



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

“MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE GENERACIÓN DE BIO-ELECTRICIDAD EN UNA CELDA MICROBIANA (MFC) CON LOS SUSTRATOS: GLUCOSA Y LIXIVIADOS”

Trabajo de Titulación

Tipo: Proyecto Técnico

Presentado para optar por el grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: LUIS MIGUEL AÑILEMA BUÑAY

DIRECTOR: DR. CELSO RECALDE MORENO

Riobamba – Ecuador

2019

©2019, Luis Miguel Añilema Buñay

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Luis Miguel Añilema Buñay, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Riobamba, 09 de diciembre de 2019



Luis Miguel Añilema Buñay

C.I: 060392954-8

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El tribunal de Trabajo de titulación certifica que: el presente trabajo técnico de “**MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE GENERACIÓN DE BIO-ELECTRICIDAD EN UNA CELDA MICROBIANA (MFC) CON LOS SUSTRATOS: GLUCOSA Y LIXIVIADOS**” de responsabilidad del señor Luis Miguel Añilema Buñay ha sido revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de titulación, quedando autorizada su presentación.

	FIRMA	FECHA
Dr. Celso Guillermo Recalde Moreno DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	 _____	2019/12/13 _____
Ing. Karina Gabriela Salazar Llangari MIEMBRO DEL TRIBUNAL	 _____	2019/12/13 _____
Ing. Mabel Mariela Parada Rivera MIEMBRO DELEGADO DEL DECANATO	 _____	2019/12/13 _____

DEDICATORIA

El presente trabajo de titulación se lo dedico a mis padres María y Ángel, a mis hermanos Jorge y Diana y a mi madrina Inés quienes han sido mi inspiración y fortaleza para poder seguir en este proceso de aprendizaje tanto académico como personal.

LUIS

AGRADECIMIENTO

Primeramente dar gracias a Dios por darme las fuerzas de seguir adelante cuando pensé que todo estaba perdido, por nunca haberme abandonado en los momentos más difíciles, por darme esperanza cuando pensé que no había, por lograr terminar esta etapa profesional y por darme una gran familia que me apoya.

A mis padres María Buñay y Miguel Añilema, por el apoyo y consejos que me brindan día a día, por todas las enseñanzas para ser mejor persona, a mis hermanos Jorge y Diana con quienes he compartido momentos tristes y alegres, por su confianza y lealtad por lo cual son parte fundamental en mi vida, a mi madrina Inés por ser una gran persona, por sus consejos llenos de sabiduría en los momentos más acertados para ser mejor persona.

Al Grupo de Energía Alternativa y Ambiente (GEAA), a sus integrantes: Romel, Mariela, Gilson, Luis, Carina, Dennis, Diana, Alex, Lorena y Mario por ser personas que me dieron su amistad y confianza dentro del grupo para llevar a cabo el presente trabajo.

A mi Director de trabajo de titulación el Dr. Celso Recalde como también a la Ing. Karina Salazar, quienes, de ser personas de gran calidad humana han sido también personas que han sabido guiarme por el camino de la excelencia, además de ser un apoyo y soporte al momento de realización del presente trabajo.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos Miguel, Paul, Alexander, Jean Carlos por los momentos compartidos en el trascurso de la preparación académica, por el apoyo demostrado.

LUIS

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xv
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xvi
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO I	
1. DIAGNÓSTICO Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	1
1.1 Identificación del Problema.....	1
1.2 Justificación del proyecto	2
1.3 Línea base del Proyecto.....	3
1.4 Beneficiarios directos e indirectos	3
1.5 Localización geográfica del proyecto.....	3
1.6 Objetivos.....	4
1.6.1 <i>Objetivo General:</i>	4
1.6.2 <i>Objetivos específicos:</i>	5
CAPÍTULO II	
2. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	6
2.2 Marco Conceptual.....	6
2.1.1 <i>Antecedentes de la investigación</i>	6
2.1.1.2 <i>Modelo de líquido a granel</i>	8
2.1.1.3 <i>Modelo electroquímico</i>	11
2.1.1.4 <i>Modelo de biopelícula</i>	15
2.1.1.5 <i>Modelo de factor especial</i>	16
2.1.1.6 <i>Modelos basados en aplicaciones para MFC</i>	17
2.2 Conceptos	21

2.2.1	<i>Celda combustible microbiana</i>	21
2.2.1.1	<i>Principio de funcionamiento de una MFC</i>	21
2.2.1.2	<i>Elección de materiales de los electrodos</i>	22
2.2.1.3	<i>Ánodo..</i>	22
2.2.1.4	<i>Cátodo.</i>	23
2.2.1.6	<i>Sustrato</i>	25
2.2.2	<i>Sobrepotenciales</i>	25
2.2.3.2	<i>Distribución de corriente secundaria</i>	30
CAPÍTULO III		
3.	MARCO METODOLÓGICO	36
3.1	Metodología	36
3.1.2	<i>Técnicas</i>	37
3.2	Diseño Conceptual	42
3.2.2.1	<i>Procedimientos para modelado en COMSOL</i>	45
3.2.2.1.1	Asistente de modelo	45
3.2.2.1.2	Selección de dimensión de espacio.....	45
3.2.2.1.3	Selección de Física	46
3.2.2.1.4	Selección de estudio a aplicarse	47
3.2.2.1.5	Diseño de la Geometría	48
3.2.3	<i>Parámetros de la MFC</i>	61
3.2.4.1	<i>Simulación en COMSOL Multphysics</i>	66
3.2.4.2	<i>Simulación en Matlab</i>	75
CAPITULO IV		
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS	76
4.1	Resultado de la simulación en COMSOL con el sustrato glucosa	76
4.1.1	<i>Simulación Distribución de corriente secundaria</i>	76
4.1.1.1	<i>Potencial del electrolito</i>	76
4.1.1.2	<i>Densidad de corriente de electrolito</i>	76
4.1.1.3	<i>Potencial del electrodo versus tierra</i>	77
4.1.1.4	<i>Densidad de corriente de electrodo</i>	78
4.1.1.5	<i>Sobrepotencial</i>	78
4.1.1.6	<i>Densidad de corriente electrolítica</i>	79

4.1.2.1	<i>Fracción de masa del electrolito</i>	79
4.1.2.2	<i>Tasa de reacción de la glucosa</i>	80
4.1.2.3	<i>Difusión de la glucosa</i>	80
4.2	Resultados de la simulación en MATLAB para el sustrato glucosa	81
4.2.1	Cálculos de ingeniería en MATLAB para el sustrato glucosa	81
4.2.1.1	<i>Cálculos estequiométricos de la MFC con sustrato glucosa</i>	81
4.2.1.2	<i>Relaciones electroquímicas</i>	81
4.2.1.3	<i>Análisis electroquímicas</i>	81
4.2.1.4	<i>Actividad</i>	82
4.2.1.5	<i>Cálculo del Potencial electromotriz de la celda-sustrato glucosa</i>	82
4.2.1.6	<i>Voltaje de salida teórica</i>	82
4.2.1.7	<i>Perdidas por activación</i>	84
4.2.1.8	<i>Perdidas óhmicas</i>	85
4.2.1.9	<i>Perdidas por concentración de los sustratos</i>	85
4.2.1.10	<i>Voltaje real de la MFC</i>	86
4.2.1.11	<i>Velocidad de reacción en ánodo y cátodo para el sustrato glucosa</i>	86
4.2.1.12	<i>Salida de cargas en el ánodo</i>	87
4.2.1.13	<i>Saldo de cargas en el cátodo</i>	87
4.2.1.14	<i>Balance de masa en función de la concentración del sustrato</i>	87
4.2.1.15	<i>Ecuaciones de estado</i>	88
4.2.1.16	<i>Salidas de voltaje en función de la concentración de biomasa y sustrato</i>	89
4.2.1.17	<i>Validación del MFC con el sustrato glucosa</i>	92
4.3	Resultados de la simulación en COMSOL con el sustrato acetato	93
4.3.1	Simulación Distribución de corriente secundaria	93
4.3.1.1	<i>Potencial del electrolito</i>	93
4.3.1.5	<i>Sobrepotencial</i>	95
4.3.1.6	<i>Densidad de corriente electrolítica</i>	95
4.3.2.1	<i>Fracción de masa del electrolito</i>	96
4.3.2.2	<i>Tasa de reacción del acetato</i>	96
4.3.2.3	<i>Difusión del acetato</i>	97
4.4	Resultados de la simulación en MATLAB para el sustrato acetato	97
4.4.1	Cálculos de ingeniería para el sustrato acetato	97
4.4.1.1	<i>Cálculos estequiométricos de la MFC con sustrato acetato</i>	97
4.4.1.2	<i>Relaciones electroquímicas</i>	98
4.4.1.3	<i>Análisis electroquímico</i>	98
4.4.1.4	<i>Actividad</i>	98

