i_{o,ca}$	Corriente de intercambio de equilibrio del cátodo	$A\,cm^{-2}$	9.5×10^{-8}	[48]
α_{an}	Coeficiente de transferencia de electrones de la reacción anódica	<i>Dimensionless</i>	0.5	[136]
α_{ca}	Coeficiente de transferencia de electrones de la reacción catódica	<i>Dimensionless</i>	0.5	[136]

En la Tabla 9 se presenta el análisis de sensibilidad de las pérdidas de tensión por activación. Los parámetros en rojo son los que tienen un efecto mayor en la salida del modelo dado variaciones de cada uno de los parámetros.

Tabla 9. Análisis de sensibilidad pérdidas de tensión por activación

Parámetro/Variable	Rango de variación	Efecto en Eocv	Nivel
T (K)	288.15 K – 313.15 K (303.15, valor típico)	(-4.94) % - (3.29) %	5
$i_{o,an}$	1×10^{-4} - 1×10^{-9} mA/cm ² (1×10^{-7} mA/cm ² , valor típico)	(67.82) % - (-67.09)%	4
$i_{o,ca}$	1×10^{-6} - 1×10^{-11} (1×10^{-9} , valor típico)	(68.27) % - (-93.7) %	3
α_{an}	0.1 - 0.9 (0.5, valor típico)	(258) % - (-28.76) %	1
α_{ca}	0.1 - 0.9 (0.5, valor típico)	(141.12) % - (-15.68) %	2

Modelo circuital

De acuerdo con las ecuaciones (55 y (56 se propone el modelo de la Figura 19. Este modelo representa las pérdidas de tensión por activación representadas como resistores variables dependientes de la corriente y la temperatura de la celda.

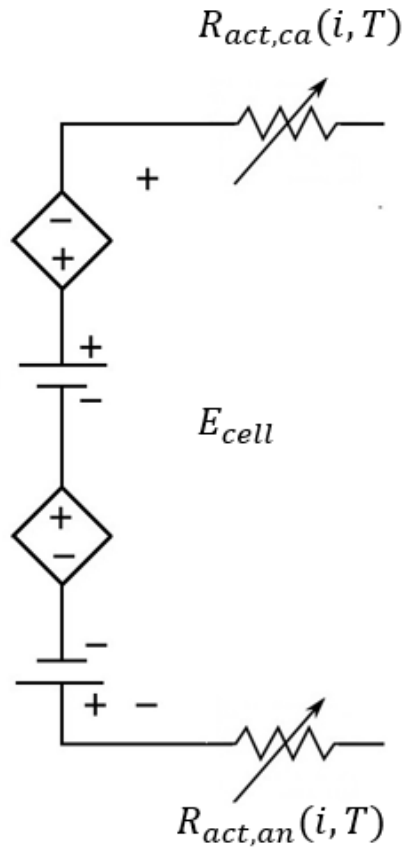


Figura 19. Modelo circuital pérdidas de tensión por activación

3.3 Pérdidas de tensión óhmicas

A continuación se presentan los supuestos del modelo de las pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos:

- No se tienen en cuenta los efectos de la temperatura en las conductividades de cada componente.
- La distribución de la reacción de la capa del catalizador se asume que ocurre en un único plano.
- Los cálculos de resistencia se realizaron con respecto al área geométrica los electrodos, la membrana y demás componentes conductores de corriente eléctrica.
- No se tiene en cuenta el efecto de la tortuosidad y la fracción de volumen del electrolito en el catalizador en la conductividad de la biopelícula y el catalizador en el catodo.

Las pérdidas de tensión óhmicas se deben a la resistencia que ejercen los materiales que componen la celda al flujo de electrones y de iones. Los electrodos, interconectores y la biopelícula ejercen resistencia al flujo de electrones. De igual forma los electrolitos de ambas cámaras (anolito y catolito), la membrana de intercambio protónico, la biopelícula y el catalizador en el cátodo presentan resistencia al flujo de iones.

De esta forma es importante que los materiales presenten conductividades altas tanto iónicas como electrónicas para así facilitar el proceso de óxido reducción en la celda y reducir los sobrepotenciales en cada electrodo. Debido a que en las MFC las densidades de corriente son del orden de los micro hasta los mili amperios se deben utilizar materiales que faciliten el transporte de la carga eléctrica.

De acuerdo a la curva de polarización, a corrientes intermedias se suele presentar un comportamiento lineal el cual hace referencia a las pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos (Figura 14). Esto no quiere decir que en este intervalo de corrientes no se sumen los efectos de activación y concentración, sino que los efectos óhmicos son predominantes. Algunos autores han calculado la resistencia interna de una MFC con base en la pendiente de esta zona lineal de la curva de polarización. Sin embargo esta forma de obtener una aproximación de la resistencia interna de una MFC no es correcta. Este método aplica para celdas de combustible que operan a altas temperaturas como las SOFC donde los efectos de activación y concentración son despreciables a rangos intermedios de corriente.

En el siguiente diagrama se resume el modelo propuesto para las pérdidas de tensión óhmicas. En la figura se identifican las resistividades de cada uno de los componentes que interfieren en la transferencia de carga eléctrica en la MFC.

Donde $\sigma_{elec,an}$ y $\sigma_{elec,ca}$ son las conductividades del ánodo y el cátodo (usualmente grafito), $\sigma_{anolito}$ y $\sigma_{catolito}$ son las conductividades de los electrolitos en cada cámara (la glucosa o el acetato se encuentran disueltos en una solución con sales que favorece la conducción de iones, por otro lado el cátodo se encuentra inmerso en una solución de agua con sal o una solución buffer que permite controlar el pH y mejorar la conductividad iónica), σ_{mem} es la conductividad de la membrana de intercambio protónico (en su mayoría la serie Nafion de la empresa Dupont) y σ_{inter} es la conductividad de los interconectores los cuales transportan los electrones del ánodo hacia el cátodo (metálicos o de carbón).

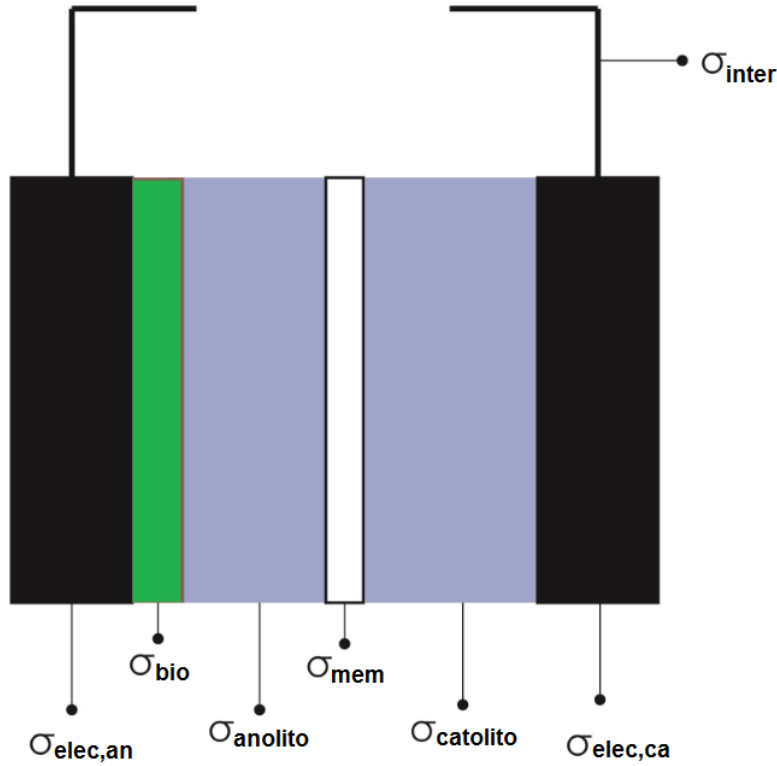


Figura 20. Modelo de pérdidas óhmicas

La resistencia interna de una CBMFC está compuesta por una resistencia electrónica y una resistencia iónica como se observa en la Ecuación (59).

$$R_i = R_{electronic} + R_{ionic} \quad (59)$$

La resistencia electrónica hace referencia a los materiales que ejercen resistencia al flujo de electrones y se define en la Ecuación (60):

$$R_{electronic} = R_{bio} + R_{elec,an} + R_{elec,ca} + R_{cat,ca} + R_{inter} \quad (60)$$

Donde R_{bio} es la resistencia de la biopelícula, $R_{elec,an}$ y $R_{elec,ca}$ la resistencia del ánodo y cátodo (usualmente grafito) respectivamente, $R_{cat,ca}$ es la resistencia del catalizador en el cátodo y R_{inter} la resistencia de los interconectores.

De igual forma la resistencia iónica se define como la resistencia de los materiales al flujo de los cationes del ánodo hacia el cátodo. En la Ecuación (61) se presentan los componentes de la resistencia iónica:

$$R_{ionic} = R_{bio} + R_{an} + R_{mem} + R_{ca} + R_{cat,ca}$$

Donde R_{bio} es la resistencia de la biopelícula, R_{an} es la resistencia del anolito, R_{mem} es la resistencia de la membrana, R_{ca} es la resistencia del catolito y $R_{cat,ca}$ es la resistencia del catalizador en el cátodo.

Se puede ver que existen componentes de la resistencia interna que tienen conductividades mixtas como el caso de la resistencia de la biopelícula y la resistencia del catalizador en el cátodo.

Tabla 10. Modelo de pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos.

Resistencia	Tipo de conductividad	Modelo	Parámetros
Biopelícula	Mixta	$R_{bio} = \frac{l_{bio}}{\sigma_{bio} * f_c * A_{elec,an}}$	l_{bio} : Espesor de la biopelícula. σ_{bio} : Conductividad de la biopelícula. f_c : Factor de cubrimiento de la biopelícula. $A_{elec,an}$: Área geométrica del ánodo.
Catalizador cátodo	Mixta	$R_{cat,ca} = \frac{l_{cat,ca}}{\sigma_{cat,ca} * A_{elec,ca}}$	$l_{cat,ca}$: Espesor de la capa del catalizador en el cátodo. $\sigma_{cat,ca}$: Conductividad del catalizador en el cátodo. $A_{elec,ca}$: Área geométrica del cátodo.
Ánodo (material electrodo)	Electrónica	$R_{elec,an} = \frac{l_{elec,an}}{\sigma_{elec,an} * A_{elec,an}}$	$l_{elec,an}$: Longitud del ánodo. $\sigma_{cat,an}$: Conductividad del ánodo (grafito). $A_{elec,an}$: Área geométrica del ánodo.
Cátodo (material electrodo)	Electrónica	$R_{elec,ca} = \frac{l_{elec,ca}}{\sigma_{elec,ca} * A_{elec,ca}}$	$l_{elec,ca}$: Longitud del cátodo. $\sigma_{elec,ca}$: Conductividad del cátodo (grafito). $A_{elec,ca}$: Área geométrica del cátodo.
Interconectores	Electrónica	$R_{inter} = \frac{l_{inter}}{\sigma_{inter} * A_{inter}}$	l_{inter} : Longitud de los interconectores. σ_{inter} : Conductividad de los interconectores.

			A_{inter} : Área geométrica de los interconectores.
Anolito (electrolito cámara anódica)	Iónica	$R_{an} = \frac{l_{an}}{\sigma_{an} * A_{elec,an}}$	l_{an} : Distancia entre la biopelícula y la membrana σ_{an} : Conductividad del anolito. A_{inter} : Área geométrica del ánodo.
Catolito (electrolito cámara catódica)	Iónica	$R_{ca} = \frac{l_{ca}}{\sigma_{ca} * A_{elec,ca}}$	l_{ca} : Distancia entre la membrana y el cátodo. σ_{ca} : Conductividad del catolito. A_{inter} : Área geométrica del cátodo.
Membrana	Iónica	$R_{mem} = \frac{l_{mem}}{\sigma_{mem} * A_{mem}}$	l_{mem} : Espesor de la membrana σ_{mem} : Conductividad de la membrana. A_{inter} : Área geométrica de la membrana.

Dado que la conductividad de la membrana de intercambio protónico depende de factores que influyen considerablemente en su valor de conductividad como la temperatura, el coeficiente de difusión y concentración de los iones de hidrógeno se utilizó la relación de Nernst-Einstein[138], [139] para calcular su valor como se aprecia en la Ecuación (62).

$$\sigma_{mem} = \frac{F^2}{RT} * Z_f * D_{H^+} * C_{H^+} \quad (62)$$

Donde F y R son las constantes de Faraday y la Constante Universal de los Gases, T es la temperatura de operación en la membrana, Z_f es la carga fija, D_{H^+} es el coeficiente de difusión de los protones y C_{H^+} es la concentración de la carga fija en la superficie de la membrana.

El coeficiente de difusión de los protones depende fuertemente en la temperatura, por tal motivo se realizó una corrección de acuerdo con [140] como se aprecia en la Ecuación (63).

$$\frac{D_{H^+} * \mu_{H_2O}}{T} = \frac{D_{H^+ref} * \mu_{H_2O,ref}}{T_{ref}} \quad (63)$$

Donde μ_{H_2O} es la viscosidad del agua, T_{ref} la temperatura ambiente o de referencia, $\mu_{H_2O,ref}$ es la viscosidad del agua a la temperatura ambiente, $D_{H^+,ref}$ es el coeficiente de difusión de los iones positivos de hidrógeno a la temperatura de referencia (calculado de la interpolación de los datos obtenidos de [141], [142]) y T la temperatura de operación de la membrana.

La viscosidad del agua depende de la temperatura y se calculó de acuerdo con [143]. En la Ecuación (64) se presenta la relación empírica que relaciona la viscosidad del agua con la temperatura.

$$\mu_{H_2O} = e^{\left[a + b * \left(\frac{T_0}{T} \right) + c * \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right]} * \mu_0 \quad (64)$$

Para el caso del agua para el rango de temperatura $0^{\circ}C \leq T \leq 100^{\circ}C$ se tienen las siguientes constantes del modelo de ajuste:

$a = -1.704$, $b = -5.306$ y $c = 7.003$ y $\mu_0 = 1.788 * 10^{-3} kg/ms$ es la viscosidad del agua a T_0 donde $T_0 = 273.16$ K.

En las MFC la resistencia debido al flujo de iones es predominante debido a que las conductividades de los electrolitos son mucho menores a las conductividades de los metales o materiales conductores como el carbón. Esto también es usual en celdas de combustible convencionales como las PEMFC o las DMFC.

De esta forma la caída de tensión debido a efectos óhmicos en la CBMFC está dada por:

$$E_{ohm} = i * (R_{electronic} + R_{ionic}) \quad (65)$$

En la Tabla 11 se presentan los parámetros típicos del modelo de pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos en una CBMFC que serán utilizados para el análisis de sensibilidad.

Tabla 11. Parámetros del modelo base para el cálculo de las pérdidas de tensión por efectos óhmicos de una CBMFC

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor (Rango)	Referencia
F	Constante de Faraday	$C \text{ mol}^{-1}$	96485	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
R	Constante universal de los gases	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	8.314	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
T	Temperatura	K	303.15	Se supone
T_{ref}	Temperatura estandar	K	298.15	-
σ_{bio}	Conductividad de la biopelícula	$S \text{ cm}^{-1}$	5×10^{-3}	[26], [28], [37]
$\sigma_{cat,ca}$	Conductividad del catalizador en el cátodo	$S \text{ cm}^{-1}$	3×10^{-2}	[40]
σ_{mem}	Conductividad de la membrana (Nafion N117)	$S \text{ cm}^{-1}$	$\frac{\sigma_{mem}}{F^2} = \frac{RT}{RT} * Z_f * D_{H^+} * C_{H^+}$	[138], [139]
σ_{an}	Conductividad del anolito	$S \text{ cm}^{-1}$	$0.5 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}$	Se supone

σ_{ca}	Conductividad del catolito	$S\ cm^{-1}$	$7 \times 10^{-3} - 60 \times 10^{-3}$	Se supone
$\sigma_{grafito}$	Conductividad del grafito	$S\ cm^{-1}$	500	[131], [106]
σ_{inter}	Conductividad de metales	$S\ cm^{-1}$	1×10^5	[43]
l_{bio}	Espesor de la biopelícula	cm	50×10^{-4}	[37], [38]
$l_{cat,ca}$	Espesor de la capa catalizadora en el cátodo	cm	30×10^{-4}	[40]
l_{mem}	Espesor de la membrana (Nafion N117)	cm	1.75×10^{-2}	[137]
l_{an}	Longitud del ánodo (ruta de conducción de electrones)	cm	5	Se supone
l_{ca}	Longitud del cátodo (ruta de conducción de electrones)	cm	5	Se supone
l_{inter}	Longitud de interconectores	cm	4	Se supone
l_{elec}	Distancia entre los electrodos	cm	3	Se supone
A_{mem}	Área geométrica de la membrana	cm^2	25	Se supone
A_{elec}	Área geométrica de los electrodos	cm^2	25	Se supone
$A_{elec,trans}$	Área transversal de los electrodos	cm^2	1	Se supone
r_{inter}	Radio de los interconectores	cm	0.05	Se supone
f_c	Factor de cubrimiento de la biopelícula	%	50	[94]
Z_f	Carga fija	-	-1	[138], [139]
$D_{H^+,ref}$	Coeficiente de difusión de los protones (a 25°C)	cm^2/s	1.46×10^{-5}	Calculado
C_{H^+}	concentración de la carga fija en la superficie de la membrana	mol/cm^3	1.2×10^{-3}	[138], [141]
$\mu_{H_2O,ref}$	Viscosidad del agua a temperatura ambiente (a 25°C)	$kg/(m \cdot s)$	8.99×10^{-4}	Calculado

El análisis de sensibilidad para el modelo de pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos se muestra en las Figuras 18 y 19 y. La figura 18 presenta las pérdidas óhmicas debido al flujo de electrones a través la biopelícula, los electrodos y los interconectores, de una CBMFC. De esta gráfica se puede concluir que el efecto más significativo en las perdidas de tensión electrónicas óhmicas se debe a la resistencia de la biopelícula. A una densidad de corriente de $1mA/cm^2$ la pérdida de tensión debido a la biopelícula es 0.6 mV asumiendo una conductividad de 5 mS/cm. Normalmente en las MFC se omiten las pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos electrónicos. Sin embargo es importante incluir estas pérdidas de tensión ya que dependiendo de la conductividad de la biopelícula estas podrían variar entre 0.6 mV y hasta 30 mV a una densidad de corriente de $1mA/cm^2$.

El modelo circuital de las pérdidas óhmicas se representa como un resistor cuyo valor se define de acuerdo con la ecuación (59).

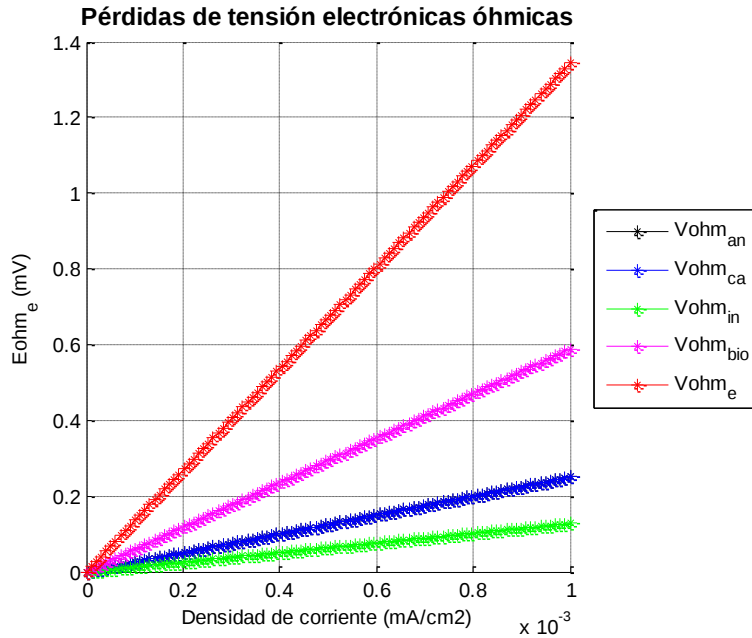


Figura 21. Pérdidas de tensión electrónicas óhmicas en una CBMFC

En la Figura 19 se presentan las pérdidas de tensión iónicas óhmicas. El efecto significativo se debe a la resistencia de los electrolitos al flujo de iones. Estas pérdidas son de gran importancia ya que tienen el mayor peso en el cálculo total de pérdidas óhmicas.

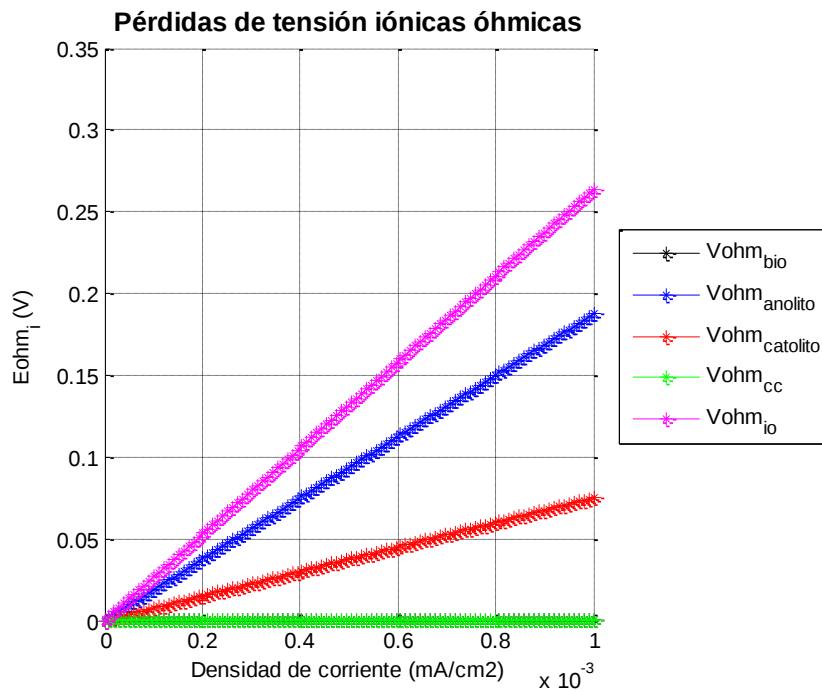


Figura 22. Pérdidas de tensión iónicas óhmicas en una CBMFC

3.4 Pérdidas de tensión por concentración

Los supuestos del modelo se presentan a continuación:

- ✓ La corriente de la celda no puede ser mayor a la menor corriente límite de las semirreacciones electroquímicas.
- ✓ Se utilizará un modelo semi-empírico para ajustar el efecto cinético en las pérdidas de tensión por concentración.
- ✓ Se asume que el coeficiente de difusión del acetato en una biopelícula de la bacteria *Geobacter sulfurreducens* equivale al 80% del valor del coeficiente de difusión del acetato en agua.
- ✓ Se asume una biopelícula profunda [144].

Las pérdidas de tensión por concentración se deben a efectos de transferencia de masa de los reactantes en la superficie de los electrodos. Estas pérdidas son predominantes a densidades de corriente altas. En la curva de polarización (Figura 14) se identifican como un decaimiento rápido no lineal de la tensión en este rango de corriente. Estas pérdidas se deben al agotamiento del combustible y el oxidante a densidades de corriente altas. Este agotamiento de los reactantes limita la reacción bioelectroquímica y reduce la tensión de salida de la celda hasta alcanzar la corriente de corto circuito.

Las pérdidas por concentración aparecen en cada una de las semireacciones. En general en celdas de combustible, estas pérdidas son mayores en la reacción catódica o de reducción del oxígeno. Por lo tanto la corriente límite anódica tiende a ser mayor que la corriente límite catódica. Cuando se alcanza la corriente límite de la reacción electroquímica el potencial de la semirreacción cae a cero. Sin embargo es importante aclarar que debido a las demás pérdidas internas que existen en una MFC normalmente cuando el potencial cae a cero no se ha alcanzado la corriente límite.

Las pérdidas por concentración se deben a los gradientes de concentración de los reactantes (oxígeno y acetato) en las superficies de los electrodos. La ecuación de Nernst puede ser usada para predecir el cambio en la tensión de equilibrio debido a cambios en las concentraciones de los reactantes y productos. Debido a que se utilizará la ecuación de Nernst para modelar las pérdidas de tensión cuando hay flujo de corriente este modelo deberá incluir un parámetro cinético para describir el comportamiento fuera del equilibrio como ha sido propuesto en la literatura [40], [110].

Dado que la ecuación de Nernst se define como:

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Productos]^p}{[Reactantes]^q} \right) \quad (66)$$

Donde $[Productos]^p$ hace referencia a las concentraciones de los productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos y $[Reactantes]^q$ hace referencia a las

concentraciones de los reactantes elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos en el equilibrio termodinámico.

Se tiene que para calcular las pérdidas de tensión debido al agotamiento del acetato y el oxígeno en la superficie del electrodo o específicamente en la capa del catalizador se puede modelar como:

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Productos]^p}{[Reactantes]^q} \right) \quad (67)$$

Sin embargo, a altas corrientes la celda opera fuera del equilibrio y los cambios de potencial son debidos en parte a cambios en las concentraciones de los reactantes en la superficie de los electrodos.

En el equilibrio la reacción en el ánodo se puede definir como:

$$E_{conc,an} = \left(E_{ac}^o - \frac{RT}{n_{ac}\eta_c F} \ln \left(\frac{1}{C_{0,ac}} \right) \right) - \left(E_{ac}^o - \frac{RT}{n_{ac}\eta_c F} \ln \left(\frac{1}{C_{i,ac}} \right) \right) \quad (68)$$

$$E_{conc,an} = \frac{RT}{n_{ac}\eta_c F} \ln \left(\frac{C_{0,ac}}{C_{i,ac}} \right) \quad (69)$$

Donde E_{ac}^o es el potencial estándar del acetato, R y F la Constante Universal de los Gases y la Constante de Faraday respectivamente, T la temperatura de operación de la celda, n_{ac} el número de electrones transferidos en las semireacciones de oxidación de acetato, η_c la eficiencia coulombica, $C_{0,ac}$ la concentración de acetato en el medio y $C_{i,ac}$ la concentración de acetato en la interfaz del biocatalizador con el medio.

Para incluir el efecto dinámico en la ecuación de Nernst se utilizara el parámetro semi-empírico B [40], [110] como se aprecia en la Ecuación (70).

$$E_{conc,an} = B_{an} \ln \left(\frac{C_{0,ac}}{C_{i,ac}} \right) \quad (70)$$

Siguiendo el mismo procedimiento anterior se puede llegar a una expresión para las pérdidas de tensión por concentración en el cátodo. En este caso las variaciones en la tensión a corrientes altas se deben al agotamiento del oxígeno en la superficie de la capa del catalizador. Este agotamiento limita la reacción de reducción del oxígeno y se representa como una reducción en el potencial de la celda.

De esta forma se tiene que:

$$E_{conc,ca} = B_{ca} \ln \left(\frac{C_{0,O_2}}{C_{i,O_2}} \right) \quad (71)$$

Dado que la concentración de los reactantes sobre la superficie de la capa del catalizador no es de fácil obtención (requiere de experimentación), se utilizará una relación que se

pueda expresar en términos de la corriente límite de la celda el cual es un parámetro que se puede obtener de forma analítica.

La corriente en una celda de combustible se puede definir en términos de la tasa de transporte de masa hacia la superficie de los electrodos y se describe por la primera ley de difusión de Fick [40], [145], [134] como se aprecia en la Ecuación (72).

$$i = \frac{nFD(C_0 - C_i)}{\delta} \quad (72)$$

Donde D es el coeficiente de difusión del reactante y δ es el espesor de la capa de difusión.

De esta definición se puede obtener la corriente límite de una celda de combustible. Esta corriente es la máxima corriente que puede entregar la celda y está limitada por la corriente límite menor entre la corriente límite del ánodo y del cátodo. La corriente límite se obtiene cuando la concentración del reactante en la superficie de la capa catalizadora C_i es cero como se aprecia en la Ecuación (73).

$$i_L = \frac{nFD(C_0)}{\delta} \quad (73)$$

Las Ecuaciones (72) y (73) se pueden relacionar como se muestra en la Ecuación (74).

$$\frac{i}{i_L} = 1 - \frac{C_i}{C_0} \quad (74)$$

Y por lo tanto:

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (75)$$

De esta forma se pueden definir las pérdidas de tensión por concentración con base en las corrientes límite del ánodo y del cátodo como se presenta a continuación:

$$E_{conc,an} = -B_{an} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \quad (76)$$

$$E_{conc,ca} = -B_{ca} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) \quad (77)$$

Donde las corrientes límite del ánodo $i_{l,a}$ y del cátodo $i_{l,c}$ son los parámetros de mayor peso en las pérdidas de tensión por concentración.

La corriente límite del cátodo se puede calcular de acuerdo a la definición de la Ley de difusión de Fick como se aprecia en la Ecuación (78).

$$i_{l,c} = \frac{nFD_{O_2}cfC_{O_2}}{\delta_{DL}} \quad (78)$$

Donde D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno en el medio líquido, C_{O_2} la concentración del oxígeno disuelto en el medio, cf es un factor de corrección para ajustar la concentración del oxígeno disuelto y δ_{DL} la longitud de la capa de difusión.

Para el caso de la corriente límite del ánodo se deben tener en cuenta parámetros cinéticos y propios de la bacteria *Geobacter sulfurreducens*. De acuerdo con Torres y colaboradores [49] la corriente límite del ánodo asumiendo una biopelícula profunda [144] se define como:

$$i_{l,a} = \gamma_s \left[2q_{max}X_fD_f \left(S_s + K \ln \left(\frac{K}{K + S_s} \right) \right) \right]^{1/2} (1 - f_s^0 - H) \quad (79)$$

Donde (q_{max}) es la tasa específica máxima de utilización de sustrato, (X_f) es la densidad de biomasa dentro de la biopelícula, (D_f) es el coeficiente de difusión del sustrato en la biopelícula, (S_s) es la concentración del sustrato, (K) es la concentración de tasa media máxima, (γ_s) es un factor de conversión de masa a coulomb, (f_s^0) es la fracción de electrones usados en la síntesis celular y (H) es la fracción de electrones convertidos en subproductos.

De esta forma se tendría definido el modelo de las pérdidas de tensión por concentración para una celda CBMFC basada en la bacteria *Geobacter sulfurreducens*.

Las pérdidas de concentración completas se definirían como:

$$E_{conc} = E_{conc,an} + E_{conc,ca} \quad (80)$$

En la Tabla 12 se presentan los parámetros típicos del modelo de pérdidas de tensión por concentración en una CBMFC que serán utilizados para el análisis de sensibilidad.

Tabla 12. Parámetros del modelo de pérdidas de tensión por concentración

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor (Rango)	Referencia
F	Constante de Faraday	$C \text{ mol}^{-1}$	96485	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
R	Constante universal de los gases	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	8.314	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
T	Temperatura	K	303.15	Se supone
T_{ref}	Temperatura estandar	K	298.15	-
n_{an}	Electrones equivalentes en la reacción de oxidación del acetato	eq/mol	8	[107], [106], [42]

n_{ca}	Electrones equivalentes en la reacción de reducción del oxígeno	eq/mol	4	[42], [105]
$i_{l,an}$	Corriente límite de ánodo	$mA\ cm^{-2}$	(79	[49], [144]
$i_{l,ca}$	Corriente límite de cátodo	$mA\ cm^{-2}$	Ecuación (78	[40], [145], [134]
B_{an}	Parámetro empírico ánodo	V	0.02	Calculado, [40]
B_{ca}	Parámetro empírico cátodo	V	0.03	Calculado, [40]
D_{O_2}	Coeficiente de difusión del oxígeno en agua (a 25°C)	cm^2/s	2.38×10^{-5}	[146]
D_{ac}	Coeficiente de difusión del acetato en agua (a 25°C)	cm^2/s	1.09×10^{-5}	[44]
C_{O_2}	Concentración del oxígeno disuelto	mM	$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{Kh_{O_2}}$	[40], [145]
δ_{DL}	Longitud de la capa de difusión	cm	1×10^{-2}	Se supone
γ_s	Factor de conversión de masa a Coulombs	C/mg	13.07	[49]
q_{max}	Tasa específica máxima de utilización de sustrato	$1/s$	9.72×10^{-5}	[49]
X_f	Densidad de biomasa dentro de la biopelícula	mg/cm^3	50	[49]
D_f	Coeficiente de difusión del acetato en la biopelícula	cm^2/s	$D_f = D_{ac} * 0.8$	[50]
S_s	Concentración del acetato	mM	10	Se supone
K	Concentración de tasa media máxima	mg/cm^3	1.9×10^{-5}	[49]
f_s^0	Fracción de electrones usados en la síntesis celular	<i>Adimensional</i>	0.05	[49]
H	Fracción de electrones convertidos en subproductos	<i>Adimensional</i>	0	[49]

Modelo Circuital

El modelo circuital de las pérdidas de tensión por concentración se presentan en la Figura 23. De igual forma se presentan los resistores que modelan las pérdidas óhmicas en la cámara anódica y catódica. Los resistores variables $R_{conc,an}(i, T)$ y $R_{conc,ca}(i, T)$ representan las pérdidas de tensión por concentración de acuerdo con las ecuaciones (76 y (77. Estos resistores son de igual forma variables y dependientes de la corriente y temperatura de la celda.

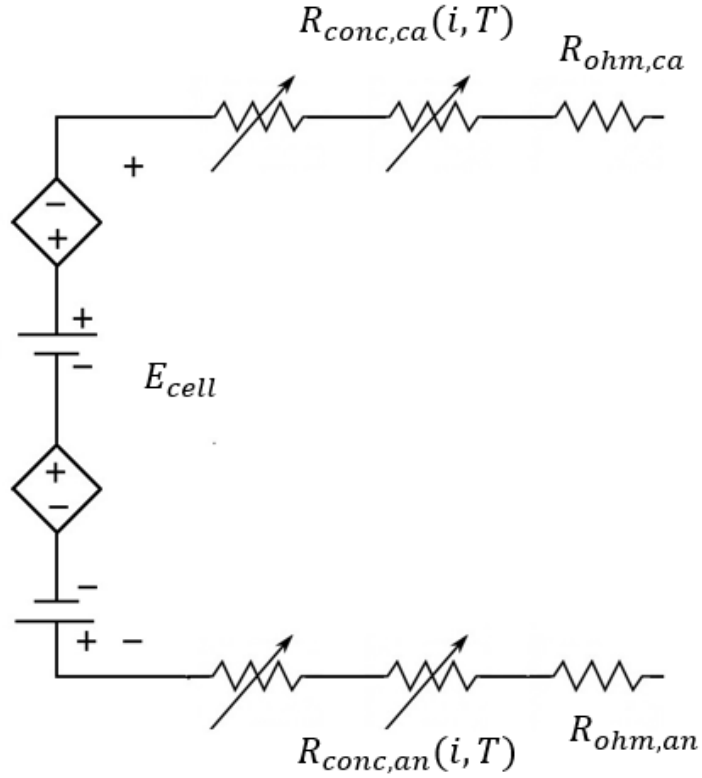


Figura 23. Modelo circuital de pérdidas de tensión por concentración y óhmicas

3.5 Curva de polarización

La curva de polarización de la CBMFC es el resultado de la reducción del potencial de circuito abierto debido a las pérdidas de tensión internas una vez una carga se conecta a la salida de la celda.