4.4.1.5	<i>Cálculo del Potencial electromotriz de la celda-sustrato acetato</i>	99
4.4.1.6	<i>Voltaje de salida teórica</i>	99
4.4.1.7	<i>Pérdidas por activación</i>	100
4.4.1.8	<i>Pérdidas óhmicas</i>	101
4.4.1.9	<i>Pérdidas por concentración de los sustratos</i>	101
4.4.1.10	<i>Voltaje real de la MFC</i>	102
4.4.1.11	<i>Velocidad de reacción en ánodo y cátodo para el sustrato acetato</i>	102
4.4.1.12	<i>Salida de cargas en el ánodo</i>	103
4.4.1.13	<i>Saldo de cargas en el cátodo</i>	103
4.4.1.14	<i>Balance de masa en función de la concentración del sustrato</i>	103
4.4.1.15	<i>Ecuaciones de estado</i>	104
4.4.1.16	<i>Salidas de voltaje en función de la concentración de biomasa y sustrato</i>	106
4.4.1.17	<i>Validación del MFC con el sustrato acetato</i>	108
4.5	Análisis de los resultados	109
	CONCLUSIONES	111
	RECOMENDACIONES	112
	GLOSARIO	
	BIBLIOGRAFIA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1	Condiciones Meteorológicas del cantón Riobamba.....	4
Tabla 1-2	Ecuaciones usadas en este modelo.....	10
Tabla 2-2	Ecuaciones de balance de masa	11
Tabla 3-2	Ecuaciones aplicadas a los modelos MFC.....	13
Tabla 4-2	Sobrepotenciales en MFC.....	15
Tabla 5-2	Ventajas y Desventajas de modelos basados en aplicaciones.....	17
Tabla 6-2	Resumen del circuito utilizado en MFCs.....	19
Tabla 7-2	Hipótesis y parámetros para cada distribución.	34
Tabla 1-3	Ecuaciones Termodinámicas y electroquímicas para el modelado de una MFC....	38
Tabla 2-3	Ecuaciones para generación de energía eléctrica.....	39
Tabla 3-3	Ecuación para el transporte de corriente.....	40
Tabla 4-3	Ecuaciones para la cinética y transporte de especies en una MFC	41
Tabla 5-3	Ecuación de Nernst para ánodo y cátodo.....	41
Tabla 6-3	Dimensiones de diseño de la MFC	43
Tabla 7-3	Propiedad del material del ánodo-glucosa	56
Tabla 8-3	Propiedad del material del ánodo-acetato	57
Tabla 9-3	Propiedad del material del cátodo.....	59
Tabla 10-3	Propiedades del material de la membrana	60
Tabla 11-3	Propiedades del material del sustrato glucosa	61
Tabla 12-3	Propiedades del material del sustrato acetato	61
Tabla 13-3	Parámetros de la celda con sustrato acetato.....	62
Tabla 14-3	Parámetros de la celda con el sustrato glucosa	64
Tabla 1-4.	Datos obtenidos de la operación de la MFC- glucosa.....	92
Tabla 2-4.	Datos obtenidos de la operación de la MFC	108
Tabla 3- 4	Resultados de la simulación.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1	Georreferenciación del Laboratorio de modelación y simulación de la Facultad de Ciencias, ESPOCH.	4
Figura 1-2	Usos de la MFC.....	6
Figura 2-2	Clasificación de modelos de MFC	7
Figura 3-2	Proceso de modelado de una MFC.....	19
Figura 4-2	Esquema típico de una MFC con cátodo al aire	22
Figura 5-2	Esquema de transferencia de electrones extracelular, a) transferencia directa de electrones, b) transporte de electrones, y c) una matriz conductora sólida.	24
Figura 6-2	Sobrepotenciales en una MFC.....	27
Figura 7-2	Dos electrodos de placa paralelos opuestos entre sí en las paredes de un canal de flujo aislante.....	28
Figura 8-2	Distribución Primaria en los electrodos paralelos	30
Figura 9-2	Distribución de corriente secundaria.....	31
Figura 10-2	Perfiles de concentración en un electrodo	33
Figura 2-3	Diagrama del proceso de simulación.....	42
Figura 3-3	Celda de estudio	44
Figura 4-3	Asistente de modelo	45
Figura 5-3	Selección de dimensión de espacio	46
Figura 6-3	Selección de Física	46
Figura 7-3	Selección de estudio	47
Figura 8-3	Constructor de modelo en COMSOL.....	48
Figura 9-3	Geometría de la celda.....	48
Figura 10-3	Ajustes de la geometría	49
Figura 11-3	Pestaña de trabajo para geometría	49
Figura 12-3	Dimensiones del cilindro 1	49
Figura 13-3	Dimensiones del cilindro 2.....	50
Figura 14-3	Uso de Diferencia.....	50
Figura 15-3	Dimensiones del cátodo	50
Figura 16-3	Dimensiones de la cámara anódica y el cátodo	51
Figura 17-3	Membrana de intercambio protónico	51
Figura 18-3	Sustrato.....	52
Figura 19-3	Ánodo.....	52
Figura 20-3	Unión de la geometría	53

Figura 21-3	Definición del dominio.....	53
Figura 22-3	Cátodo	53
Figura 22-3	Definición del ánodo	54
Figura 24-3	Definición de la membrana	54
Figura 25-3	Definición del sustrato	54
Figura 26-3	Selección de materiales	55
Figura 27-3	Interfaz del navegador de materiales en COMSOL	55
Figura 28-3	Material del ánodo.....	56
Figura 29-3	Material del cátodo.....	58
Figura 30-3	Material de la membrana.....	60
Figura 31-3	Material del sustrato glucosa.....	60
Figura 32-3	Material de sustrato acetato.....	61
Figura 33-3	Distribución de corriente secundaria.....	66
Figura 35-3	Aislamiento	67
Figura 36-3	Valores iniciales	68
Figura 37-3	Electrodo poroso	68
Figura 38-3	Reacción en electrodo poroso	69
Figura 39-3	Potencial del electrolito.....	69
Figura 40-3	Potencial eléctrico	70
Figura 41-3	Malla	70
Figura 42-3	Transporte de especies concentradas.....	71
Figura 43-3	Propiedades de transporte.....	71
Figura 44-3	Valores iniciales	72
Figura 45-3	Sin Flujo	72
Figura 46-3	Acoplamiento de electrodo poroso.....	73
Figura 47-3	Coefficientes de la reacción.....	73
Figura 48-3	Reacción en la MFC.....	74
Figura 49-3	Mallado	74
Figura 1-4	Potencial del electrolito.....	76
Figura 2-4	Densidad de corriente de electrolito.....	77
Figura 3-4	Potencial eléctrico	77
Figura 4-4	Densidad de corriente del electrodo	78
Figura 5-4	Sobrepotencial.....	78
Figura 6-4	Densidad de corriente electrolítica.....	79
Figura 7-4	Fracción de masa de glucosa	79
Figura 8-4	Tasa de reacción.....	80
Figura 9-4	Difusión de la glucosa.....	80

Figura 14-4 Potencial del electrolito.....	93
Figura 11-4 Densidad de corriente del electrolito.....	93
Figura 12-4 Potencial eléctrico	94
Figura 13-1 Densidad de corriente del electrodo	94
Figura 14-4 Sobrepotencial.....	95
Figura 15-4 Densidad de corriente electrolítica.....	95
Figura 16-4 Fracción de masa de glucosa.....	96
Figura 17-4 Tasa de reacción.....	96
Figura 18-4 Difusión del H.....	97

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-4	Temperatura vs Voltaje Glucosa.....	84
Gráfico 2-4	Temperatura vs Voltaje Monod Modificado	91
Gráfico 3-4	Voltaje vs Temperatura.....	100
Gráfico 4-4	Grafica Temperatura vs voltaje acetato	108

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. CONVERSIÓN DE BIOMASA

ANEXO B. VELOCIDAD DE REACCIÓN

ANEXO C. VOLTAJE TEÓRICO MONOD

ANEXO D. CÁLCULO VOLTAJE TEÓRICO NERNST

RESUMEN

En el presente trabajo, el objetivo fue simular modelos termodinámicos y electroquímicos usando COMSOL Multiphysics que describan el funcionamiento de una celda de combustible microbiana, empleando los sustratos glucosa y acetato, así como su validación mediante la variación de amperaje y temperatura, esto con el fin de determinar parámetros que son necesarios para el modelo y establecer un algoritmo computacional (script) para futuras investigaciones. Estos modelos se diseñaron desde 2 perspectivas, la primera enmarcada en fenómenos de transporte además de la física distribución de corriente secundaria, la cual se incluye el modelado en la herramienta computacional COMSOL Multiphysics, la segunda consiste en la presentación del algoritmo computacional desarrollada en Matlab, empleando ecuaciones electroquímicas y termodinámicas, con el fin de mostrar la importancia de los fenómenos que suceden dentro de la MFCs, esto con la ayuda de la descripción matemática de las celdas de combustible microbianas, obteniéndose así la generación de voltaje, teniendo así una generación teórica con el sustrato glucosa de 1.15 V, con la ecuación de Monod modificada y en el caso del sustrato acetato tiene una generación teórica de 1.1 V con la ecuación antes mencionada. Finalizando con la recomendación del uso de equipos apropiados para la simulación debido que cuando se ejecuten la simulación este no se tarde mucho tiempo.

PALABRAS CLAVES: <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <MODELADO>, <SIMULACIÓN>, <BIOELECTRICIDAD>, <GLUCOSA>, <ÁNODO>, <CATODO>



ABSTRACT

In this work, the objective was to simulate thermodynamic and electrochemical models using COMSOL Multiphysics that describe the operation of a microbial fuel cell, using the glucose and acetate substrates, as well as its validation through the variation of amperage and temperature, this is with the in order to determine parameters that necessary for the model and establish computational algorithm (script) for future research. These models were design from 2 perspectives, the first framed in transport phenomena in addition to the physical distribution of secondary current, which includes modeling in the COMSOL Multiphysics computational tool, the second is the presentation of the computational algorithm developed in Matlab, using electrochemical and thermodynamic equations, in order to show the importance of the phenomena that occur within the MFCs, this with the help of the mathematical description of the microbial fuel cells, thus obtaining the voltage generation, thus having a theoretical generation with the 1.15 V glucose substrate, with the modified Monod equation and in the case of the acetate substrate it has a theoretical generation of 1.1 V with the aforementioned equation. Ending with the recommendation of the use of appropriate equipment for the simulation because, it does not take too long for the simulation to be executed.