La curva de polarización se obtiene de acuerdo con la ecuación (81). Esta ecuación es el resultado de cada una de las pérdidas de tensión expuestas anteriormente.

$$E_{cell} = E_{OCP} - (E_{act,an} + E_{act,ca}) - E_{ohm} - (E_{conc,an} + E_{conc,ca}) \quad (81)$$

En la Figura 24 se presenta la curva de polarización del modelo base de una CBMFC. El modelo base hace referencia a la simulación del modelo propuesto en esta investigación con variables y parámetros típicos encontrados en la literatura para una celda tipo CBMFC basada en cepas de *Geobacter sulfurreducens*. Estas variables y parámetros fueron expuestas en cada una de las secciones anteriores en las tablas 6, 8, 11 y 12. Estos parámetros fueron encontrados en la literatura, calculados o supuestos.

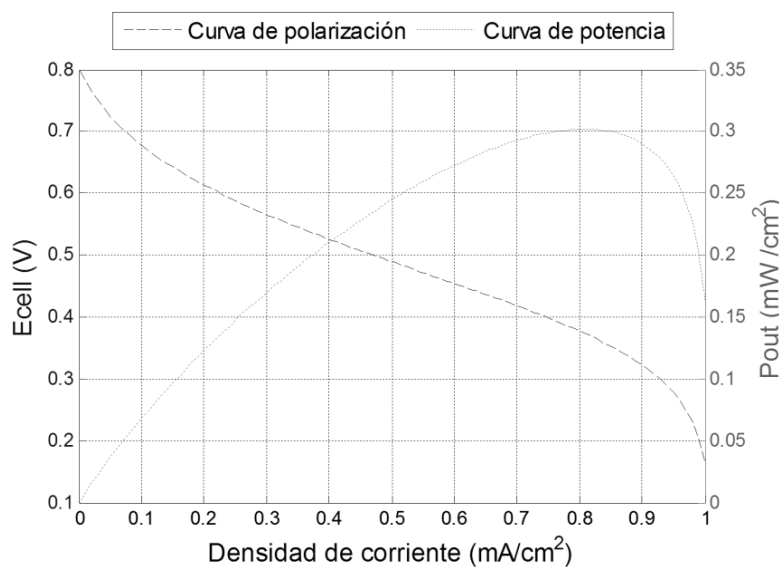


Figura 24. Curva de polarización del modelo base de una CBMFC

Como comparación en la Figura 26 se muestran distintas curvas de polarización obtenidas en MFCs con cultivos mixtos microbianos y cultivos puros utilizando *Geobacter sulfurreducens*. Como se puede observar cada una de estas curvas tiene diferencias notables. Por ejemplo la pendiente de la curva a corrientes intermedias es diferente en cada una de las curvas y los comportamientos no lineales a corrientes bajas o elevadas son más fuertes en algunas curvas que en otras. Esto se debe a que cada curva tiene su propia resistencia interna, diferencias morfológicas en el catalizador, condiciones de operación, sustratos usados, parámetro de desempeño diferentes, entre otras.

El modelo propuesto tiene similitudes respecto al comportamiento de tensión-corriente con cada una de las curvas de polarización de la Figura 26. Esto permite mostrar que los parámetros encontrados en la literatura, los valores asumidos y calculados tienen sentido y pueden permitir realizar análisis completos de la curva de polarización.

Modelo circuital

El modelo circuital completo propuesto de una celda tipo CBMFC se presenta en la Figura 25. Una vez se conecta una carga eléctrica a la salida de la celda, el potencial interno será reducido a un valor que depende de la carga externa y de cada una de las pérdidas internas de tensión. Si la carga externa pudiera variarse desde un valor de resistencia elevado (100 kΩ) hasta valores de resistencia muy pequeños y hasta llegar a corto circuito se podría obtener la curva de polarización como la obtenida en la Figura 24.

En el modelo final en líneas punteadas se ubicó un condensador. Este condensador representa el efecto capacitivo de doble capa [40], [105], [102], [137] que ocurre tanto en el ánodo como en el cátodo y el cual representa parte del comportamiento dinámico de la celda. Este efecto no será tenido en cuenta en esta investigación, pero se resalta dada su importancia en el comportamiento eléctrico de este tipo de celdas.

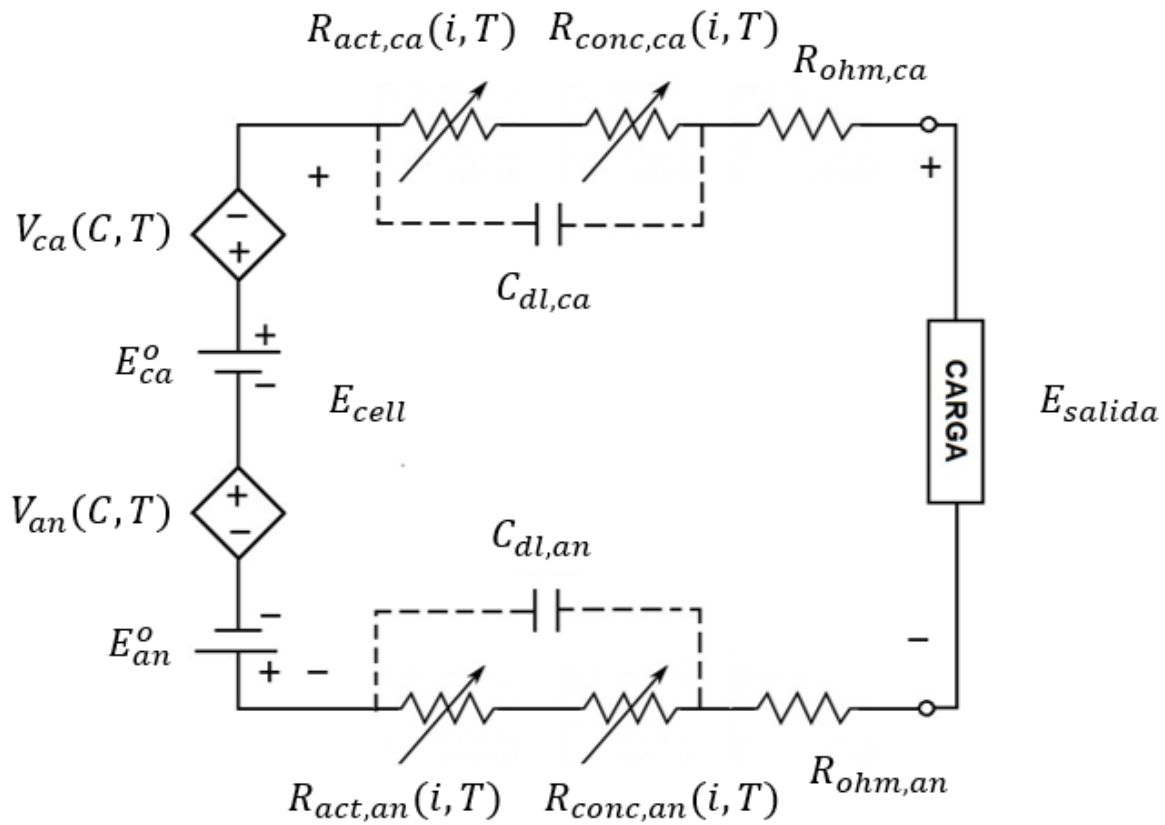


Figura 25. Modelo circuital propuesto para una CBMFC

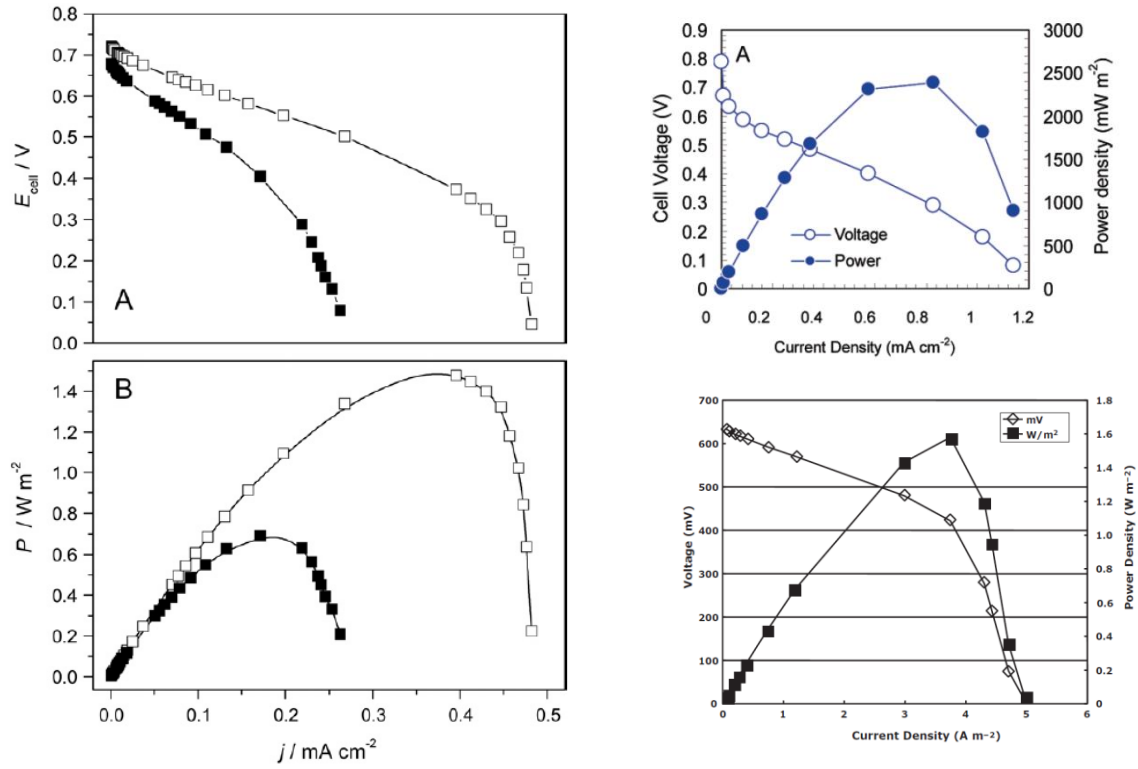


Figura 26. Curvas de polarización obtenidas experimentalmente por otros autores. Izquierda: CBMFC basada en cepas predominantes de *Geobacter sulfurreducens* [123], Derecha-arriba: MFC basada en un cultivo mixto [14], Derecha abajo: CBMFC basada en cepas de *Geobacter sulfurreducens* [56]

3.6 Validación del modelo

El modelo será validado inicialmente mediante la función `Isqcurvefit` de Matlab® y posteriormente se utilizará el método Monte Carlo Bootstrap para estimar los parámetros de interés mediante la variación aleatoria de los datos experimentales. El método de Monte Carlo permite estimar parámetros de modelos con múltiples parámetros mediante el análisis de las distribuciones de probabilidad de cada parámetro hallado. En la sección 3.6.2 se expondrá con más detalle el método.

3.6.1 Validación y estimación de parámetros mediante regresión paramétrica utilizando `Isqcurvefit`

En la Ecuación (82) se presenta el modelo propuesto en la sección anterior y en rojo se resaltan los parámetros desconocidos que deberán ser estimados.

$$E_{cell} = E_{OCP} - \left[\frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2 \mathbf{a}_{an} \mathbf{i}_{0,an}} \right) + \frac{RT}{\alpha_c F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2 \mathbf{a}_{ca} \mathbf{i}_{0,ca}} \right) \right] - i \quad (82)$$
$$* A_{an} \mathbf{R}_{int} - \left[-\mathbf{B}_{an} * \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}} \right) - \mathbf{B}_{ca} * \ln \left(1 - \frac{i}{\mathbf{i}_{l,c}} \right) \right]$$

En total son 6 parámetros para identificar: El producto del factor de rugosidad y la corriente de intercambio de equilibrio (dado que no se cuenta con información sobre factores de rugosidad de biopelículas microbianas) en el ánodo ($\mathbf{a}_{an} \mathbf{i}_{0,an}$) y cátodo ($\mathbf{a}_{ca} \mathbf{i}_{0,ca}$), la resistencia interna de la celda (resistencia iónica + resistencia electrónica) $\mathbf{R}_{int}$, las constantes $\mathbf{B}_{an}$ y $\mathbf{B}_{ca}$ y la corriente límite del cátodo $\mathbf{i}_{l,c}$.

Dado que no se tenía información sobre los coeficientes de transferencia de electrones α_a y α_c se asumieron como 0.5 teniendo en cuenta la recomendación de [40], [136], por otro lado la corriente límite del ánodo $i_{l,a}$ se calculó con base en la Ecuación (79).

Se utilizó la función `Isqcurvefit` de Matlab la cual se usa para ajustar funciones o modelos no lineales en problemas de mínimos cuadrados.

Esta función minimiza la suma residual de cuadrados para determinar los coeficientes o parámetros de interés. Para las validaciones que se presentarán a continuación se utilizó el algoritmo Trust-region-reflective implementado en esta función de Matlab.

Se realizaron tres validaciones del modelo: La primera mediante los datos obtenidos de experimentación de una celda de combustible microbiana de doble cámara utilizando glucosa como fuente de carbono y la cepa *Clostridium IBUN 62F* facilitada por el Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional de Colombia y las otras dos validaciones se

realizaron mediante datos experimentales encontrados en la literatura para la bacteria *Geobacter sulfurreducens*.

Experimentación con la cepa nativa colombiana *Clostridium* IBUN 62F

El prototipo diseñado se presenta en la Figura 27 y los resultados de la experimentación fueron presentados en el Congreso CIMM 2015³ y publicados en las memorias del congreso.



Figura 27. Montaje de una MFC basada en la cepa *Clostridium* IBUN 62F

En la Tabla 13 se unificaron todos los parámetros del modelo a validar. Inicialmente se simulará el comportamiento de la curva de polarización, luego se validará el modelo dado la curva de polarización obtenida en un experimento realizado con el apoyo del Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional utilizando la cepa *Clostridium* IBUN 62F en una MFC de cámara doble.

En la Tabla número 13 se presentan los parámetros obtenidos de información experimental, algunos calculados y otros supuestos.

Tabla 13. Parámetros para validación del modelo

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor (Rango)	Referencia
F	Constante de Faraday	$C \text{ mol}^{-1}$	96485	[40], [131], [132], [133], [134], [135]
R	Constante Universal de los gases	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	8.314	[40], [131], [132], [133], [134], [135]

³ <http://www.ing.unal.edu.co/eventos/cimm2015/html/inscripcion.html>

T	Temperatura de operación de la celda	K	310.15	Medido
T_{ref}	Temperatura estandar	K	298.15	-
Kh_{CO_2}	Constante de Henry para el CO_2 (at 25°C)	$l * atm \text{ mol}^{-1}$	29.41	[67]
Kh_{O_2}	Constante de Henry para el O_2 (at 25°C)	$l * atm \text{ mol}^{-1}$	769.23	[67]
$\Delta H_{sol,an}$	Entalpía del (CO_2)	K	2400	[67]
$\Delta H_{sol,cath}$	Entalpía del (O_2)	K	1700	[67]
P_{an}	Presión en el ánodo	bar	0.78	Se supone
P_{cath}	Presión en el cátodo	bar	0.75	Presión atmosférica en Bogotá
C_{gl}	Concentración de glucosa	mM	5.5	Medida
C_{CO_2}	Concentración de CO_2	$mol \text{ l}^{-1}$	$C_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{Kh}$	Calculado
CO_2	Concentración de O_2	$mol \text{ l}^{-1}$	$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{Kh}$	Calculado
C_H	Concentración de hidronios	$mol \text{ l}^{-1}$	10^{-7}	Calculado
pH_{an}	pH en el ánodo	-	7	Medido
pH_{ca}	pH en el cátodo	-	7	Se supone
n_{an}	Electrones equivalentes en la reacción de oxidación de la glucosa	Eq/mol	24	-
n_{ca}	Electrones equivalentes en la reacción de reducción del oxígeno	Eq/mol	4	-
η_c	Eficiencia Coulombica	$Dimensionless$	0.2	Se supone
E_{gl}^0	Potencial estándar de reducción de la glucosa	V	- 0.011	Calculado
$E_{O_2}^0$	Potencial estándar de reducción del oxígeno	V	1.229	Calculado
E_{an}^{OCP}	Potencial de ánodo vs Electrodo Ag/AgCl	V	-0.309	Medido
E_{ca}^{OCP}	Potencial de cátodo vs Electrodo Ag/AgCl	V	0.159	Medido
E_{loss}	Pérdidas de tensión por filtración de reactantes y corrientes de corto circuito	V	-	Calculado
$i_{o,an}$	Corriente de intercambio de equilibrio del ánodo	$A \text{ cm}^{-2}$	10×10^{-9}	[68], [69]
$i_{o,ca}$	Corriente de intercambio de equilibrio del cátodo	$A \text{ cm}^{-2}$	0.1×10^{-9}	[58]
α_{an}	Coeficiente de transferencia de electrones de la reacción anódica	$Dimensionless$	0.5	[58]
α_{ca}	Coeficiente de transferencia de electrones de la reacción catódica	$Dimensionless$	0.5	[58]
σ_{mem}	Conductividad de la membrana	$S \text{ cm}^{-1}$	0.1	[70]
$\sigma_{anolyte}$	Conductividad del anolito	$S \text{ cm}^{-1}$	3×10^{-3}	Medido
$\sigma_{catholyte}$	Conductividad del catolito	$S \text{ cm}^{-1}$	12×10^{-3}	Se supone
$\sigma_{graphite}$	Conductividad del carbón	$S \text{ cm}^{-1}$	300	Se supone
l_{mem}	Grosor de la membrana	cm	1.83×10^{-2}	[70]
l_{elec}	Distancia entre los electrodos	cm	3	Medido
A_{mem}	Área geométrica de la membrana	cm^2	30.25	Medido
A_{an}	Área geométrica del ánodo	cm^2	38.7	Medido
A_{ca}	Área geométrica del cátodo	cm^2	50	Medido
$i_{l,an}$	Corriente límite de ánodo	$\mu A \text{ cm}^{-2}$	10	Se supone
$i_{l,ca}$	Corriente límite de cátodo	$\mu A \text{ cm}^{-2}$	8	Se supone

Los supuestos del modelo se presentan a continuación:

A continuación se listan los principales supuestos del modelo propuesto:

- Se utilizará una cepa nativa de *Clostridium* IBUN 62F como biocatalizador de la reacción anódica
- El modelo podrá aplicarse en celdas de doble cámara y cámara sencilla
- Se utilizará glucosa como fuente de carbono
- No se asume conductividad alguna para la biopelícula microbiana
- El modelo aplica para condiciones de estado pseudo-estacionario
 - Condiciones de operación de la celda tipo Bach
 - Se supone una concentración de sustrato constante para el cálculo de la curva de polarización.
 - Se asumen concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono constantes
- Para el cálculo del cociente de reacción no se tiene en cuenta el efecto de las actividades de los productos y reactantes.
- Se utilizó la aproximación de van 't Hoff para calcular los gases disueltos en el medio
- Se supone que los gases producidos son ideales
- Se introdujo el efecto cinético de la eficiencia coulombica en la ecuación de Nernst
- Solo se tuvo en cuenta la resistencia iónica de la celda debido a que es la resistencia predominante en el sistema.
- El modelo no sigue el comportamiento no lineal altas corrientes debido a la operación de la celda con biopelículas jóvenes.

En la Figura 28 se muestra la simulación del modelo con los datos de la Tabla 13. Se aprecia que el modelo no se ajusta bien a los datos experimentales (asteriscos negros).

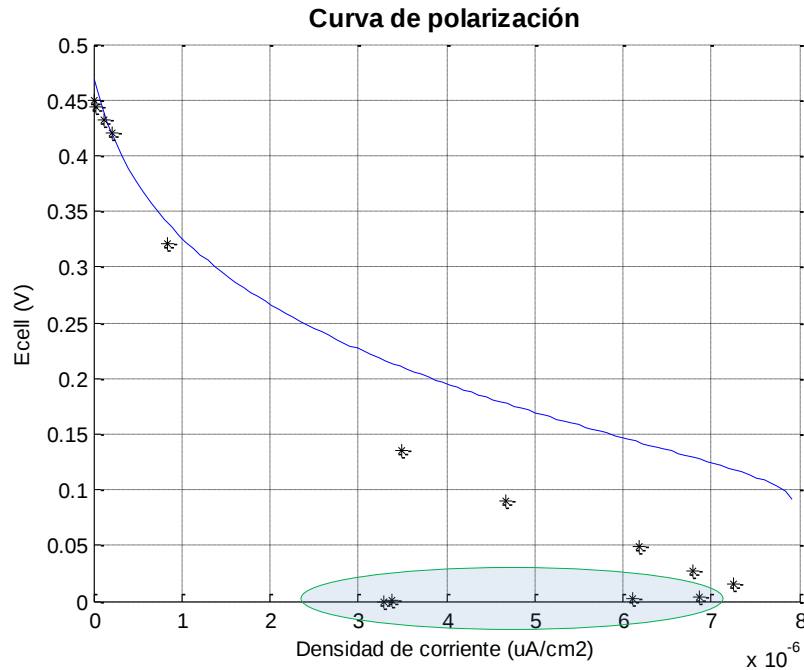


Figura 28. Modelo simulado sin ajustar con los parámetros de la Tabla 13.

Por otro lado se observa un comportamiento no lineal a corrientes altas como se resalta en la figura. Este comportamiento se debe a la existencia de biopelículas jóvenes y en general a limitaciones en la transferencia de masa hacia la superficie de los electrodos. Este efecto no se modelará dado que está fuera del alcance de este trabajo de tesis.

En la Figura 29 se aprecia el modelo ajustado a los datos experimentales. La suma residual de cuadrados (SSR) fue 0.005 y el coeficiente de determinación R^2 fue 0.9984. Esto indica que el modelo se ajusta con alta exactitud a los datos experimentales. En la Figura 30 se observa la curva de densidad de potencia ajustada. Los datos experimentales fueron calculados con base en los datos experimentales de tensión y corriente. El modelo con los parámetros ajustados de la curva de polarización fue utilizado para el cálculo del modelo de la densidad de potencia. Los parámetros obtenidos por medio de la función `lsqcurvefit` de Matlab se presentan en la Tabla 14. De igual forma de la Ecuación (83) a la ecuación (88) se presentan los límites de restricción para cada uno de los parámetros desconocidos.

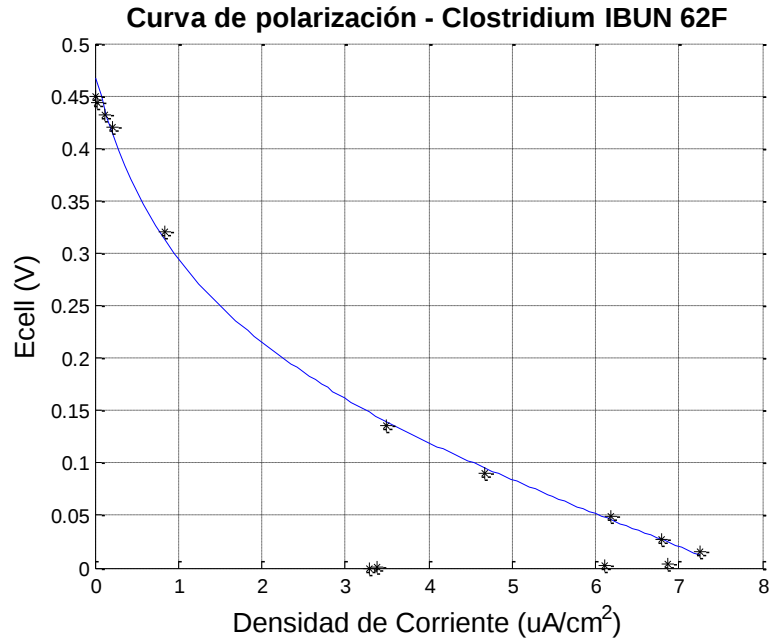


Figura 29. Curva de polarización ajustada

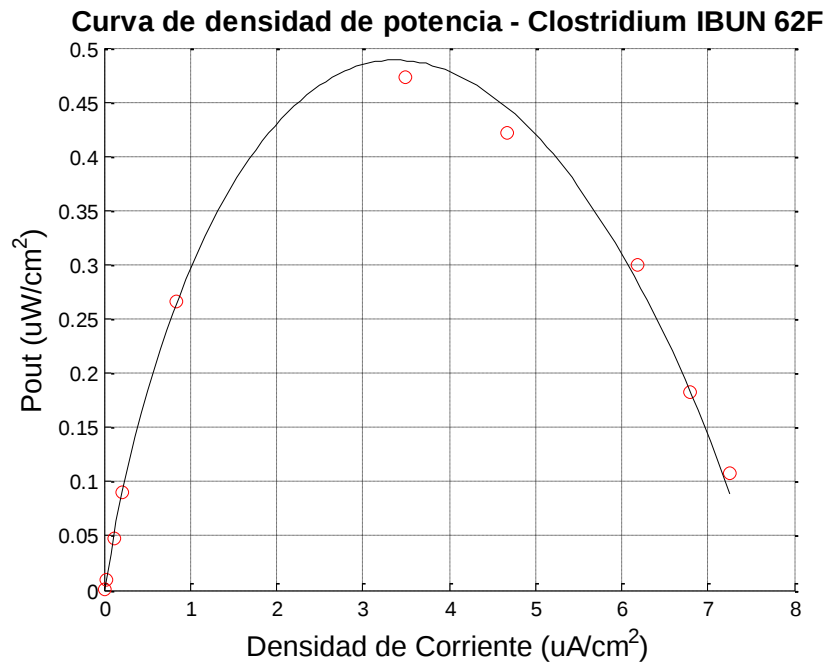


Figura 30. Curva de densidad de potencia ajustada

$$9 \cdot 10^{-9} A/cm^2 < a_{an} i_{0,an} < 1 \cdot 10^{-5} A/cm^2 \quad (83)$$

$$9 * 10^{-10} A/cm^2 < a_{ca} i_{0,ca} < 1 * 10^{-5} A/cm^2 \quad (84)$$

$$15 \Omega < R_{int} < 500 \Omega \quad (85)$$

$$0.001 V < B_{an} < 0.01 V \quad (86)$$

$$0.007 V < B_{ca} < 0.05 V \quad (87)$$

$$7.3 * 10^{-6} A/cm^2 < i_{l,c} < 8 * 10^{-6} A/cm^2 \quad (88)$$

Tabla 14. Condiciones iniciales y parámetros ajustados del modelo

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor obtenido)
T	Temperatura	K	303.15
A_{an}	Temperatura estandar	cm^2	38.7
$a_{an} i_{0,an}$	Corriente de intercambio de equilibrio real en el ánodo	A/cm^2	3.53×10^{-7}
$a_{ca} i_{0,ca}$	Corriente de intercambio de equilibrio real en el cátodo	A/cm^2	1.55×10^{-7}
R_{int}	Resistencia interna de la celda	Ω	252.27
B_{an}	Factor de ajuste de concentración en el ánodo	V	0.001
B_{ca}	Factor de ajuste de concentración en el cátodo	V	0.007
$i_{l,an}$	Corriente límite de ánodo	A/cm^2	2.9×10^{-3} (calculado)
$i_{l,ca}$	Corriente límite de cátodo	A/cm^2	8×10^{-6}
SSR	Suma residual de cuadrados	-	0.005
R^2	Coeficiente de determinación	-	0.9984

Las simulaciones iniciales arrojaron una resistencia interna de 15.5Ω de acuerdo con los valores de conductividad de los electrolitos en el ánodo y en el cátodo. Sin embargo la simulación de la Figura 28 no se ajustó con exactitud con los datos experimentales. Los parámetros obtenidos por el algoritmo de optimización Trust-region-reflective mostraron que la resistencia interna de la celda fue 252.27Ω . De acuerdo a esto se podría intuir que

la conductividad del catolito o anolito (electrolitos en el ánodo y cátodo respectivamente) pudo variar debido al ingreso de agua del baño termostático a la celda. Para este caso el modelo puede ser una herramienta útil para detectar posibles fallos en las celdas.

Por otro lado el modelo muestra que el efecto de pérdidas de tensión por activación es menor que el de concentración. Esto debido a que el parámetro de corriente límite en el cátodo es menor que el anteriormente expuesto y por lo tanto a altas corrientes las pérdidas de tensión en su mayoría se deberán a efectos de concentración.

Los datos experimentales que no fueron modelados hacen referencia a un comportamiento típico en biopelículas jóvenes, electrodos muy porosos o concentraciones bajas de combustible. Los tres factores tuvieron lugar en la parte experimental y deben ser tenidos en cuenta a futuro.

Validación de datos experimentales 1

Para la segunda parte de la validación del modelo se utilizaron datos de la literatura de CBMFCs (Conducting biofilm Microbial Fuel Cells) de biopelículas formadas por la cepa *Geobacter sulfurreducens*. Este tipo de bacterias ha mostrado la habilidad de formar biopelículas conductoras y por lo tanto se proponen modelarse de forma análoga a las celdas convencionales de hidrógeno (PEMFC). Sin embargo como se observó en el planteamiento del modelo para el cálculo de algunos parámetros como la corriente límite del ánodo se necesita información de la cinética de la bacteria respecto al consumo de sustratos, la densidad activa de la biomasa entre otros.

En la Figura 31 se presenta una curva de polarización del trabajo realizado por Liu y colaboradores [123]. Se aclara que debido al número considerable de puntos de tensión corriente de esta curva de polarización se utilizó una metodología diferente para validar el modelo. Primero se utilizó el software Engauge⁴ para extraer los puntos de tensión corriente del trabajo de Liu y colaboradores como se observa en la Figura 32. Seguidamente se utilizó el 70% de los datos experimentales para la identificación de los parámetros de interés dado los límites de restricción de cada parámetro como se observa desde Ecuación (89) hasta la Ecuación (94). Se aclara que estos límites se definen con respecto a la información obtenida durante el planteamiento del modelo general y que los valores iniciales de cada parámetro se definen como los valores mínimos de los límites de restricción.

⁴ <http://digitizer.sourceforge.net/>

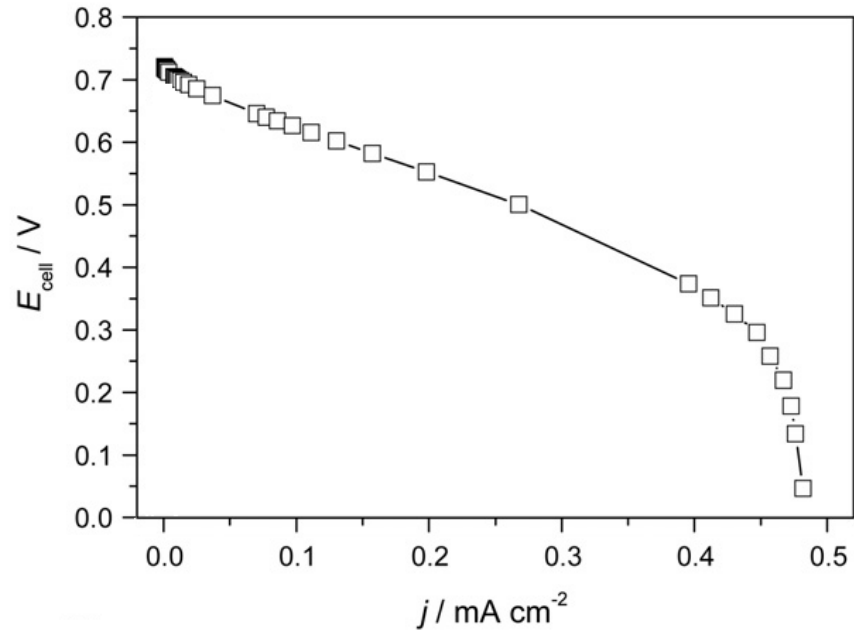


Figura 31. Curva de polarización de una CBMFC basada en un cultivo mixto con predominancia de la cepa *Geobacter sulfurreducens*. Tomado y modificado de [123]

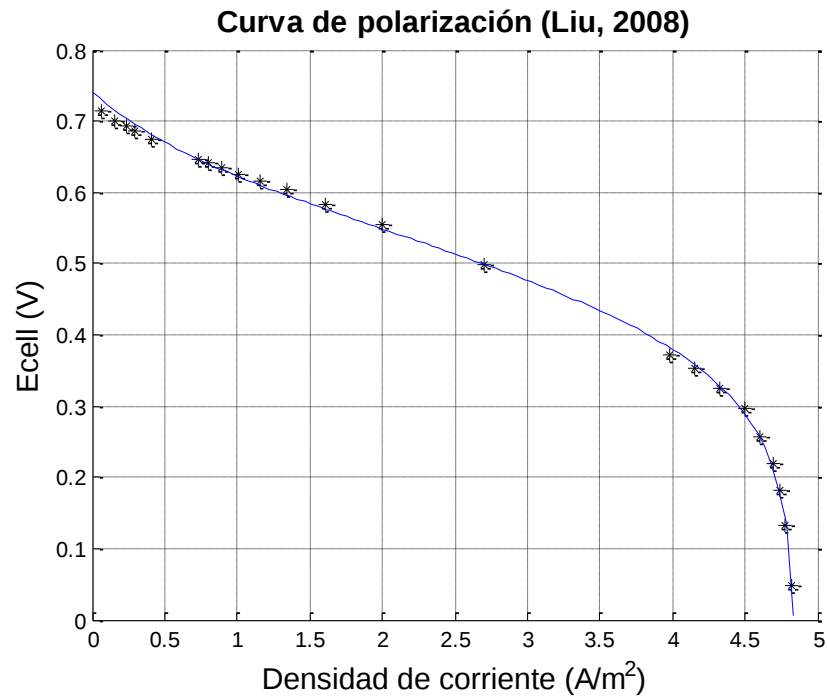


Figura 32. Datos experimentales extraídos de [123]. En total se cuenta con 23 puntos de tensión-densidad de corriente.

$$9 \cdot 10^{-6} \text{A/cm}^2 < a_{an} i_{0,an} < 1 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2 \quad (89)$$

$$9 * 10^{-8} A/cm^2 < a_{ca} i_{0,ca} < 1 * 10^{-3} A/cm^2 \quad (90)$$

$$10 \, \Omega < R_{int} < 50 \, \Omega \quad (91)$$

$$0.003 \, V < B_{an} < 0.05 \, V \quad (92)$$

$$0.007 \, V < B_{ca} < 0.09 \, V \quad (93)$$

$$4.83 * 10^{-4} A/cm^2 < i_{l,c} < 5 * 10^{-4} A/cm^2 \quad (94)$$

Los parámetros identificados utilizando la función Isqcurvefit de Matlab se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros identificados con base en el 70% de los datos experimentales.