Keywords: <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <MODELING>, <SIMULATION>, <BIOELECTRICITY>, <GLUCOSE>, <ANODE>, <CATODE>.



CAPÍTULO I

1. DIAGNÓSTICO Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

1.1 Identificación del Problema

La implementación de las celdas de combustión microbianas como fuente de energía está en pleno auge a nivel global en nuestros días, pero a medida se plantea nuevas metodologías surgen problemas tales como la formación excesiva de la biopelícula en los electrodos, lo cual reduce la eficiencia de producción de bioelectricidad, a veces con aumento de costos de producción por la reducción del tiempo de vida útil de los electrodos. Recientes investigaciones encontraron nuevos parámetros en los materiales de los electrodos, de la celda y membrana influyentes en la producción de bioelectricidad, tales como porosidad, geometría de los electrodos, entre otros. El trabajar experimentalmente elevaría los requerimientos de infraestructura y personal y por ende los costos económicos por lo cual se emplea la simulación de procesos, pero su desventaja son los altos costos del software que se usa, los altos requerimientos de los equipos en el caso de la RAM y procesador.

En esta área de investigación en latino América hay limitaciones tales como: escasos trabajos orientados a la simulación de procesos de generación de bioelectricidad, la como la falta de conocimiento acerca del manejo de programas simuladores tales como MATLAB, Python, ASPEN PLUS, entre otros; personal capacitado para el manejo del software, además de que muchos estudios de simulación de celdas de combustible microbiana han sido llevados a cabo con información limitada en relación con las celdas combustibles microbianas de sustratos tales como los lixiviados, glucosa, sacarosa, maltosa, lactosa, maltosa, entre otros.

En nuestro entorno investigativo la simulación para la generación de esquemas de celdas de combustible microbiano (MFC) es casi nulo, esto se debe a la falta de información de materiales, falta de material bibliográfico disponible y la falta de tecnología de punta a nuestro alcance, esto influye en la mejora y optimización de los procesos en desarrollo, por lo cual las celdas que se desarrollan en el Grupo de Energías Alternativas y Ambiente (GEAA) no están validados por una base teórica que explique la razón del por qué la producción de bioelectricidad-

1.2 Justificación del proyecto

La presente investigación propone fundamentar la implementación de simulaciones en la generación de bioelectricidad para el uso de celdas de combustible microbianas (MFC); aprovechando el uso de herramientas tecnológicas para la simulación dentro de los procesos de oxidación orgánica, potencializando la producción de electricidad, buscando de esta manera dar fundamento teórico y validación de dispositivos en la implementación de celdas microbianas dentro del entorno industrial ya sea en tratamientos de agua, tratamiento de lixiviados, efluentes, etc. Que hoy en día es un problema ambiental y contaminante, por lo cual nos enfocaremos en residuos que son generados en el hogar específicamente en los lixiviados (acetato) y en sustratos orgánicos como la glucosa, es así que mediante una simulación se medirá la producción teórica de bioelectricidad a partir de estos sustratos.

Se aportara herramientas de modelamiento computacional que permitan cuantificar la bioelectricidad obtenida generando una pre-evaluación que indique su factibilidad y eficiencia mediante los parámetros puestos en el proceso de oxidación del sustrato de acuerdo al sustrato estudiado. Se propone enfatizar teóricamente que para que exista una producción de bioelectricidad en un ambiente anaerobio se necesitara de parámetros adecuados que conlleven de una producción perceptible; por tal motivo la importancia de la revisión exhaustiva de bibliografía para determinar los parámetros óptimos de generación, ya que si fuera necesario la construcción de diseños a gran escala y si se aplica en una área de la industria estos sean viables, además de verificar si los sustratos utilizados son factibles para la generación de bioelectricidad.

Por lo cual es importante la implementación de simulaciones en las celdas de combustión microbianas (MFC) para tener la validación teórica, mejorar la eficiencia del dispositivo, analizar los puntos críticos del proceso, simular en condiciones extremas, optimizar recursos, etc. Esto nos permitirá mejorar el diseño y la eficiencia de producción de bioelectricidad

1.3 Línea base del Proyecto

Las celdas de combustible microbianas (MFC) como una nueva fuente de energía renovable han recibido gran atención en los últimos años. El sustrato en el ánodo anaerobio de los MFC produce electrones por oxidación catalítica de bacterias, y los electrones se transfieren al electrodo anódico a través de un circuito externo al cátodo aeróbico donde se realiza la reacción de reducción. Los MFC se pueden dividir en MFC basados en mediadores que utilizan el mediador para transferir electrones al ánodo y los MFC basados en conducción en los que la transferencia de electrones se lleva a cabo mediante biopelícula. Aunque los MFC tienen la gran ventaja en el tratamiento de aguas residuales con generación simultánea de electricidad, la menor producción de energía y los costosos materiales de los MFC reducen su competitividad en comparación con otras energías. (Piciorenu, M. Head, Katuri, & C.M., 2007)

1.4 Beneficiarios directos e indirectos

1.4.1 Directos

Los beneficiarios directos del presente trabajo de titulación son el campo docente y la de investigación de la ESPOCH, permitiéndoles conocer los principios y funcionamiento de una celda de combustible microbiano, aportando una guía en el campo del modelado y simulación.

1.4.2 Indirectos

El sector industrial específicamente aquellos que maneje residuos líquidos tales como agua potable, estos podrían generar energía eléctrica a partir de dichos residuos además de contribuir a la conservación del medio ambiente con la eliminación de contaminantes líquidos.

1.5 Localización geográfica del proyecto

El desarrollo del proyecto se efectuó en el laboratorio de modelación y sistemas del Grupo de Energías Alternativas y Ambiente de la Facultad de Ciencias de la ESPOCH, ubicada en la provincia de Chimborazo, cantón Riobamba en la Panamericana Sur km 1 ½ con coordenadas

1°39'13.4''S 78°40'34.2''W, las condiciones a las que se desarrolló el proyecto se detallan en la tabla 3-1 y la georreferenciación de la zona se detalla en la figura 1-3

Tabla 1-1 Condiciones Meteorológicas del cantón Riobamba

Parámetros	Valores Promedio
Temperatura, °C	13.5
Presión, atm	1.01
Precipitación, mm/mes	820
Altitud, msnm	2750

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

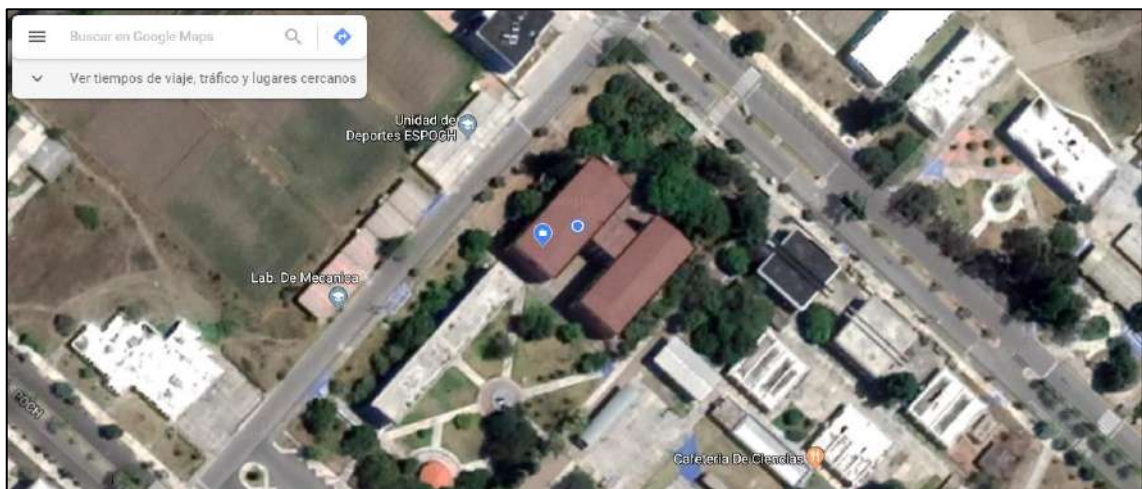


Figura 1-1 Georreferenciación del Laboratorio de modelación y simulación de la Facultad de Ciencias, ESPOCH.

Fuente: Google Maps. 2019

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo General:

- Simular modelos termodinámicos y electroquímicos usando COMSOL Multiphysics que describan el funcionamiento de una celda de combustible microbiana.

1.6.2 Objetivos específicos:

- Modelar la celda de combustible microbiana mediante el uso de COMSOL Multiphysics para cuantificar la transferencia de masa de los sustratos en el ánodo.
- Desarrollar un algoritmo computacional para la simulación del comportamiento de la celda de combustible microbiana con los diferentes sustratos mediante MATLAB.
- Evaluar el efecto del amperaje y la temperatura sobre la producción de electricidad en una celda de combustible microbiana usando la simulación del modelo matemático.
- Validar el modelo desarrollado con datos experimentales obtenidos a través de una celda de combustible variando el amperaje.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 Marco Conceptual

2.1.1 Antecedentes de la investigación

2.1.1.1 Modelado de celdas de combustible microbiano (MFC)

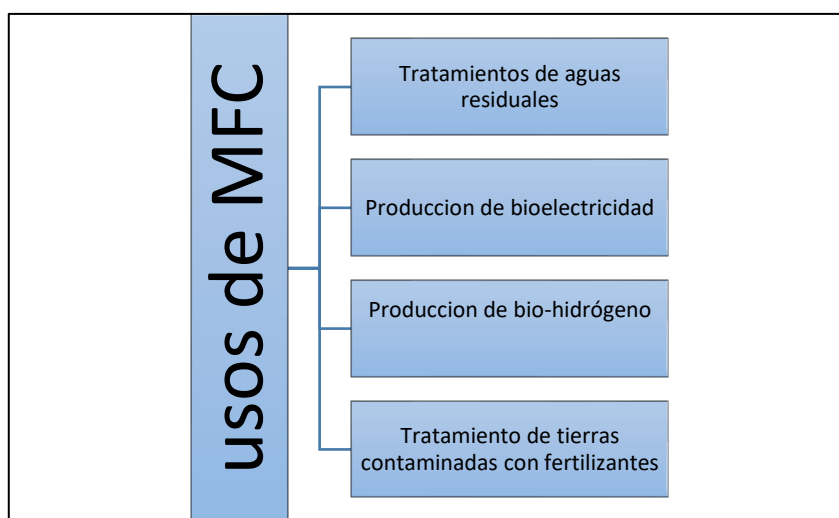


Figura 1-2. Usos de la MFC

Fuente:(Watanabe 2008)

Los usos de las MFCs se describen en la figura 1-1 anteriormente descrita, como generalmente se usa en la industria de tratamiento de aguas residuales sean industriales o domesticas debido al uso de microorganismos y la facilidad de la biodegradación de material orgánico presente en el agua residual, consecuentemente al momento del tratamiento de agua se puede generar bioelectricidad esto va a ser dependiente de qué tipo de sustratos(lactosa, maltosa, glucosa, entre otras) se encuentren presente en el agua residual, se lo utiliza en el tratamiento de lodos activados con su posterior generación de bio-hidrogeno, también se lo usa en el ámbito de tratamiento de tierras contaminadas tales sean como fertilizantes y metales pesados. Por lo cual es necesario el modelado para determinar que enfoque se debe de tratar al material a estudiar.(Singh et al. 2010)

La característica no lineal e histéresis debida a la gran cantidad de reacciones de acoplamiento bio-electroquímico hace que los MFC sean difíciles de controlar y optimicen la generación de energía a través de los medios experimentales directos. Por el contrario, el modelo matemático se considera un enfoque rápido y efectivo para comprender los principales factores de influencia del

sistema y distingue los principales cuellos de botella para mejorar el rendimiento de generación de energía de los MFC. En general, los modelos de MFC representan principalmente el proceso de reacción bioquímica, el proceso de transporte masivo y el proceso de generación de electricidad del sistema. Con el desarrollo del modelado MFC, el conflicto entre el grado de expresión exhaustivo y la aplicación práctica ha aparecido en diferentes modelos.

Los modelos de MFC en la literatura se han clasificado en dos grupos: modelos basados en mecanismos y modelos basados en aplicaciones. Los modelos basados en mecanismos se centran en los principales procesos de reacción ocurridos en los MFC. Estos modelos con el propósito de presentar el mecanismo de reacción de MFC, en detalle se aplican para optimizar la configuración del MFC y fundamentalmente el rendimiento de generación de energía. Los modelos basados en aplicaciones se dividen en modelos eléctricos y modelos de aprendizaje. Los modelos eléctricos pueden emplearse para configurar los parámetros de los componentes del circuito para realizar la aplicación práctica. Los modelos de aprendizaje se utilizan principalmente para optimizar la potencia de salida a través de los enormes datos experimentales o las ecuaciones de estado en lugar de los procesos de reacción completos.(Xia et al. 2018a).

El figura 1-2 muestra la clasificación de los modelos de MFC que se describirá en las siguientes secciones:

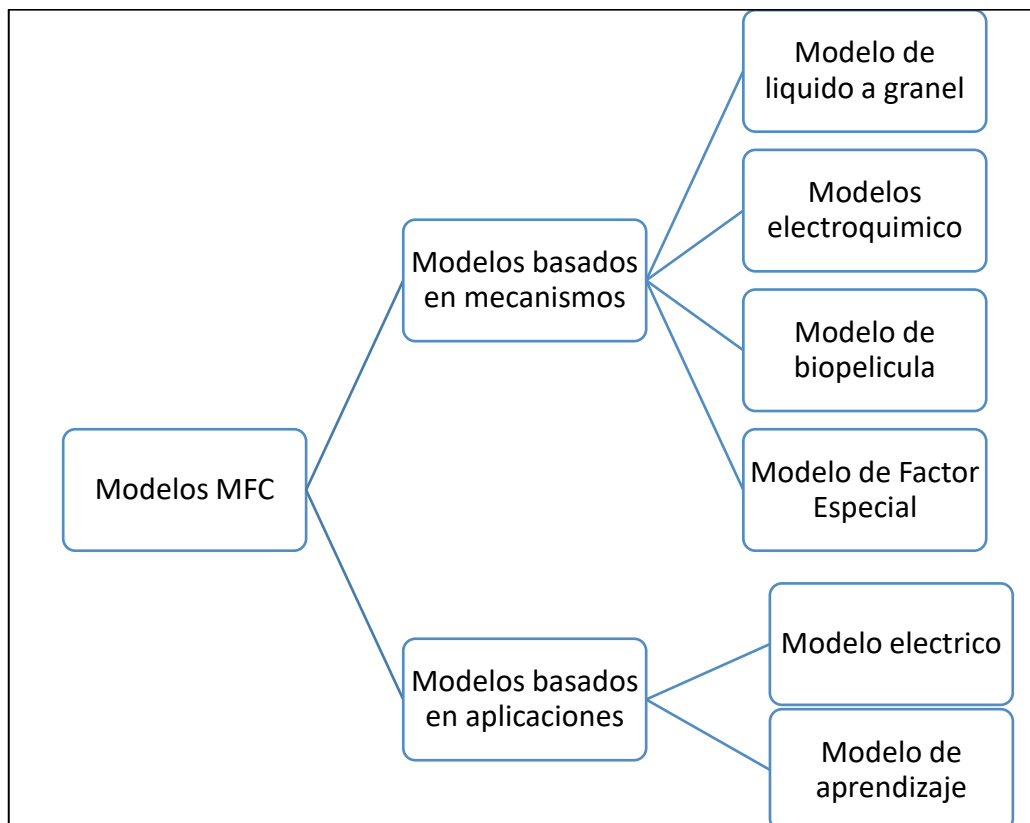


Figura 2-2. Clasificación de modelos de MFC

Fuente:(Xia et al. 2018b)

Los modelos basados en mecanismos tienen como objetivo presentar las reacciones y principios de los MFC en detalle con las ecuaciones cinéticas y las características bioelectroquímicas. Estos modelos son de cuatro grupos: modelos de líquido a granel, modelos electroquímicos, modelos de biopelícula y modelos de factores especiales.

2.1.1.2 *Modelo de líquido a granel*

El modelo de líquido a granel contiene las reacciones básicas de los MFC. La tasa de consumo de sustrato y los balances de masa se ilustran en esta sección. El sustrato es un elemento importante de producción de electricidad como donante de electrones. Los balances de masa representan la variación de los componentes primarios en los MFC, incluidos las especies químicas de solutos y la biomasa, se expresan comúnmente mediante las ecuaciones diferenciales ordinarias.

En este modelo hace uso de la ecuación de Monod que se usa en el modelamiento de lodo activado para el tratamiento de aguas residuales. La ecuación es:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S}$$

Dónde: μ es la tasa de crecimiento específica de los microorganismos, μ_{max} es la tasa de crecimiento específica máxima de los microorganismos, S es la concentración del sustrato limitante para el crecimiento, K_s es la constante de media velocidad. Se tiene en cuenta de que μ_{max} y K_s son coeficientes empíricos en la ecuación de Monod, estos difieren entre especies y en función de las condiciones ambientales. En modelado a líquido a granel se utiliza esta ecuación y se adapta para la producción de bioelectricidad, debido a que se usa microorganismos y un sustrato y también se toma en cuenta la tasa de crecimiento específica del microorganismo.

Picioreanu y col.(2007) introdujo una ecuación de Monod doblemente limitada para caracterizar que el consumo de sustrato estaba limitado tanto por el concentrado de donador de electrones (DE) como por el aceptor de electrones (EA). Esta ecuación se aplica a una ocasión específica que agregan mediadores como el EA. Pinto y col. (2010) utilizó esta expresión en el caso de la competencia del sustrato de dos grupos microbianos: la electrogénesis y metanogénica. Este enfoque fue ampliamente utilizado en relación con las diferentes poblaciones microbianas que competían por el mismo sustrato. Zeng y col. (2010) desarrolló un modelo para un MFC de dos cámaras y consideró que el proceso de consumo del sustrato se vio afectado por el potencial anódico. La ecuación de Monod se combinó con la ecuación de Bulter-Volmer /Tafel, para después establecer una ecuación de la tasa de consumo de sustrato y la tasa de reacción catódica. Las ecuaciones se aplicaron generalmente a los modelos MFC de dos cámaras. En el modelo de

MFC basado en un mecanismo conductor, Kato Marcus et al.(2007) mencionó una ecuación de Monod doblemente limitada, considerando la biopelícula como EA en lugar de mediador adicional. La expresión de la tasa de consumo específica se dedujo por la concentración de EA y el potencial anódico calculado con la ecuación de Nernst, recombino la ecuación de Monod en la ecuación de Monod-Nernst y posteriormente se utilizó en los modelos posteriores de MFC basados en conducción. Indicando que la ecuación tipo Monod y Nernst-Monod rehacen la ecuación Monod de doble limitación. La concentración de DE debe combinarse con el potencial de electrodo cuando el mecanismo de transferencia de electrones ha cambiado.