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor obtenido)
T	Temperatura	K	295.15
A_{an}	Temperatura estandar	cm^2	11.5
$a_{an} i_{0,an}$	Corriente de intercambio de equilibrio real en el ánodo	A/cm^2	9.28×10^{-4}
$a_{ca} i_{0,ca}$	Corriente de intercambio de equilibrio real en el cátodo	A/cm^2	2.06×10^{-5}
R_{int}	Resistencia interna de la celda	Ω	11.37
B_{an}	Factor de ajuste de concentración en el ánodo	V	0.0071
B_{ca}	Factor de ajuste de concentración en el cátodo	V	0.0831
$i_{l,an}$	Corriente límite de ánodo	A/cm^2	2.9×10^{-3} (calculado)
$i_{l,ca}$	Corriente límite de cátodo	A/cm^2	4.84×10^{-4}
SSR	Suma residual de cuadrados	-	0.0036
R^2	Coeficiente de determinación	-	0.9972

Posterior a la identificación paramétrica se realizó la validación del modelo utilizando el restante 30% de los datos experimentales (7 puntos de tensión-densidad de corriente).

La identificación de parámetros y validación del modelo se implementaron en Matlab ®. Se utilizó la función Isqcurvefit para ajustar el modelo y determinar los parámetros de interés.

La Figura 33 y la Figura 34 muestran el seguimiento del modelo a los datos experimentales para la curva de polarización y de densidad de potencia. En la Tabla 15 se aprecia los valores de la suma residual de cuadrados y el coeficiente de determinación R^2 y permiten concluir que el modelo sigue o se ajusta con una buena exactitud a los datos experimentales del comportamiento estacionario de tensión-densidad de corriente.

Finalmente la Figura 35 muestra el modelo de tensión-densidad de corriente y la curva de densidad de potencia de los datos experimentales del trabajo de Liu y colaboradores.

La curva de polarización de este tipo de celdas de combustible muestra que las pérdidas por activación (a bajas corrientes) no son predominantes. De igual forma la resistencia interna es pequeña y las pérdidas de tensión debido a efectos óhmicos por el flujo de iones y electrones en el sistema son pequeñas. El modelo confirma que el cátodo es un factor limitante en el desempeño eléctrico de una celda tipo CBMFC.

El modelo de densidad de potencia también permite visualizar la zona de máxima potencia de operación de la celda. Este dato permitiría implementar sistemas o algoritmos de seguimiento de la máxima potencia de operación de la celda.

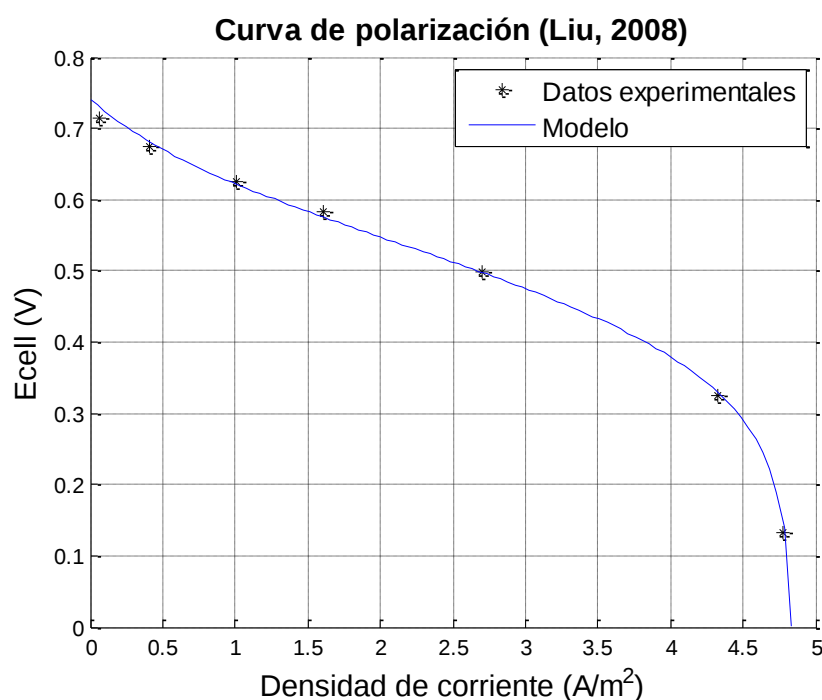


Figura 33. Validación del modelo con el 30% de los datos experimentales. Curva de polarización.

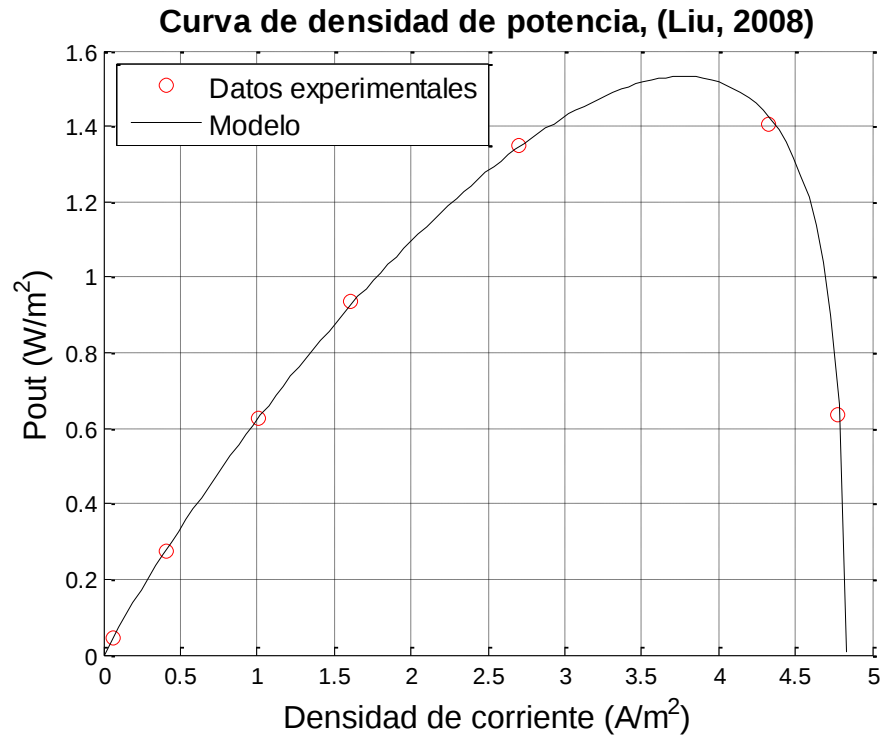


Figura 34. Validación del modelo con el 30% de los datos experimentales. Curva de densidad de potencia.

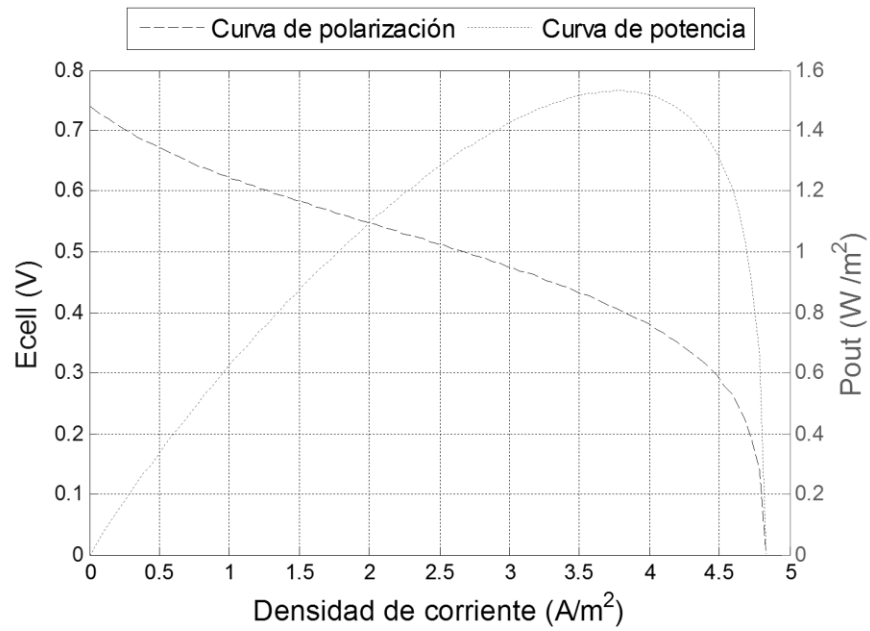


Figura 35. Modelo completo con base en los datos de Liu y colaboradores[123].

Validación de datos experimentales 2

A continuación se presenta la validación del trabajo de Nevin y colaboradores [56].

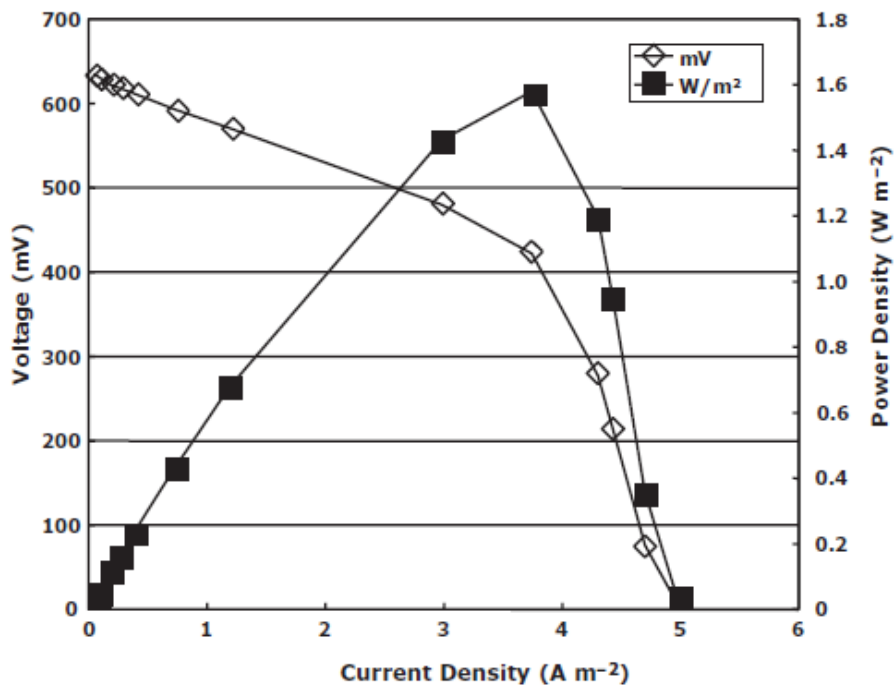


Figura 36. Curvas de polarización y densidad de potencia. Tomado de [56]

Este trabajo se basa en una celda tipo CBMFC de doble cámara utilizando acetato como donador de electrones a una concentración de 10 mM. En este trabajo Nevin y colaboradores utilizan un cultivo puro de *Geobacter sulfurreducens*.

En las Ecuaciones (95 a (100 se presentan las restricciones de límite de los parámetros de interés y en la Tabla 16 se presentan los parámetros identificados mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales. De igual forma se utilizó la función Isqcurvefit de Matlab para la minimización de la suma residual de cuadrados mediante el algoritmo Trust-region-reflective y el software Engauge para la extracción de los datos de las gráficas de los autores.

$$9 * 10^{-7} A/cm^2 < a_{an} i_{0,an} < 1 * 10^{-3} A/cm^2 \quad (95)$$

$$9 * 10^{-9} A/cm^2 < a_{ca} i_{0,ca} < 1 * 10^{-4} A/cm^2 \quad (96)$$

$$10 \Omega < R_{int} < 50 \Omega \quad (97)$$

$$0.003 \text{ V} < B_{an} < 0.05 \text{ V} \quad (98)$$

$$0.007 \text{ V} < B_{ca} < 0.09 \text{ V} \quad (99)$$

$$5 * 10^{-4} \text{ A/cm}^2 < i_{l,c} < 5.5 * 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \quad (100)$$

Tabla 16. Parámetros identificados con base en los datos experimentales.

Símbolo	Descripción	Unidad	Valor obtenido)
T	Temperatura	K	295.15
A_{an}	Temperatura estandar	cm^2	11.5
$a_{an}i_{0,an}$	Corriente de intercambio de equilibrio real en el ánodo	A/cm^2	6.66×10^{-4}
$a_{ca}i_{0,ca}$	Corriente de intercambio de equilibrio real en el cátodo	A/cm^2	9.99×10^{-5}
R_{int}	Resistencia interna de la celda	Ω	34.82
B_{an}	Factor de ajuste de concentración en el ánodo	V	0.05
B_{ca}	Factor de ajuste de concentración en el cátodo	V	0.09
$i_{l,an}$	Corriente límite de ánodo	A/cm^2	2.9×10^{-3} (calculado)
$i_{l,ca}$	Corriente límite de cátodo	A/cm^2	5.05×10^{-4}
SSR	Suma residual de cuadrados	-	0.12
R^2	Coeficiente de determinación	-	0.97

El modelo ajustado a los datos experimentales se observa en la Figura 37. Es evidente que el modelo no sigue todos los datos experimentales lo cual se puede deber a distintas razones. Una de ellas es por un posible error en la toma de mediciones, falta de datos en la zona central del comportamiento tensión-densidad de corriente o el modelo debe incluir otros efectos como las fugas de reactantes de una cámara hacia la otra o las corrientes de corto circuito debido al flujo de electrones a través del electrolito y la membrana hacia la cámara catódica. Sin embargo el modelo permitió el cálculo de parámetros que permiten realizar un análisis con más detalle.

Por ejemplo la resistencia interna es mayor que la resistencia de interna del trabajo de Liu y colaboradores y esto se ve reflejado como mayores sobrepotenciales o pérdidas de tensión a una corriente determinada comparando ambos trabajos.

Por otro lado Nevin y colaboradores en su trabajo reporta una eficiencia coulombica (número de electrones tomados del sustrato y que son convertidos en corriente) del 100%. Esto es consistente con valores altos de los parámetros B_{an} y B_{ca} obtenidos en la identificación de los parámetros.

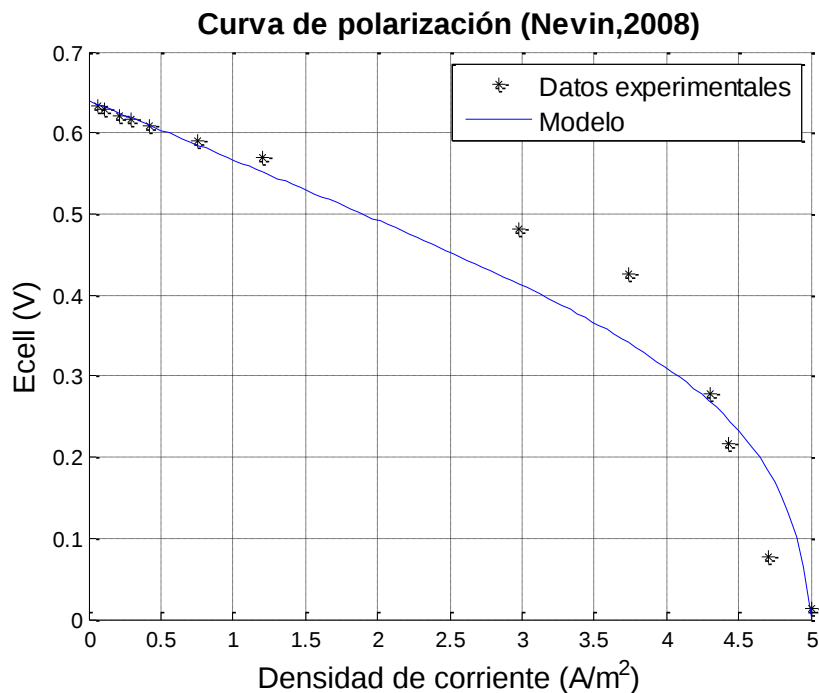


Figura 37. Ajuste del modelo a los datos experimentales

El modelo propuesto ha sido utilizado para obtener parámetros de interés que pueden dar información sobre la cinética de la reacción y la identificación de las pérdidas de tensión predominantes. Se ha demostrado que el empleo de un modelo general puede permitir ajustar datos de MFCs basadas en Bacterias formadoras de biopelículas conductoras u otro tipo de bacterias como la IBUN 62F del Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional. Dado el escaso número de publicaciones que presenten curvas de polarización para celdas CBMFCs basadas en *Geobacter sulfurreducens* y que a su vez presenten información más detallada sobre las conductividades de los electrolitos, la información de la cinética bacteriana, datos morfológicos de las biopelículas, se hace necesario realizar trabajos experimentales que permitan obtener información más completa.

3.6.2 Validación y estimación de parámetros mediante el método Monte Carlo Bootstrap

El método Bootstrap consiste en generar un gran número aleatorio de conjuntos de datos sintéticos basados en un conjunto original de datos [147], [148]. Cada conjunto de datos es usado para determinar la distribución de la variable aleatoria.

Mediante este método se pretende tomar un conjunto de datos experimentales de tensión corriente de CBMFCs basadas en cepas *Geobacter sulfurreducens* y generar una gran cantidad de conjuntos de datos (por ejemplo 10.000 datos) basados en los datos

experimentales. Es importante aclarar que dado que se estarían muestreando datos basados en el conjunto de datos experimentales es posible que algunos puntos se repitan o incluso que algunos no aparezcan en el nuevo conjunto de datos.

El siguiente algoritmo fue implementado en Matlab® para utilizar el método Bootstrap de Monte Carlo:

1. Se obtuvieron N conjuntos de datos aleatorios del conjunto de datos experimentales de tensión-corriente del trabajo de Liu y colaboradores [123]. Los nuevos conjuntos de datos tienen la misma dimensión que el conjunto de datos original.
2. Para cada conjunto de datos sintético se calcularon los parámetros de interés mediante el algoritmo Trust-reflective-region de Matlab®.
3. El paso 2 se repitió N veces, para este caso específico se realizaron 10000 iteraciones.
4. Al finalizar todas las iteraciones se graficaron las distribuciones de probabilidad de cada uno de los grupos de parámetros obtenidos. La tendencia central (mediana) para cada distribución sería la estimación del parámetro de interés.