Para los equilibrios de masa de los MFC, la simulación de células completas en un aspecto a gran escala, considera integralmente los cambios en componentes químicos importantes, pero la difusión entre la biopelícula y el sustrato a menudo es ignorable. Además, algunos modelos destinados a la simulación de media celda discutieron principalmente los equilibrios de masa a microescala. Picioreanu y col. (2007) estableció los balances de masa para los componentes de soluto y biomasa para los MFC, y las ecuaciones incluyeron la velocidad de reacción electroquímica en el líquido a granel y la biopelícula. Después de eso, Picioreanu et al. (2009) utilizó esta ecuación y estableció balances de masa para cada composición de producción redox relevante. Mientras que en modelos basados en conducción, Kato Marcus et al.(2007) propuso un modelo para el ánodo de biopelícula de un MFC, los equilibrios de masa correlacionados con las reacciones ocurridas en la biopelícula y el fenómeno de difusión del sustrato desde el líquido a granel a la biopelícula. Los siguientes modelos basados en conducción utilizaron el enfoque análogo en el modelado. Karimi Alavijeh y col. (2015) consideró más biomasa de especies y expandió la expresión de los equilibrios de masa a diferentes tipos de condiciones de sustrato.

Ismail y Habeeb (2017) agregaron el proceso de difusión a la simulación de celdas completas, desarrollaron los balances de masa de sustrato difuso en biopelícula y otras ecuaciones de balance, también explicaron el proceso de reacción dinámica en el líquido a granel. Kazemi y col. (2015) presentó un modelo para un MFC inverso dirigido al compartimento catódico, considerando la difusión al cátodo de biopelícula, y los balances de masa se emplearon para la variación del componente químico en el cátodo.

Zeng y col. (2010) se centró en el comportamiento de los microorganismos y propuso ecuaciones de balance de masa relativamente simples, calculó el cambio de dos microorganismos y la concentración del sustrato. La forma de la ecuación es generalmente diferente según los modos de operación del MFC y énfasis de la simulación.

Tabla 1-2 Ecuaciones usadas en este modelo

Nombre	Ecuación del mecanismo	Caracteres	Objeto aplicable
Ecuación Monod	$q = q_{max} \frac{S_d}{K_{sd} + S_d}$	Expresa la limitación por la concentración de DE.	Sistema bioquímico
Ecuación de Monod doblemente limitada	$q = q_{max} \phi_a \frac{S_a}{K_{sa} + S_a} \frac{S_d}{K_{sd} + S_d}$	Expresar la limitación por la concentración de ED y EA.	Add-mediator; Donante y aceptor soluble
Ecuación tipo Monod	$q = q_{max} \phi_a \frac{S_a}{K_{sa} + S_a} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right)$	Similar a la ecuación de Nernst-Monod; Base en la forma similar a ADM1	Simulación de celda completa
Ecuación de Nernst-Monod	$q = q_{max} \phi_a \frac{S_a}{K_{sa} + S_d} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right)} \right)$	La limitación por la concentración de DE. Expresar la limitación por la concentración de ED y EA. Similar a la ecuación de Nernst-Monod; Base en la forma similar a ADM1	Basado en la conducción

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

La tasa de utilización del sustrato representa la eficiencia básica del efecto de generación de electricidad, mientras que la ecuación dinámica de balance de masa expresada para el material biológico y químico principal en los MFC también es importante en el modelo. Las ecuaciones de balance de masas representan la variación de los componentes primarios en los MFC. Los balances de masa presentes en el líquido a granel normalmente contienen especies químicas entre las cuales se encuentran los solutos, así como la biomasa, y se representan comúnmente mediante las ecuaciones diferenciales ordinarias. La solución para las ecuaciones de los balances de masa de solutos podría considerarse como el conjunto de concentraciones de líquido a granel necesarias en cada momento como condiciones límite para el balance de masas de solutos en la biopelícula (Watanabe 2008). También se puede usar para calcular la velocidad de reacción específica, es decir, la velocidad de consumo del sustrato. Del mismo modo, los balances dinámicos de biomasa también pueden emplearse para calcular la variación del espesor de la biopelícula.

La forma de la ecuación es generalmente diferente dependiendo de los modos de operación del MFC y el énfasis de los modelos de simulación. La Tabla 2-1 muestra las expresiones de los balances de masas de MFC presentados en diferentes situaciones.

Tabla 2-2 Ecuaciones de balance de masa

Ecuación de mecanismo	Características
$\frac{dS_d}{dt} = -q_a x_a - q_m x_m + D(S_{d0} - S_d)$ $\frac{dx_{a/m}}{dt} = \mu_{a/m} x_{a/m} - k_{d,a/m} x_{a/m} - \alpha_{a/m} D x_{a/m}$	Considerando que dos microorganismos compiten por el sustrato
$\frac{dS_d}{dt} = D(S_{d0} - S_d) - \frac{A_m}{V_a} q$ $\frac{dx}{dt} = D(x_o - x) + \frac{A_m}{V_a} Yq - K_{dec} x$	MFC que operan en CSTR; Simulación de celda completa;
$\frac{dS_d}{dt} = \frac{\phi}{V_a} (S_{d0} - S_d) + q_{s,B} + \frac{1}{V_a} \int_{V_F} q_{s,F} dV + \frac{1}{V_a} \int_{A_F} q_{s,E} dA$ $\frac{dx}{dt} = \frac{\phi}{V_a} (x_o - x) + q_{x,B} + q_{det} \frac{A_F}{V_a} + q_{ala} \frac{A_F}{V_a}$	Modo continuo y por lotes ($\phi = 0$) para MFC; Considerando la velocidad de reacción de la biopelícula;
$0 = D_{ED,t} \frac{\partial^2 S_d}{\partial z^2} - X_{f,a} q$ $\frac{\partial \phi_a}{\partial t} + \frac{\partial(v\phi_a)}{\partial z} = Yq - r_{res} - r_{ina} = \mu_a$ $\frac{\partial \phi_a}{\partial t} + \frac{\partial(v\phi_a)}{\partial z} = \frac{x_{f,a}}{x_{f,t}} r_{ina} = \mu_a$	MFC basados en la conducción; Considerando la conversión entre dos microorganismos

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Un modelo que se centra en la simulación de células completas considera de manera integral los cambios en componentes químicos importantes de la cámara anódica y catódica y el intercambio a través de la membrana de protones, pero la difusión entre la biopelícula y el sustrato generalmente se ignora. El modelo de células completas propuesto por Zeng et al. (2010) consistió en los balances de masa para la concentración de sustrato, concentración de iones de hidrógeno, dióxido de carbono disuelto y biomasa (determinado por los requisitos de los diferentes tipos de bacterias) para un CSTR MFC. En la cámara del cátodo, involucraba el oxígeno disuelto, el ion hidroxilo y el catión. Toda la variación de los componentes químicos fue influenciada principalmente por el flujo de alimentación. Este proceso de modelado generalmente se considera que ofrece un método de aspecto a gran escala y normalmente se aplica a otros modelos de celda completa.

2.1.1.3 Modelo electroquímico

En los modelos electroquímicos, el rendimiento eléctrico relevante como el voltaje de salida y la densidad de corriente de los MFC, se expresa a través de la teoría básica de la electroquímica.

Para el modelado electroquímico se usa la ecuación de Nernst que se define como:

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

Dónde: E es el potencial del electrodo, E^0 es el potencial en condiciones estándar, R la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción, F la constante de Faraday y Q cociente de la reacción correspondiente.

También se usa la ecuación de Butler-Volmer que se relaciona con las relaciones fundamentales en la cinética química, la ecuación es:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\}$$

Dónde: j la densidad de corriente del electrodo, j_0 es la densidad de corriente de intercambio, E potencial del electrodo, E_{eq} potencial de equilibrio, T temperatura absoluta, z número de electrodos involucrados en la reacción del electrodo, F constante de Faraday, R constante de gas universal, α_c y α_a son los denominados coeficiente de transferencia de carga catódica y anódica respectivamente y η es el sobrepotencial de activación.

La densidad de corriente se vincula con la velocidad de reacción electroquímica y se introdujeron en algunos modelos para describir la curva de polarización de los MFC. La ecuación de Bulter-Volmer se usó para describir la relación entre la densidad de corriente y el potencial de activación en las reacciones de oxidación anódica de etanol y de reducción de oxígeno en el cátodo. Pinto y col. (2012) empleó los balances de masa y la expresión de corriente para discutir los efectos de la operación actual sobre la existencia de dos especies de microorganismos, propuso una operación teórica actual con una producción óptima. Hamelers y col. (2011) aplicó una ecuación Bulter – Volmer – Monod (B – V – M) para calcular la densidad de corriente. La ecuación B – V – M tiene una mejor capacidad de coherencia con los datos experimentales, así como también predice la corriente cero y describe la curva de polarización. Sobre esta base, Stein et al. (2011) estableció un modelo para un biosensor basado en un MFC y consideró el efecto de la presencia de componentes tóxicos, modificó el modelo B – V – M con cinética de inhibición enzimática para cuatro tipos de toxicidad.

Para los modelos que involucran la biopelícula, el gradiente en el potencial local de la biopelícula impulsa la densidad de corriente. El modelo hacía referencia a la ley de Ohm y la ley de Fick combinando los otros parámetros para expresar la densidad de corriente. Además de la expresión convencional de densidad de corriente basada en la ecuación de Bulter-Volmer, Ou et al. (2016) desarrolló un modelo de cámara catódica y caracterizó la densidad de corriente de la biopelícula catódica y la capa de catalizador catódico.

El voltaje de salida de los MFC está determinado por el potencial del cátodo y el ánodo. En vista del hecho de que el efecto de la polarización conduce al sobre potencial que resulta en pérdidas de voltaje (sobrepotencial de activación, sobrepotencial de concentración, sobrepotencial de ohmios) en una celda, no hay discriminación aparente entre los diferentes modelos de MFC y difiere del grado de cálculo de potencial excesivo. Una ecuación de cálculo de voltaje de salida básico se expresa como:

$$V_{celda} = V_c - V_a - \eta_{ohm} = V^0 - \eta_{act} - \eta_{con} - \eta_{ohm}$$

Dónde: V_a es el potencial anódico, V_c el potencial del cátodo, V^0 el potencial termodinámico teórico, η_{act} el Sobrepotencial de la activación, η_{con} el Sobrepotencial de la concentración, η_{ohm} Sobrepotencial óhmico.

Las ecuaciones anteriormente mencionadas se describen en la siguiente tabla:

Tabla 3-2 Ecuaciones aplicadas a los modelos MFC

Nombre	Forma	Tipo de cálculo	Tipo de cálculo
Monod	$q = q_{max} \frac{S_d}{K_{sd} + S_d}$	Tasa de consumo del sustrato	Crecimiento de bacterias
Monod doblemente limitado	$q = q_{max} \phi_a \frac{S_a}{K_{sa} + S_a} \frac{S_d}{K_{sd} + S_d}$	Tasa de consumo del sustrato	Modelos basados en mediadores
Tipo Monod	$q = q_{max} \phi_a \frac{S_a}{K_{sa} + S_a} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right)$	Tasa de consumo del sustrato	Simulación de celda completa
Nernst-Monod	$q = q_{max} \phi_a \frac{S_a}{K_{sa} + S_a} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\left(\frac{F}{RT}\right) \eta\right)} \right)$	Tasa de consumo del sustrato	Modelos basados en conducción
Bulter-Volmer	$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{anF}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{-(1-a)nF}{RT} \eta_a\right) \right)$	Sobre potencial	Pérdida por activación
Nernst	$E^0 - E = \frac{RT}{nF} \ln(Q)$	Sobre potencial	Pérdida de concentración
Ley de Ohm	$\eta = IR_{int}$ $i = -k_{bio} \frac{\partial \eta}{\partial z}$	densidad actual	matriz de biopelícula

Continúa

Bulter-Volmer- Monod	$i = i_{max} \left(\frac{1 - e^{-f \cdot \eta}}{K_1 \cdot e^{-(1-\alpha)f \cdot \eta} + K_2 \cdot e^{-f \cdot \eta} + 1} \right) x$ $\left(\frac{S}{\left(\frac{K_M}{K_1} \cdot e^{-(1-\alpha)f \cdot \eta} \right) + K_2 \cdot e^{-f \cdot \eta} + 1 + S} \right)$	densidad actual	curva de polarización
-------------------------	--	-----------------	-----------------------

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

El potencial del cátodo se asumió como un valor constante comúnmente en la simulación de media celda basada en el ánodo. Pinto y col. (2010) consideró que la pérdida de activación dominó poco bajo la carga eléctrica óptima y se calculó mediante una ecuación similar a la ecuación de Bulter-Volmer. El modelo se refería a una pérdida de concentración más precisa que se expresaba por condiciones de límite adicionales a alta densidad de corriente y un término Monod a baja concentración de reducción. Además de que la activación del ánodo y el voltaje del ánodo se caracterizaron por la ecuación de Bulter-Volmer y Nernst, respectivamente, el modelo de un ánodo MFC continuo del potencial de concentración apareció en la interfaz del electrodo líquido y, en consecuencia, descuidó el potencial de concentración excesivo para reducir la complejidad del modelo. Oliveira y col. (2013) modeló la reacción del cátodo con la ecuación de Tafel, vinculó el Sobrepotencial del cátodo con la densidad de corriente y consideró la resistencia de la membrana como resistencia interna. El modelo utilizó la ecuación de Nernst para calcular el voltaje del cátodo, propuso un voltaje de ánodo de velocidad media máxima y el voltaje local en la biopelícula que se aplicaron para calcular el voltaje del ánodo. Además, la ecuación de equilibrio de electrones se usó en la simulación de celda completa, normalmente para calcular la activación y las pérdidas de concentración. El sobrepotencial de activación podría expresarse mediante la ecuación de Tafel con la curva de polarización conocida. La forma de logaritmo natural de la ecuación de Tafel se utilizó para representar las pérdidas de activación, que combinaron las otras pérdidas para establecer una ecuación de relación entre la densidad de corriente y el voltaje. Para analizar la respuesta dinámica del ánodo, Katuri y Scott (2011) expresaron el sobrepotencial del ánodo en la función seno hiperbólica con el valor de la concentración de bacterias y la pendiente de Tafel. La conclusión relevante se utilizó en otros modelos.

Tabla 4-2 Sobrepotenciales en MFC

Pérdidas sobre potenciales	Forma	Ecuación básica
Activación sobre potencial	$a + b \ln i$ $\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right)$ $\frac{b}{2.303} \sinh^{-1} \left(\frac{t}{2t_0 S_d} \right)$	Ecuación de Tafel; Ecuación de Butler-Volmer
Concentración sobre potencial	$\frac{RT}{nF} \ln \frac{M_{total}}{M_{red}}$ $\frac{RT}{nF} \ln \frac{S_E}{S_B}$ $\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_t}{i_t - i} \right)$	Ecuación de Nernst
Ohm sobre potencial	$I(R_{solution} + R_{membrane})I(R_A + R_{solution} + R_B)I(R_{min} + (R_{max} - R_{min})) * e^{-K_r.x_a}$	Ley de Ohm

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

2.1.1.4 Modelo de biopelícula

La biopelícula se deriva de la acumulación de bacterias y lleva a cabo la conducción de electrones. Los modelos requieren establecer el modelo de biopelícula para estimar la formación e influencia de la biopelícula para los MFC. Por lo tanto, el modelo de biopelícula se considera normalmente con la distribución de biomasa y la variación de espesor, que se extiende gradualmente desde la biopelícula anódica a la biopelícula catódica en los modelos.

Kato Marcus y col. (2007) presentó un modelo de biofilm unidimensional por primera vez de MFC, con la definición de dos especies de microorganismos: la biomasa activa y la biomasa inactiva. El primero oxidó el sustrato y el segundo formó los materiales conductores para transferir los electrones directamente. El espesor dinámico de la biopelícula se calculó mediante la velocidad advectiva de la matriz de la biopelícula y el desprendimiento de microorganismos. El modelo contribuyó al enfoque del modelado al mecanismo basado en la conducción, reveló que el crecimiento y la muerte de la biomasa condujeron al cambio de biopelícula. Jayasinghe y col. (2014) modificó el modelo de la biopelícula con los componentes extracelulares e intracelulares y un modelo metabólico a escala del genoma integrado. El modelo expandió la población microbiana en biopelícula en tres tipos de microorganismos: los microorganismos activos, los inertes y los aerobios. Las características y la interconversión de la biomasa respectiva se mencionaron en el modelo. Además, la muerte y la lisis de las bacterias se utilizaron para caracterizar la variación de la biopelícula, lo que hizo que el proceso de modelado fuera más exhaustivo. Se propuso un modelo de biopelícula bidimensional dentro de tres regiones: el bulto,

la biopelícula y el electrodo anódico. Se definieron dos interfaces y la evolución de la posición se calculó mediante una función por partes. Mardanpour y col. (2017) introdujo un modelo desarrollado a partir de Kato Marcus et al. (2007) para los MFC microfluídicos. El modelo explicaba cómo las bacterias se acumulaban para formar una biopelícula. Al entregar el principio del movimiento aleatorio y el proceso de quimiotaxis de las moléculas de detección, el modelo empleó el modelo Keller-Segel y los equilibrios de masa para describir la acumulación de bacterias adjuntas como biopelícula y la distribución de bacterias, respectivamente.

Para el mecanismo de transporte de electrones, el gradiente de concentración también caracteriza el dominio de la biopelícula en los MFC. Picioreanu y col. (2007) estableció un modelo para un MFC con mediador extra difusible. La biomasa adjunta relacionada con la biopelícula y la biomasa suspendida se estudiaron en términos de sus reacciones cinéticas y equilibrios de masa a través de un modelo de biopelícula cuyo marco principal hacía referencia. La versión modificada definió los gradientes de concentración espacial para dos especies para calcular la variación de concentración en biopelícula. Ismail y Habeeb (2017) presentaron un modelo de biopelícula bidimensional y asumieron que la concentración de solutos y biomasa variaba con el tiempo y la posición en la biopelícula. La información del gradiente se aplicó a la ecuación de balance de masa para representar la concentración en la región de la biopelícula.