A continuación se presentan los resultados de la implementación del algoritmo Bootstrap para **10000** iteraciones. Se utilizó como conjunto de datos experimentales los de la curva de polarización de la Figura 32.

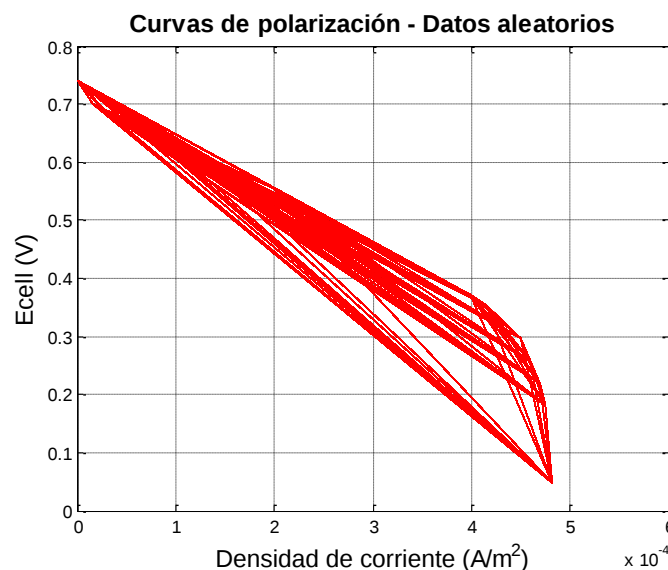


Figura 38. Curvas de polarización de todos los conjuntos de datos sintéticos después de 10000 iteraciones. Tiempo de ejecución del programa: 14 minutos.

Las gráficas de las distribuciones de probabilidad de cada parámetro se presentan a continuación:

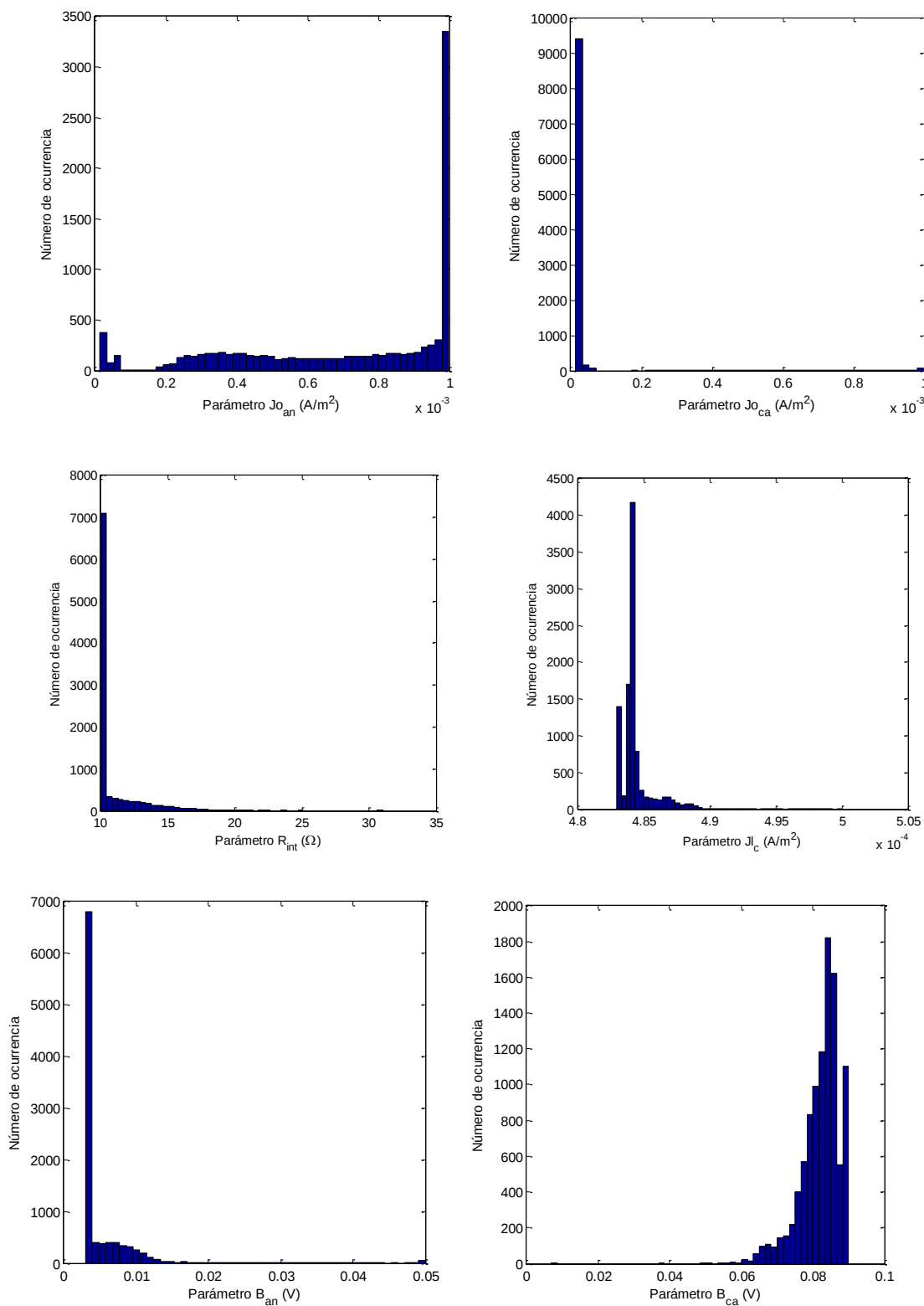


Figura 39. Distribuciones de probabilidad de parámetros estimados con el método Monte Carlo Bootstrap

En la siguiente tabla se presentan los parámetros estimados en la sección anterior y con el método Monte Carlo:

Parámetro	Valor obtenido en sección 3.6.1 (Una sola ejecución del algoritmo Trust-reflective-region)	Valor obtenido mediante método Monte Carlo Bootstrap
$a_{an}i_{0,an}$ [A/cm ²]	9.28×10^{-4}	8.22×10^{-4}
$a_{ca}i_{0,ca}$ [A/cm ²]	2.06×10^{-5}	2.08×10^{-5}
R_{int} [Ω]	11.37	10.00
B_{an} [V]	0.0071	0.0030
B_{ca} [V]	0.0831	0.0835
$i_{l,c}$ [A/cm ²]	4.84×10^{-4}	4.84×10^{-4}

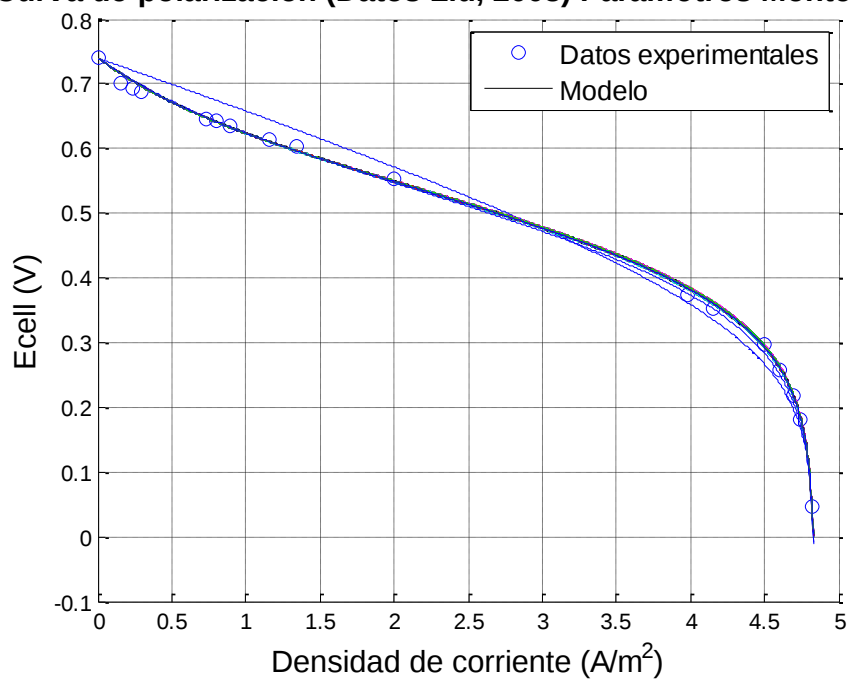
Dado que los parámetros iniciales eran fijos durante la ejecución del algoritmo Monte Carlo Bootstrap, se realizó un algoritmo Monte Carlo anidado para variar de forma aleatoria los valores de inicio de los parámetros con base en un conjunto original de datos. De esta forma se podría evaluar el efecto que tiene la variación de los parámetros de inicio en la búsqueda de óptimos locales del algoritmo trust-reflective-region.

El siguiente algoritmo fue implementado en Matlab®:

1. Se obtuvieron N conjuntos de datos aleatorios del conjunto de un conjunto de datos original de parámetros de inicio
2. Se seleccionaron de forma aleatoria los valores de inicio de los parámetros
3. Se obtuvieron M conjuntos de datos aleatorios del conjunto de datos experimentales de tensión-corriente del trabajo de Liu y colaboradores [123]. Los nuevos conjuntos de datos tienen la misma dimensión que el conjunto de datos original.
4. Para cada conjunto de datos sintético se calcularon los parámetros de interés mediante el algoritmo Trust-reflective-region de Matlab® para unos valores de parámetros de inicio seleccionados de forma aleatoria.
5. El paso 4 se repitió M veces, para este caso específico se realizaron 1000 iteraciones. (Ajuste de parámetros).
6. El paso 2 se repitió M veces, para este caso específico se realizaron 1000 iteraciones. (Variación de parámetros de inicio)

En la Figura 40 se presenta las curvas de polarización cada una ejecutada con los parámetros estimados por las $M \times N$ iteraciones del algoritmo Monte Carlo Bootstrap anidado.

Curva de polarización (Datos Liu, 2008) Parámetros Monte Carlo



**Figura 40. Datos obtenidos después de la ejecución del algoritmo de todas las medianas promediadas.
Tiempo de ejecución: 13 Horas.**

En la Figura 41 se presentan las distribuciones de probabilidad de cada parámetro después de la ejecución del algoritmo.

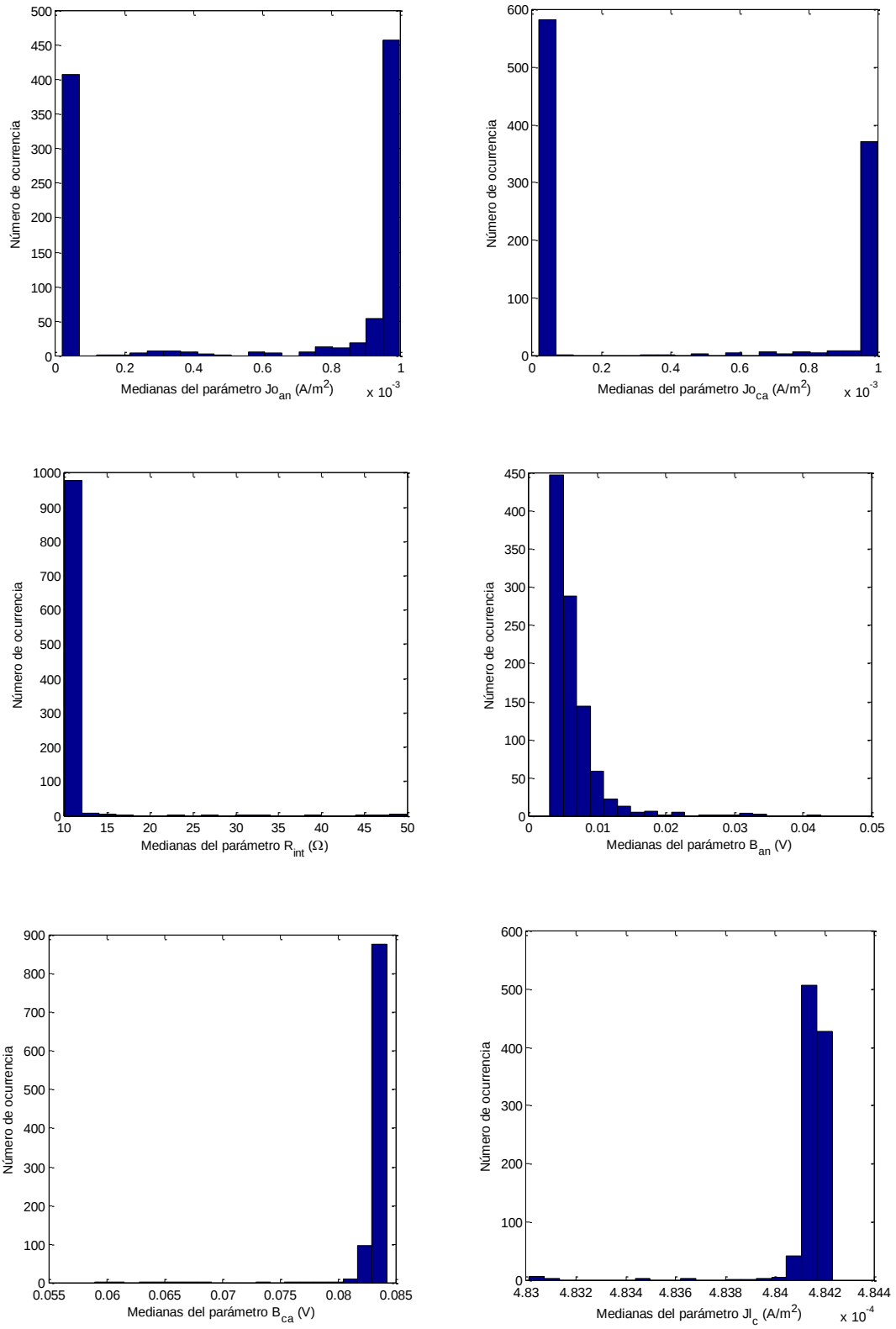


Figura 41. Distribuciones de probabilidad de parámetros estimados con el método Monte Carlo Bootstrap anidado

En la siguiente tabla se presentan los parámetros estimados en la sección anterior y con el método Monte Carlo anidado:

Parámetro	Valor obtenido en sección 3.6.1 (Una sola ejecución del algoritmo Trust-reflective-region)	Valor obtenido mediante método Monte Carlo Bootstrap
$a_{an}i_{0,an}$ [A/cm ²]	9.28×10^{-4}	9.12×10^{-4}
$a_{ca}i_{0,ca}$ [A/cm ²]	2.06×10^{-5}	2.10×10^{-5}
R_{int} [Ω]	11.37	10.45
B_{an} [V]	0.0071	0.0053
B_{ca} [V]	0.0831	0.0836
$i_{l,c}$ [A/cm ²]	4.84×10^{-4}	4.84×10^{-4}

Curva de polarización (Liu, 2008) Validación 30% Datos Exp.

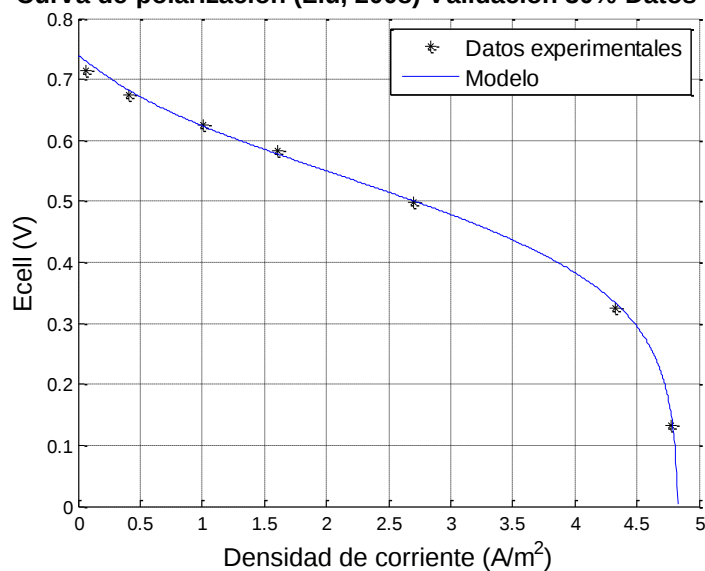


Figura 42. Validación del modelo con los parámetros estimados por el algoritmo Monte Carlo Bootstrap para el 30% de los datos experimentales restantes $R^2 = 0.9967$

Densidad de potencia, (Liu, 2008) 30% datos experimentales

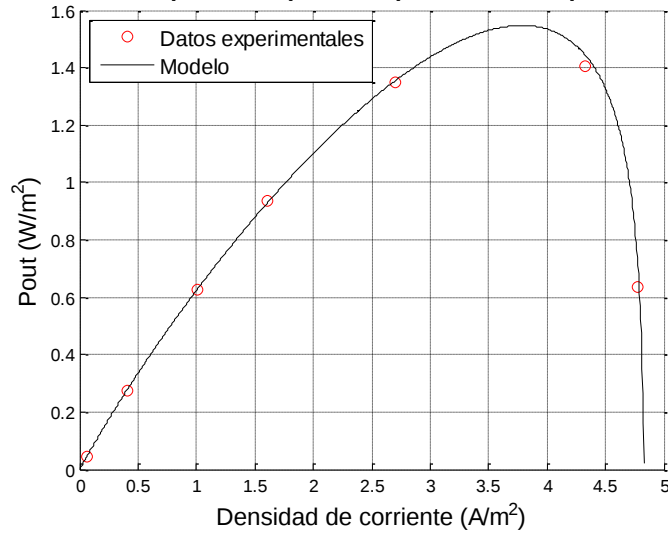


Figura 43. Validación del modelo con los parámetros estimados por el algoritmo Monte Carlo Bootstrap para el 30% de los datos experimentales restantes $R^2 = 0.9967$

El método Monte Carlo Bootstrap permitió observar que una sola ejecución de un algoritmo de optimización para realizar una regresión paramétrica no es suficiente para determinar o estimar parámetros de un modelo de múltiples parámetros desconocidos como el propuesto en esta investigación. Las iteraciones del algoritmo Monte Carlo muestran que en una iteración se puede obtener un conjunto de parámetros y en otra iteración obtener otro grupo. De esta forma mediante iteraciones aleatorias es posible obtener curvas de distribución de probabilidad y mediante el cálculo de la tendencia central o mediana estimar los parámetros. Otro punto interesante de este método de estimación es que permite determinar intervalos de confianza de cada parámetro estimado.