El trabajo experimental validado la biopelícula del cátodo es un área de transición que acepta electrones y afecta la reacción del cátodo. Un modelo transitorio unidimensional no implicó la variación del espesor de la biopelícula del cátodo o la distribución de la concentración, sino más bien la reacción del consumo de oxígeno que se produjo en parte en la biopelícula. (Xia et al. 2018a) Además, el modelo para un MFC inverso se tuvo en cuenta que la biopelícula se formó en el cátodo y su cambio de espesor.

2.1.1.5 Modelo de factor especial

Estos modelos fueron menos mencionados en la literatura y no fueron considerados como el principal elemento influyente en el sistema.

La gran mayoría de los modelos asumieron el pH constante del líquido en la cámara del reactor ignorando el efecto del pH. Mientras que el modelo desarrollado se caracterizó los MFC a macro y microescala. La reacción de disociación del agua y los equilibrios ácido-base para otros tipos de ácido se establecieron para calcular la distribución del pH.

Del mismo modo, con respecto al efecto del valor del pH en la reacción bioquímica, PerazaBaeza et al. (2017) presentó un modelo matemático para predecir la influencia de la oscilación del pH.

El modelo hizo referencia al rendimiento del circuito eléctrico LRC para considerar el pH de la cámara del ánodo como un sistema oscilatorio de segundo orden de baja amortiguación y relacionado con la tasa de consumo de sustrato.

Además, Oliveira et al.(2013) estableció un modelo de un MFC de dos cámaras basado que la cámara este sin la biopelícula debido al corto tiempo de cálculo, pero agregó al proceso el proceso de conducción de calor que consistía en ecuaciones fundamentales de equilibrio térmico.

2.1.1.6 Modelos basados en aplicaciones para MFC

Aunque los modelos basados en mecanismos son capaces de optimizar los MFC a partir de principios básicos, el tiempo y la complejidad de la computación siempre limitan la aplicación práctica. Por lo tanto, para los diseñadores de ingeniería, algunos modelos basados en los caracteres eléctricos de los MFC expresados por el modelo de circuito equivalente (CE) y se utilizan para lograr la aplicación eléctrica. También hay algunos modelos desarrollados a partir de varias reacciones típicas y datos experimentales de MFC para adquirir los mejores parámetros y la potencia máxima.(Yu, Chen y Zhang 2016)

Tabla 5-2 Ventajas y Desventajas de modelos basados en aplicaciones

Método	Ventajas	Desventajas
Circuito equivalente	Útil para la aplicación a nivel eléctrico.	La expresión dinámica del proceso no es suficiente
Identificación del sistema	Los pasos son determinados y simples; Tiempo de cálculo corto	Relativamente pobre precisión y aplicabilidad
Enfoque de inteligencia	Gran precisión del modelo que refleja la relación entre las variables de entrada y salida; Se necesita menos información sobre los principios de reacción de MFC	Se requieren muchas muestras experimentales; Complejo procedimiento y tiempo de cálculo largo;
Ecuaciones del espacio de estados	Básicamente coherente con el mecanismo de reacción de MFC; Estructura relativamente simple	Capacidad predictiva y aplicabilidad limitadas

Realizado Por: Añilema, Luis. 2019

- **Modelo eléctrico**

En los modelos eléctricos, el modelo EC y la curva de salida de potencia se presentan mediante parámetros eléctricos clásicos de MFC. El modelo eléctrico proporciona un método analítico novedoso que apunta particularmente a la aplicación en forma electrónica y eléctrica. Por ejemplo, el modelo EC se aplica para diseñar el circuito post-eléctrico para lograr la recolección de energía o el seguimiento de potencia máxima de los MFC. (Tommasi y Lombardelli 2017)

La resistencia interna influye en gran medida en el rendimiento de salida de los MFC y el impacto más directo se refleja en las pérdidas de ohmios. Para determinar el efecto de la resistencia interna, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una herramienta efectiva para medir el valor de la resistencia interna de un MFC. Sin embargo, el material del electrodo es uno de los factores que determinan la resistencia interna. Hernández-Flores y cols. (2015) introdujo una relación numérica entre la potencia volumétrica de los MFC y el área de superficie específica del ánodo, relacionó la región del ánodo con la potencia de salida, así como la resistencia interna en una expresión sucinta basada en la ecuación de Tafel.

Es notable que el modelo se propuso en primer lugar como una forma alternativa de analizar el rendimiento eléctrico de los MFC con área de superficie anódica. Sindhuja y col. (2016) propuso dos modelos CE para diferentes materiales de electrodo. Se estableció un modelo EC agrupado para electrodo de carbón activado y un modelo EC de ajuste para electrodo de grafito, tanto a través de la medición EIS del cátodo y el ánodo como del cálculo del sobrepotencial del ánodo. Yin y otros (2013) modeló el MFC operado bajo un campo magnético estático (ME) que contribuyó a inducir varias reacciones biológicas en un sistema microbiano. El EIS se usó para investigar las reacciones electroquímicas del MFC y presentó el modelo EC de ánodo, cátodo y todo el sistema, respectivamente. El trabajo mejoró el defecto de EIS para que la celda se desconecte a un potencióstato durante la duración de la medición, que fue un método novedoso para determinar el valor de la resistencia de transferencia de carga y el condensador de doble capa en los MFC. Se introdujo un modelo EC con el efecto en términos de condensador dentro del electrodo considerado. Coronado y col. (2013) realizó el experimento de que el MFC se conectaba a la resistencia externa PWM (R-PMW). La existencia de un componente dinámico rápido y lento del MFC se obtuvo mediante el análisis del resultado, utilizando así el condensador y la resistencia para establecer el modelo EC. Aunque las reacciones electroquímicas fueron insignificantes en este modelo, proporcionó el proceso dinámico de rendimiento eléctrico relevante.

Tabla 6-2 Resumen del circuito utilizado en MFCs

Características de la CE	Objetivo de aplicación
Forma básica;	Todos los MFC
Ventajas de simular el flujo de electrones y el almacén de carga	Todos los MFC
Dos modelos para dos tipos de materiales de electrodo;	Un EC agrupado para electrodo de carbón activado; Un accesorio EC para electrodo de grafito;
Conexión del modelo de ánodo y cátodo en serie;	Para ánodo, cátodo, sistema completo respectivamente
Considerando el efecto del efecto condensador del electrodo	Todos los MFC

Realizado Por: Añilema, Luis. 2019

- **Modelo de aprendizaje**

A medida que se desarrolla cada vez más la inteligencia artificial y la teoría moderna del control, algunos modelos se establecen sin una comprensión profunda del mecanismo de los MFC; en cambio, algunas reacciones significativas y / o datos experimentales masivos juegan un papel esencial en el modelado. Estos modelos facilitan a los diseñadores maximizar la producción de MFC y configurar los MFC con menos conocimiento bio-electroquímico, lo que contribuye a mejorar el desarrollo de la aplicación de MFC.(Zeng et al. 2010)

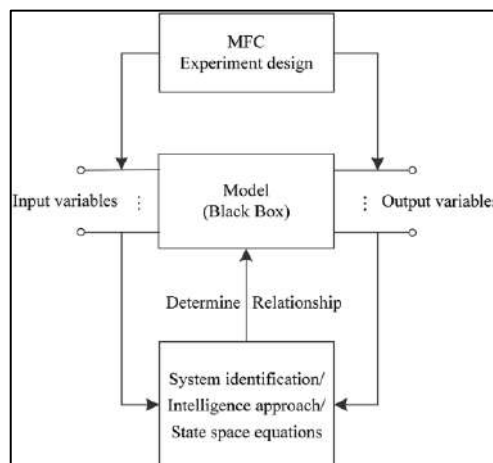


Figura 3-2 Proceso de modelado de una MFC
Fuente:(Xia et al. 2018b)

De hecho, los MFC tienen el carácter de dinámica lenta debido a que se produjeron muchas reacciones electroquímicas y bioquímicas, lo que requiere un largo período para obtener el resultado experimental. Por lo tanto, se ha propuesto el enfoque del diseño del experimento para acortar el tiempo de los experimentos. Fang y col. (2013) desarrolló un enfoque de modelado para optimizar la generación de energía de los MFC multivariable.

El experimento se realizó mediante el método de diseño uniforme que determinó cuatro variables de entrada con cinco niveles y consideró la densidad de potencia y la eficiencia coulombiana como variables de salida. El modelo adoptó la máquina de vectores de relevancia para adquirir un modelo matemático entre las variables de entrada y salida a través del resultado de 16 experimentos. Para acelerar la tasa de optimización de los parámetros del modelo, se seleccionó un algoritmo genético acelerado para buscar las variables de salida máxima y las condiciones óptimas de reacción.

Otro enfoque de diseño experimental: la metodología de diseño de superficie de respuesta (RSM), que también se empleó para diseñar el experimento de un MFC. El trabajo introdujo un enfoque de diseño de Box-Behnken para optimizar la temperatura, la resistencia externa, la concentración de combustible de alimentación y el pH en la cámara anódica, maximizando la densidad de potencia de salida simultáneamente. Los resultados de los experimentos podrían derivar un modelo matemático cuadrático para un MFC por RSM; mientras tanto, la densidad de potencia de salida alcanzó el máximo. Para mejorar la deficiencia del modelo que tiene un tiempo de cálculo largo, He y Ma (2016) propusieron un modelo basado en la regresión del proceso gaussiano basado en datos para los MFC. El enfoque del diseño del experimento se utilizó en primer lugar para obtener una serie de datos del experimento como muestra inicial. El modelo aplicó la concentración de sustrato, la velocidad de alimentación anódica y la densidad de corriente como variables de entrada, mientras que el voltaje como variable de salida, y la precisión y confiabilidad del modelo se validaron operando tanto en modo en línea como fuera de línea con diferentes requisitos de capacitación, muestras y procedimientos ejecutivos.