Discusión

Las Celdas de Combustible Microbianas (MFCs) están llegando a un punto de madurez ideal para llevar esta tecnología a aplicaciones reales o comerciales. El avance a nivel científico ha sido importante durante los últimos 30 años, pero para que esta tecnología tenga un impacto positivo en el desarrollo de la sociedad es necesario pasar de la experimentación a aplicaciones reales. Aspectos como la selección de mejores materiales y de bajo costo, la utilización de electrolitos con buenas conductividades iónicas y el conocimiento sobre los métodos de transferencia de electrones de los microorganismos se han abordado y han permitido ampliar el conocimiento y las aplicaciones en las MFCs. De igual forma el modelamiento de estas celdas ha sido abordado desde distintos puntos de vista. Sin embargo modelos eléctricos han sido escasamente estudiados. Estos modelos tienen ciertas diferencias con respecto a modelos de celdas de combustible convencionales ya que las pérdidas internas de tensión son considerables en ambos electrodos y no pueden omitirse como se suele hacer en Celdas de combustible de hidrógeno de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

Durante este trabajo se logró unir desde el punto de vista de la ingeniería, conceptos y principios de la electroquímica de celdas de combustible de hidrógeno convencionales, con principios de modelamiento de flujos de sustratos a través de biopelículas microbianas conductoras de carga eléctrica. Se asumieron biopelículas conductoras como capas catalizadoras en el ánodo con conductividades mixtas. Estas conductividades son de gran interés ya que permiten el flujo de electrones y protones a través del espesor de la biopelícula. Esta característica es fundamental en celdas de combustible ya que permite la reacción de oxidación y reducción en ambos electrodos.

Las biopelículas conductoras de igual forma son un elemento fundamental en la eficiencia de las Celdas de combustible Microbianas de Biopelícula Conductora (CBMFC). Se han encontrado cepas modificadas de *Geobacter sulfurreducens* con biopelículas con conductividades hasta de 5mS/cm. Estas conductividades son similares a las reportadas por algunos polímeros conductores. Esta característica permitiría a futuro el uso de capas biológicas conductoras en aplicaciones electrónicas como el desarrollo de biosensores, o dispositivos semiconductores basados en componentes biológicos.

El comportamiento eléctrico de una CBMFC se modeló mediante un circuito eléctrico equivalente el cual permitió representar el potencial interno de la celda mediante fuentes constantes de tensión y fuentes de tensión dependientes de parámetros como la temperatura y las concentraciones de reactantes. Las pérdidas de tensión internas de la celda fueron modeladas mediante resistencias variables y constantes. Las resistencias variables representaron las pérdidas de tensión por activación y concentración ya que estas dependen de parámetros como la temperatura y la corriente. Las resistencias constantes representaron todos los efectos óhmicos como las resistencias de la biopelícula y los electrolitos.

De esta forma este modelo ha permitido representar un sistema bioelectroquímico mediante un circuito eléctrico equivalente con componentes típicos de la teoría de circuitos eléctricos. El modelo fue simulado en Matlab® pero podría ser implementado en programas Spice de simulación y análisis de circuitos eléctricos como modelos de fuentes biológicas de energía eléctrica.

Conclusiones

Mediante este trabajo de investigación se modeló el comportamiento en estado estacionario de una CBMFC mediante la propuesta de un circuito eléctrico equivalente. Este circuito permitió modelar tanto el potencial interno de una CBMFC como sus pérdidas internas de tensión debido a efectos de activación, concentración y óhmicos.

Se establecieron las ecuaciones electroquímicas basadas en modelos de celdas de combustible de hidrógeno convencionales y se extendieron a un modelo de una CBMFC. Por otro lado se modeló la biopelícula como una capa catalizadora con un espesor específico, un factor sobre la morfología del área superficial cubierta por la biopelícula y una conductividad asociada. Los resultados mostraron que es fundamental considerar las pérdidas de tensión tanto en el ánodo como en el cátodo de una CBMFC. De igual forma es importante considerar la resistencia de la biopelícula al flujo de electrones en el ánodo y no considerar solo las pérdidas óhmicas debido a los electrolitos.

Las pérdidas de activación no tienen un efecto considerable en celdas tipo CBMFC, esto se debe a las buenas características catalíticas de biopelículas conductoras formadas por cepas *Geobacter sulfurreducens*. Esto se pudo observar con base al comportamiento de las curvas de polarización a corrientes bajas para experimentos con cepas de *Geobacter*.

Fue necesario implementar el método de Monte Carlo Bootstrap para estimar los parámetros de uno de los datos experimentales. Los resultados obtenidos con este método permiten concluir que no es suficiente ejecutar una sola vez un algoritmo de optimización para estimar parámetros de interés dado que esto puede conllevar a un sobreajuste del modelo. Esto debido a que el modelo cuenta con varios parámetros desconocidos y el algoritmo de optimización utilizado para este trabajo de investigación está diseñado para identificar óptimos locales. Una vez se estimaron los parámetros mediante el método Monte Carlo y el algoritmo Trust-reflective region se utilizaron medidas estadísticas como R^2 para evaluar el ajuste del modelo.

Un experimento realizado con el apoyo del Instituto de Biotecnología permitió modelar el comportamiento de tensión corriente en un momento determinado y mostrar que el modelo puede ser utilizado en MFCs que utilicen otro tipo de bacterias diferentes a *Geobacter sulfurreducens*.

Es importante a futuro tener en cuenta otros efectos que generan pérdidas de tensión y que no fueron tenidos en cuenta en este modelo propuesto como las fugas de reactantes de una cámara a la otra, las corrientes de corto circuito o los gradientes de pH en las biopelículas y en la membrana de intercambio protónico. De igual forma efectos dinámicos y transitorios como el efecto capacitivo de doble capa.

Debido al escaso número de publicaciones enfocadas en obtener parámetros eléctricos de importancia en el desempeño de las MFCs como la corriente de intercambio de equilibrio en el ánodo y en el cátodo, coeficientes de transferencia de electrones, características morfológicas de la biopelícula como la rugosidad y la identificación de los efectos cinéticos en las pérdidas de tensión por concentración, existe una oportunidad de trabajo experimental enfocada en la determinación de parámetros de interés y la evaluación de modelos como el propuesto en este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- [1] T. Theis and J. Tomkin, "About Sustainability A Comprehensive Foundation," p. 584, 2012.
- [2] B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*. Wiley, 2008.
- [3] Z. Du, H. Li, and T. Gu, "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy.," *Biotechnol. Adv.*, vol. 25, no. 5, pp. 464–82, 2007.
- [4] Hernández, C.F., Román, F.J. & Algecira, N.A., Celdas de Combustible Microbianas: Desarrollo, Aplicaciones y Medio Ambiente, Memorias 2do Congreso Internacional de Energía Sostenible, ISBN versión digital 978- 958-57711-1-6, Bogotá – Colombia, 2014.
- [5] C. Leang, N. S. Malvankar, A. E. Franks, K. P. Nevin, and D. R. Lovley, "Engineering *Geobacter sulfurreducens* to produce a highly cohesive conductive matrix with enhanced capacity for current production," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1901–1908, 2013.
- [6] Y. A. Gorby, S. Yanina, J. S. Mcclean, K. M. Rosso, D. Moyles, A. Dohnalkova, T. J. Beveridge, I. S. Chang, B. H. Kim, K. S. Kim, D. E. Culley, S. B. Reed, M. F. Romine, D. A. Saffarini, E. A. Hill, L. Shi, D. A. Elias, D. W. Kennedy, G. Pinchuk, K. Watanabe, S. Ishii, B. Logan, K. H. Nealson, and J. K. Fredrickson, "Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms," vol. 103, no. 30, 2006.
- [7] P. D. Kiely, J. M. Regan, and B. E. Logan, "The electric picnic: Synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 22, no. 3, pp. 378–385, 2011.
- [8] T. Catal, K. Li, H. Bermek, and H. Liu, "Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 196–200, Jan. 2008.
- [9] V. R. Nimje, C.-Y. Chen, H.-R. Chen, C.-C. Chen, Y. M. Huang, M.-J. Tseng, K.-C. Cheng, and Y.-F. Chang, "Comparative bioelectricity production from various wastewaters in microbial fuel cells using mixed cultures and a pure strain of *Shewanella oneidensis*," *Bioresour. Technol.*, vol. 104, pp. 315–23, Jan. 2012.
- [10] X. Y. Yong, D. Y. Shi, Y. L. Chen, F. Jiao, X. Lin, J. Zhou, S. Y. Wang, Y. C. Yong, Y. M. Sun, P. K. OuYang, and T. Zheng, "Enhancement of bioelectricity generation by manipulation of the electron shuttles synthesis pathway in microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, vol. 152, pp. 220–224, 2014.

- [11] D. Pant, G. Van Bogaert, L. Diels, and K. Vanbroekhoven, "A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production.," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1533–43, Mar. 2010.
- [12] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, and T. Jin, "An overview of electrode materials in microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 10, pp. 4427–4435, May 2011.
- [13] J. Wei, P. Liang, and X. Huang, "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells.," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 20, pp. 9335–44, Oct. 2011.
- [14] B. Logan, S. Cheng, V. Watson, and G. Estadt, "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 9, pp. 3341–6, May 2007.
- [15] M. Ghasemi, S. Shahgaldi, M. Ismail, Z. Yaakob, and W. R. W. Daud, "New generation of carbon nanocomposite proton exchange membranes in microbial fuel cell systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 184, pp. 82–89, Mar. 2012.
- [16] H. Liu, S. Cheng, L. Huang, and B. E. Logan, "Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 274–279, Apr. 2008.
- [17] C. Santoro, I. Ieropoulos, J. Greenman, P. Cristiani, T. Vadas, A. Mackay, and B. Li, "Current generation in membraneless single chamber microbial fuel cells (MFCs) treating urine," *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 190–196, 2013.
- [18] S. Cheng, H. Liu, and B. E. Logan, "Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 364–9, Jan. 2006.
- [19] M. G. Hosseini and I. Ahadzadeh, "A dual-chambered microbial fuel cell with Ti/nano-TiO₂/Pd nano-structure cathode," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 292–297, Dec. 2012.
- [20] L. Zhuang, Y. Zheng, S. Zhou, Y. Yuan, H. Yuan, and Y. Chen, "Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment.," *Bioresour. Technol.*, vol. 106, pp. 82–8, Feb. 2012.
- [21] H. Ren, H. Lee, and J. Chae, "Miniaturizing microbial fuel cells for potential portable power sources : promises and challenges," no. Ashry 2011, pp. 1–38, 2012.
- [22] D. R. Lovley, "Bug juice: harvesting electricity with microorganisms.," *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 4, no. 7, pp. 497–508, 2006.
- [23] D. R. Lovley, "Electromicrobiology.," *Annu. Rev. Microbiol.*, vol. 66, pp. 391–409, Jan. 2012.

- [24] C. I. Torres, A. K. Marcus, H. S. Lee, P. Parameswaran, R. Krajmalnik-Brown, and B. E. Rittmann, "A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria," *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 34, no. 1, pp. 3–17, 2010.
- [25] B. E. Logan, "Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells.," *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 7, no. 5, pp. 375–81, May 2009.
- [26] N. S. Malvankar and D. R. Lovley, "Microbial nanowires: A new paradigm for biological electron transfer and bioelectronics," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 6, pp. 1039–1046, 2012.
- [27] N. S. Malvankar and D. R. Lovley, "Microbial nanowires for bioenergy applications," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 27, pp. 88–95, 2014.
- [28] N. S. Malvankar, M. Vargas, K. P. Nevin, A. E. Franks, C. Leang, B.-C. Kim, K. Inoue, T. Mester, S. F. Covalla, J. P. Johnson, V. M. Rotello, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Tunable metallic-like conductivity in microbial nanowire networks.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, pp. 573–9, Sep. 2011.
- [29] D. R. Bond, S. M. Strycharz-Glaven, L. M. Tender, and C. I. Torres, "On electron transport through *Geobacter* biofilms.," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 6, pp. 1099–105, Jun. 2012.
- [30] C. Picioreanu, I. M. Head, K. P. Katuri, M. C. M. van Loosdrecht, and K. Scott, "A computational model for biofilm-based microbial fuel cells," *Water Res.*, vol. 41, no. 13, pp. 2921–2940, 2007.
- [31] C. Picioreanu, K. P. Katuri, I. M. Head, M. C. M. Van Loosdrecht, and K. Scott, "Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion," *Water Sci. Technol.*, vol. 57, no. 7, pp. 965–971, 2008.
- [32] Y. Zeng, Y. F. Choo, B.-H. Kim, and P. Wu, "Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 79–89, Jan. 2010.
- [33] J. J. Guzman, K. G. Cooke, M. O. Gay, S. E. Radachowsky, P. R. Girguis, and M. a. Chiu, "Benthic Microbial Fuel Cells: Long-Term Power Sources for Wireless Marine Sensor Networks," p. 76662M–76662M–12, Apr. 2010.
- [34] M. E. Nielsen, C. E. Reimers, H. K. White, S. Sharma, and P. R. Girguis, "Sustainable energy from deep ocean cold seeps," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 5, p. 584, 2008.
- [35] J. Ditzig, H. Liu, and B. Logan, "Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13, pp. 2296–2304, Sep. 2007.
- [36] B. I. Rapoport, J. T. Kedzierski, and R. Sarpeshkar, "A glucose fuel cell for implantable brain-machine interfaces.," *PLoS One*, vol. 7, no. 6, p. e38436, Jan. 2012.

- [37] N. S. Malvankar, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Biofilm conductivity is a decisive variable for high-current-density *Geobacter sulfurreducens* microbial fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, p. 5790, 2012.
- [38] N. S. Malvankar, J. Lau, K. P. Nevin, A. E. Franks, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Electrical conductivity in a mixed-species biofilm," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 78, no. 16, pp. 5967–5971, 2012.
- [39] N. S. Malvankar, M. Vargas, K. Nevin, P.-L. Tremblay, K. Evans-Lutterodt, D. Nykypanchuk, E. Martz, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Structural Basis for Metallic-Like Conductivity in Microbial Nanowires," *MBio*, vol. 6, no. 2, pp. e00084–15, 2015.
- [40] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*. Wiley, 2008.
- [41] J. J. Baschuk and X. H. Li, "Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding," *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1–2, pp. 181–196, 2000.
- [42] F. Harnisch and U. Schröder, "From MFC to MXC: chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, pp. 4433–4448, 2010.
- [43] P. Clauwaert, P. Aelterman, T. H. Pham, L. De Schamphelaire, M. Carballa, K. Rabaey, and W. Verstraete, "Minimizing losses in bio-electrochemical systems: The road to applications," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 6, pp. 901–913, 2008.
- [44] C. Picioreanu, M. C. M. van Loosdrecht, T. P. Curtis, and K. Scott, "Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance.," *Bioelectrochemistry*, vol. 78, no. 1, pp. 8–24, Apr. 2010.
- [45] D.-J. Kim, J.-W. Choi, N.-C. Choi, B. Mahendran, and C.-E. Lee, "Modeling of growth kinetics for *Pseudomonas* spp. during benzene degradation.," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 69, no. 4, pp. 456–62, Dec. 2005.
- [46] R. P. Pinto, B. Srinivasan, M. F. Manuel, and B. Tartakovsky, "A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5256–5265, 2010.
- [47] C. Picioreanu, K. P. Katuri, M. C. M. Loosdrecht, I. M. Head, and K. Scott, "Modelling microbial fuel cells with suspended cells and added electron transfer mediator," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 1, pp. 151–162, Sep. 2009.
- [48] S. C. Popat, D. Ki, B. E. Rittmann, and C. I. Torres, "Importance of OH⁻ transport from cathodes in microbial fuel cells," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 6, pp. 1071–1079, 2012.
- [49] C. I. Torres, A. K. Marcus, and B. E. Rittmann, "Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 100, no. 5, pp. 872–881, 2008.

- [50] I. Torres, B. E. Rittmann, and A. K. Marcus, "Conduction-Based Modeling of the Biofilm Anode of a Microbial Fuel Cell," vol. 98, no. 6, pp. 1171–1182, 2007.
- [51] H. V. M. Hamelers, A. ter Heijne, N. Stein, R. a. Rozendal, and C. J. N. Buisman, "Butler-Volmer-Monod model for describing bio-anode polarization curves," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 1, pp. 381–387, 2011.
- [52] Hernández, C.F., Rodriguez, M.A., Román, F.J. & Algecira, N.A., Modelling the equivalent electrical circuit of a Microbial Fuel Cell, Proceedings & Abstracts Book, 4th International Microbial Fuel Cell Conference, Cairns- Australia, 2013.
- [53] Y. Feng, O. Kayode, and W. F. Harper, "Using microbial fuel cell output metrics and nonlinear modeling techniques for smart biosensing," *Sci. Total Environ.*, vol. 449, pp. 223–228, 2013.
- [54] M. Karimi Alavijeh, M. M. Mardanpour, and S. Yaghmaei, "A Generalized Model for Complex Wastewater Treatment with Simultaneous Bioenergy Production Using the Microbial Electrochemical Cell," *Electrochim. Acta*, vol. 167, pp. 84–96, 2015.
- [55] E. Martz, "Credit: Derek Lovley and Eric Martz Scientific debate has been hot lately about whether microbial nanowires, the specialized electrical pili of the mud-dwelling anaerobic bacterium," pp. 1–10, 2015.
- [56] K. P. Nevin, H. Richter, S. F. Covalla, J. P. Johnson, T. L. Woodard, a. L. Orloff, H. Jia, M. Zhang, and D. R. Lovley, "Power output and columbic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells," *Environ. Microbiol.*, vol. 10, no. 10, pp. 2505–2514, 2008.
- [57] C. I. Torres, A. K. Marcus, H.-S. Lee, P. Parameswaran, R. Krajmalnik-Brown, and B. E. Rittmann, "A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria," *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 34, no. 1, pp. 3–17, Jan. 2010.
- [58] A. M. C. Potter, B. Character, and N. Sep, "Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds," vol. 84, no. 571, pp. 260–276, 1911.
- [59] F. Davis and S. P. J. Higson, "Biofuel cells--recent advances and applications.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, no. 7, pp. 1224–35, Feb. 2007.
- [60] K. Watanabe, "Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy.," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 106, no. 6, pp. 528–36, Dec. 2008.
- [61] P. D. Kiely, J. M. Regan, and B. E. Logan, "The electric picnic: synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities.," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 22, no. 3, pp. 378–85, Jun. 2011.
- [62] B. Kim, T. Ikeda, H. Park, H. Kim, M. Hyun, K. Kano, K. Takagi, and H. Tatsumi, "Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* IR-1, in the presence of alternative electron acceptors," *Biotechnol. Tech.*, vol. 13, no. 7, pp. 475–478, 1999.

- [63] S. K. Chaudhuri and D. R. Lovley, "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells.," *Nat. Biotechnol.*, vol. 21, no. 10, pp. 1229–1232, 2003.
- [64] H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, and B. H. Kim, "A mediatorless microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 145–152, Feb. 2002.
- [65] D. R. Bond and D. R. Lovley, "Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 69, no. 3, pp. 1548–1555, 2003.
- [66] B. Min, S. Cheng, and B. E. Logan, "Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells.," *Water Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 1675–86, May 2005.
- [67] Y. a Gorby, S. Yanina, J. S. McLean, K. M. Rosso, D. Moyles, A. Dohnalkova, T. J. Beveridge, I. S. Chang, B. H. Kim, K. S. Kim, D. E. Culley, S. B. Reed, M. F. Romine, D. a Saffarini, E. a Hill, L. Shi, D. a Elias, D. W. Kennedy, G. Pinchuk, K. Watanabe, S. Ishii, B. Logan, K. H. Nealson, and J. K. Fredrickson, "Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 30, pp. 11358–11363, 2006.
- [68] M. Y. El-Naggar, G. Wanger, K. M. Leung, T. D. Yuzvinsky, G. Southam, J. Yang, W. M. Lau, K. H. Nealson, and Y. a Gorby, "Electrical transport along bacterial nanowires from *Shewanella oneidensis* MR-1.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 42, pp. 18127–18131, 2010.
- [69] S. M. Strycharz-Glaven, R. M. Snider, A. Guiseppi-Elie, and L. M. Tender, "On the electrical conductivity of microbial nanowires and biofilms," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 11, p. 4366, 2011.
- [70] B. Min, J. Kim, S. Oh, J. M. Regan, and B. E. Logan, "Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells.," *Water Res.*, vol. 39, no. 20, pp. 4961–8, Dec. 2005.
- [71] H. Futamata, O. Bretschger, A. Cheung, J. Kan, R. Owen, and K. H. Nealson, "Adaptation of soil microbes during establishment of microbial fuel cell consortium fed with lactate.," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 115, no. 1, pp. 58–63, Jan. 2013.
- [72] Algecira, N.A., Hernández, C.F. & Ibáñez, R., Tratamiento De Aguas Residuales Y Generación Simultánea De Energía Eléctrica Mediante Celdas De Combustible Microbianas, Memorias II Congreso Internacional de Gestión Tecnológica e Innovación, Código ISBN: 978-958-719-569-9, Bogotá - Colombia, 2010.
- [73] Algecira, N.A. & Hernández, C.F., Aprovechamiento de la Energía Liberada en Procesos Biológicos de Tratamiento de Aguas Residuales Mediante Celdas de Combustible Microbianas, Memorias 1er Congreso de Energía Sostenible, Código ISBN: 9-789585-771109, Bogotá – Colombia, 2012.

- [74] Algecira, N.A. & Hernández, C.F., Tratamiento Biológico de Aguas Residuales y Generación Simultánea de Energía Eléctrica para Aplicaciones de Baja Potencia en Iluminación Mediante Celdas de Combustible Microbianas, Memorias Congreso Iberoamericano de Iluminación Luxamérica 2012, ISBN 978-958-46-0110-0, Cartagena - Colombia.
- [75] Hernández, C.F., Montoya, D., Román, F.J. & Algecira, N.A., Desempeño Eléctrico de una Celda de Combustible Microbiana que Utiliza Cepas Nativas de *Clostridium* sp., CIMM 2015 – VII Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica, V Congreso de Ingeniería Mecatrónica y V Congreso de Materiales Energía y Medio Ambiente, ISSN: 2344-7311, Cartagena – Colombia, 2015.
- [76] K. Rabaey, P. Girguis, and L. K. Nielsen, "Metabolic and practical considerations on microbial electrosynthesis," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 22, no. 3, pp. 371–377, 2011.
- [77] X. Cao, X. Huang, P. Liang, K. Xiao, Y. Zhou, X. Zhang, and B. E. Logan, "A new method for water desalination using microbial desalination cells.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 18, pp. 7148–7152, 2009.
- [78] Y. Kim and B. E. Logan, "Series assembly of microbial desalination cells containing stacked electrodialysis cells for partial or complete seawater desalination," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 13, pp. 5840–5845, 2011.
- [79] G. W. Program, "Microbial Desalination Cell for Simultaneous Water Desalination and Hydrogen Gas Production," vol. 44, no. Figure 1, pp. 1–10, 2010.
- [80] B. Min and B. E. Logan, "Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 21, pp. 5809–14, Nov. 2004.
- [81] F. Barbir, *PEM Fuel Cells : Theory and Practice*. Burlington, MA, USA: Academic Press, 2005.
- [82] K.-A. Adamson, *Stationary Fuel Cells : An Overview*. Jordan Hill, GBR: Elsevier Science & Technology, 2007.
- [83] C. Spiegel, *Designing and Building Fuel Cells*. 2007.
- [84] V. M. Ortiz-Martínez, M. J. Salar-García, a. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, J. a. Egea, and L. J. Lozano, "Developments in Microbial Fuel Cell Modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 50–60, 2015.
- [85] H. Liu and B. E. Logan, "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 14, pp. 4040–6, Jul. 2004.
- [86] K. Rabaey and W. Verstraete, "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation.," *Trends Biotechnol.*, vol. 23, no. 6, pp. 291–8, Jun. 2005.

- [87] V. B. Oliveira, M. Simões, L. F. Melo, and a. M. F. R. Pinto, "Overview on the developments of microbial fuel cells," *Biochem. Eng. J.*, vol. 73, pp. 53–64, 2013.
- [88] G. Liu, M. D. Yates, S. Cheng, D. F. Call, D. Sun, and B. E. Logan, "Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments.," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 15, pp. 7301–6, Aug. 2011.
- [89] M. M. Mardanpour, M. Nasr Esfahany, T. Behzad, and R. Sedaqatvand, "Single chamber microbial fuel cell with spiral anode for dairy wastewater treatment.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 38, no. 1, pp. 264–9, 2012.
- [90] D. Xing, Y. Zuo, S. Cheng, J. M. Regan, and B. E. Logan, "Electricity generation by *Rhodopseudomonas palustris* DX-1.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 4146–51, Jun. 2008.
- [91] Z. Liu, J. Liu, S. Zhang, and Z. Su, "Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates," *Biochem. Eng. J.*, vol. 45, no. 3, pp. 185–191, Aug. 2009.
- [92] X. Wang, Y. Feng, N. Ren, H. Wang, H. Lee, N. Li, and Q. Zhao, "Accelerated start-up of two-chambered microbial fuel cells: Effect of anodic positive poised potential," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 1109–1114, Jan. 2009.
- [93] V. Sharma and P. P. Kundu, "Biocatalysts in microbial fuel cells," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 47, no. 5, pp. 179–188, Oct. 2010.
- [94] B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2008.
- [95] B. E. Logan, "Extracting Hydrogen Electricity from," *Environ. Sci. Technol.*, pp. 160–167, 2004.
- [96] Y. Ahn and B. E. Logan, "Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures.," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 2, pp. 469–75, Jan. 2010.
- [97] S. a Patil, V. P. Surakasi, S. Koul, S. Ijmulwar, A. Vivek, Y. S. Shouche, and B. P. Kapadnis, "Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber.," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 21, pp. 5132–9, Nov. 2009.
- [98] P. R. Girguis, M. E. Nielsen, and I. Figueroa, "Harnessing energy from marine productivity using bioelectrochemical systems.," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 21, no. 3, pp. 252–8, Jun. 2010.
- [99] A. Dewan, C. Donovan, D. Heo, and H. Beyenal, "Evaluating the performance of microbial fuel cells powering electronic devices," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 90–96, Jan. 2010.

- [100] K. Dong, B. Jia, C. Yu, W. Dong, F. Du, and H. Liu, "Microbial fuel cell as power supply for implantable medical devices: a novel configuration design for simulating colonic environment.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 41, pp. 916–9, Mar. 2013.
- [101] M. Kim, H. S. Park, G. J. Jin, W. H. Cho, D. K. Lee, M. S. Hyun, C. H. Choi, and H. J. Kim, "A Novel Combined Biomonitoring System for BOD Measurement and Toxicity Detection using Microbial Fuel Cells," vol. 23, pp. 2005–2006, 2006.
- [102] B. M. H. Nehrir and C. Wang, "Modeling and Control of Fuel Cells," pp. 291–296, 2009.
- [103] Y. Cengel and M. Boles, *Termodinamica*. Mc Graw Hill, 2006.
- [104] P. Rieger, *Electrochemistry*. Springer US, 1994.
- [105] J. Larminie, A. Dicks, and M. McDonald, *Fuel cell systems explained*. 2003.
- [106] R. a Rozendal, H. V. M. Hamelers, K. Rabaey, J. Keller, and C. J. N. Buisman, "Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment.," *Trends Biotechnol.*, vol. 26, no. 8, pp. 450–9, Aug. 2008.
- [107] W. Verstraete and K. Rabaey, "Critical Review Microbial Fuel Cells : Methodology and Technology †," vol. 40, no. 17, pp. 5181–5192, 2006.
- [108] D. Metzler, *Biochemistry*, vol. 1, no. 12. Academic Press, 2011.
- [109] S. C. Popat, D. Ki, M. N. Young, B. E. Rittmann, and C. I. Torres, "Buffer p K a and Transport Govern the Concentration Overpotential in Electrochemical Oxygen Reduction at Neutral pH," *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 11, pp. 1909–1915, 2014.
- [110] C. Spiegel and C. Spiegel, *PEM fuel cell modeling and simulation using Matlab*. Elsevier, 2008.
- [111] D. Chaturvedi, *Modeling and simulation of systems using MATLAB and Simulink*. CRC Press, 2010.
- [112] R. B. Henk B. Verbruggen, *Fuzzy Logic Control : Advances in Applications*. 1999.
- [113] C. Wang, M. Nehrir, and S. Shaw, "Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits," *Energy Conversion, IEEE ...*, vol. 20, no. 2, pp. 442–451, 2005.
- [114] D. a. Noren and M. a. Hoffman, "Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models," *J. Power Sources*, vol. 152, pp. 175–181, Dec. 2005.
- [115] D. Feroldi and M. Basualdo, "PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems," 2012.

- [116] E. Andrea, M. Manana, and A. Ortiz, "A simplified electrical model of small PEM fuel cell," ... *Renew. Energy* ..., no. 1, pp. 2–5, 2006.
- [117] R. P. Pinto, "DYNAMIC MODELLING AND OPTIMISATION OF MICROBIAL FUEL CELLS AND MICROBIAL ELECTROLYSIS CELLS," 2011.
- [118] X. Zhang and A. Halme, "MODELLING OF A MICROBIAL FUEL CELL PROCESS Xia-Chang Zhang and Aarne Halme Automation Technology Laboratory, Helsinki University of Technology, 02150 ESPOO, FINLAND," vol. 17, no. 8, pp. 809–814, 1995.
- [119] A. B. Arb, A. K. Marcus, and B. E. Rittmann, "Kinetic Experiments for Evaluating," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 17, pp. 6593–6597, 2008.
- [120] R. a. Yoho, S. C. Papat, and C. I. Torres, "Dynamic Potential-Dependent Electron Transport Pathway Shifts in Anode Biofilms of *Geobacter sulfurreducens*," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 12, pp. 3413–3419, 2014.
- [121] S. Peng, D. W. Liang, P. Diao, Y. Liu, F. Lan, Y. Yang, S. Lu, and Y. Xiang, "Nernst-ting-pong model for evaluating the effects of the substrate concentration and anode potential on the kinetic characteristics of bioanode," *Bioresour. Technol.*, vol. 136, no. July, pp. 610–616, 2013.
- [122] Q. Wen, Y. Wu, D. Cao, L. Zhao, and Q. Sun, "Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater.," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 18, pp. 4171–5, Sep. 2009.
- [123] Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, R. Sietmann, and U. Schröder, "Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 4, pp. 1006–1011, 2008.
- [124] Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, U. Schröder, V. Climent, and J. M. Feliu, "The study of electrochemically active microbial biofilms on different carbon-based anode materials in microbial fuel cells.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 9, pp. 2167–71, May 2010.
- [125] G. Reguera, K. P. Nevin, J. S. Nicoll, S. F. Covalla, T. L. Woodard, and D. R. Lovley, "Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 72, no. 11, pp. 7345–7348, 2006.
- [126] B. H. Renslow RS, Babauta JT, Dohnalkova A, Boyanov MI, Kemner KM, Majors PD, Fredrickson JK, "METABOLIC SPATIAL VARIABILITY IN ELECTRODERESPIRING *GEOBACTER SULFURREDUCTENS* BIOFILMS," *Energy Environ. Sci.*, 2013.
- [127] S. T. Read, P. Dutta, P. L. Bond, J. Keller, and K. Rabaey, "Initial development and structure of biofilms on microbial fuel cell anodes.," *BMC Microbiol.*, vol. 10, p. 98, 2010.

- [128] H. Yi, K. P. Nevin, B. C. Kim, A. E. Franks, A. Klimes, L. M. Tender, and D. R. Lovley, "Selection of a variant of *Geobacter sulfurreducens* with enhanced capacity for current production in microbial fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 12, pp. 3498–3503, 2009.
- [129] R. K. Thauer, K. Jungermann, and K. Decker, "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria.," *Bacteriol. Rev.*, vol. 41, no. 1, pp. 100–180, 1977.
- [130] F. L. Smith and A. H. Harvey, "Avoid common pitfalls when using Henry 's law," *Chem. Eng. Prog.*, no. September, pp. 33–39, 2007.
- [131] D. R. Lide, W. M. M. Haynes, G. Baysinger, L. I. Berger, D. L. Roth, D. Zwillinger, M. Frenkel, and R. N. Goldberg, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2010.
- [132] H. L. Bohn, *Modern Electrochemistry*, vol. 38, no. 5. 1974.
- [133] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Wiley, 2001.
- [134] D. Linden and T. Reddy, "Handbook of batteries," *New York*, 2002.
- [135] N. Hashem and W. Caisheng, *Modeling and Control of Fuel Cells*. Wiley, 2009.
- [136] P. Gellings and H. Bouwmeester, Eds., *The CRC Handbook Of Solid State Electrochemistry (Book Review)*, vol. 14, no. 1. 1998.
- [137] R. P. Ramasamy, Z. Ren, M. M. Mench, and J. M. Regan, "Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells.," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 101, no. 1, pp. 101–8, Sep. 2008.
- [138] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, "Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte," vol. 37, no. 8, pp. 1151–1163, 1991.
- [139] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, J. E. Soc, D. M. Bernardi, and M. W. Verbrugge, "Fuel Cell A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," vol. 139, no. 9, pp. 2477–2491, 1992.
- [140] J. J. Baschuk and X. Li, "Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding," 2000.
- [141] M. W. Verbrugge, "Transport Phenomena in Perfluorosulfonic Acid Membranes during the Passage of Current," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 4, p. 1131, 1990.
- [142] T. Berning and N. Djilali, "Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell - A parametric study," *J. Power Sources*, vol. 124, no. 2, pp. 440–452, 2003.
- [143] F. White, *Fluid Mechanics*. Mc Graw Hill, 2010.

- [144] B. E. Rittmann, "Environmental biotechnology.," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 7, no. 3, pp. 357–365, 1996.
- [145] I. EG&G Technical Services, "Fuel Cell Handbook," *Fuel Cell*, vol. 7 Edition, no. November, pp. 1–352, 2004.
- [146] M. W. Denny, *Air and Water: The Biology and Physics of Life's Media*. 1993.
- [147] M. Bonamente, *Statistics and Analysis of Scientific Data*. Springer London, 2013.
- [148] W. L. Martinez, A. R. Martinez, and H. Crc, "Computational Statistics Handbook with Matlab," *New York*, vol. 65, no. 1. p. 616, 2002.