Además, el método de estimación de estado también se introdujo con el modelo de espacio de estado. El modelo estableció la concentración de sustrato, la concentración de biomasa, la concentración de iones de hidrógeno y la concentración de iones de bicarbonato como variables de estado, combinó los equilibrios de masa y la ecuación de voltaje para establecer las ecuaciones de espacio de estados. Vale la pena señalar que el enfoque ofreció una forma de deducir el modelo que probablemente empleará el método de estimación de estado (por ejemplo, el filtro de Kalman) para observar los parámetros.

En vista de la mayor complejidad del modelo MFC, cuanto más difícil es para el control del proceso y la estimación de parámetros, el modelo propuso un modelo combinado con el modelo anterior mencionado, por el consumo competitivo de sustrato en diferentes poblaciones microbianas y el modelo EC en un modelo bioelectroquímico-eléctrico que podría aplicarse tanto al proceso de cálculo rápido como a la simulación dinámica lenta.(Xia et al. 2018a)

2.2 Conceptos

2.2.1 *Celda combustible microbiana*

Las celdas de combustible microbianas tienen características similares a otros tipos de celdas de combustible, excepto que usan las bacterias para reducir el sustrato. Sin embargo, en comparación con la mayoría de las otras celdas de combustible, los MFC tienen beneficios adicionales. Al tiempo que proporciona electricidad útil, las bacterias también tratan las aguas residuales (si se usan como sustrato) al descomponer la materia orgánica en las aguas residuales. La mayoría de las celdas de combustible dependen de materiales catalizadores costosos, mientras que eso ocurre naturalmente por microorganismos en los MFC. Las celdas de combustible de hidrógeno requieren sistemas de control complejos, ya que necesitan utilizar sistemas de almacenamiento y distribución altamente regulados. Los MFC pueden usar una amplia gama de materia orgánica como sustrato y pueden utilizar microorganismos que se usan comúnmente y se pueden encontrar fácilmente en entornos naturales. Los MFC también pueden funcionar a temperatura ambiente a diferencia de las celdas de combustible más comunes, que requieren alta temperatura y sistemas de control caros para eso. Una unidad MFC (de una o dos cámaras) puede tener una salida de bajo voltaje (menos de 0.3 V), por lo que los MFC se pueden apilar para aumentar la salida de voltaje total. (Abul 2015)

2.2.1.1 *Principio de funcionamiento de una MFC*

Como se puede ver en la figura 4-1, hay dos reacciones químicas que ocurren en un MFC, en los lados del ánodo y el cátodo, respectivamente. Las bacterias inoculadas se mantienen en el ambiente anaeróbico con el sustrato, y necesitan unirse a un electrodo para abandonar los electrones del consumo del sustrato, debido a la falta de oxígeno como el receptor directo de electrones. Las cargas de electrones en el ánodo crean la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Una vez que el circuito se completa con una resistencia, los electrones se transfieren al cátodo y reducen el oxígeno del aire, que es el receptor de electrones terminal. El oxígeno reacciona con los iones de hidrógeno (protones) provenientes de la reacción química en el ánodo, que forma H₂O como resultado en el lado del cátodo. Además, los MFC también pueden ser utilizados para la producción de hidrógeno, con un ligero cambio en el diseño.

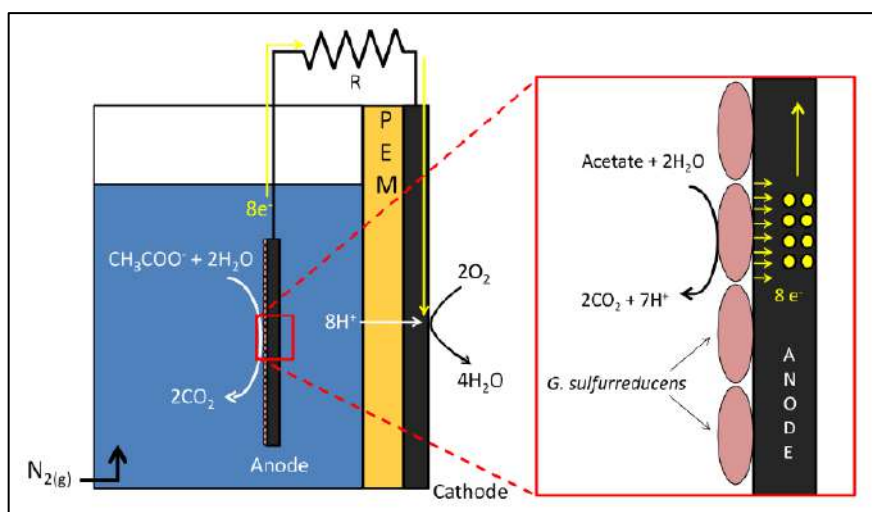


Figura 4-2 Esquema típico de una MFC con cátodo al aire

Fuente:(Bourdakos 2012)

En la Fig. 4-1, se muestra una representación de un MFC de cámara única típico con un PEM, con acetato como sustrato y *G. sulfurreducens* como bacteria. Sin embargo, los MFC sin membrana se usan más hoy en día debido al alto costo de los PEM.

2.2.1.2 Elección de materiales de los electrodos

La eficiencia de coulombica se define como la relación de las cargas totales transferidas realmente al ánodo desde el sustrato, a las cargas máximas posibles si toda la eliminación del sustrato produce corriente.(Logan et al. 2006) Un desafío principal en la construcción de un MFC es identificar los materiales y la arquitectura que maximizan la generación de energía y la eficiencia de coulombica, otro desafío es minimizar el costo y también crear soluciones de diseño que sean inherentemente escalables (ampliar según el propósito del uso) (Ahn et al. 2014). Al igual que otras celdas de combustible, los MFC tienen dos partes principales del electrodo, un ánodo, un cátodo y, en algunos casos, una membrana de separación. Los materiales para estos componentes siguen siendo un tema de investigación activa. En particular, es de interés aumentar la eficiencia y reducir el costo de los electrodos.

2.2.1.3 Ánodo

Los materiales de los electrodos deben investigarse para obtener un buen rendimiento en los MFC. Los materiales de los electrodos deben tener ciertas propiedades, tales como alta conductividad,

alta porosidad, alta actividad catalítica con oxígeno, resistencia a la corrosión, alta área superficial y bajo costo. Para el ánodo, los siguientes materiales a menudo se utilizan en materiales anódicos debido a su estabilidad, alta conductividad eléctrica y gran área de superficie (Ahn et al. 2014):

- papel carbón, telas, espumas y RVC (carbono vítreo reticulado);
- varillas de grafito, fieltros, espumas, platos y láminas;
- gránulos de grafito;
- brocas y pinceles de grafito;
- polímeros conductores;
- metales y revestimientos metálicos.

Entre ellos, la tela de carbono, el fieltro de carbono, el fieltro de grafito, la malla de carbono y las escobillas de grafito son los más utilizados en los MFC. La razón principal por la que los cepillos de grafito se utilizan con frecuencia es que tienen el área superficial y la porosidad específicas más altas.(Ahn et al. 2014)

2.2.1.4 Cátodo

La parte del cátodo es más complicado en términos de ciencia de los materiales. La reacción química que ocurre en el cátodo es difícil de diseñar ya que los electrones, protones y oxígeno deben encontrarse en un catalizador en una reacción trifásica (catalizador sólido, aire y agua).(Ahn et al. 2014)

La elección del catalizador es crucial en el material del cátodo ya que afecta directamente a la difusividad del oxígeno en el MFC. Aunque los electrodos recubiertos de platino son más eficientes y superiores que otros electrodos en la producción de energía debido a una mayor actividad catalítica con oxígeno, no son rentables.

Los materiales utilizados a menudo para el cátodo son:

- cátodos de carbono con catalizadores de Pt;
- cátodos de carbono con catalizadores no Pt;
- cátodos simples de carbono;
- cátodos tubulares recubiertos de carbono;
- catolitos acuosos;
- Pt y metales recubiertos de Pt;
- metales distintos de Pt;
- biocátodos

Debido a que las capas de difusión de PTFE (politetrafluoroetileno) recubiertas en el cátodo de aire permiten que el oxígeno pase fácilmente, lo que no requiere un rociado de aire externo al cátodo, los cátodos de aire con catalizador de Pt se usan más comúnmente en MFC. Muchos investigadores han optado por utilizar cátodos de aire, ya que estos tipos de electrodos serán en última instancia el tipo de cátodos utilizados en sistemas más grandes (Logan et al. 2006; Ahn et al. 2014). En este estudio, se usa cátodo de aire con catalizador de Pt; sin embargo, algunos estudios recientes se han centrado en materiales de carbono ricos en nitrógeno mesoporosos como catalizadores de cátodos como una alternativa al catalizador de Pt.(Ahn et al. 2014)

2.2.1.5 Mecanismo de transferencia de electrones

Después de que las bacterias capturan la energía del sustrato, entregan los electrones a un aceptor de electrones que es el ánodo en los MFC. Todavía no se comprende completamente cómo las bacterias transfieren sus electrones fuera de sus membranas externas. Sin embargo, existe un acuerdo sobre tres tipos diferentes de transferencia extracelular de electrones (EET), por diferentes microorganismos. En la Fig. 1.5, se representan los tres EET descubiertos.

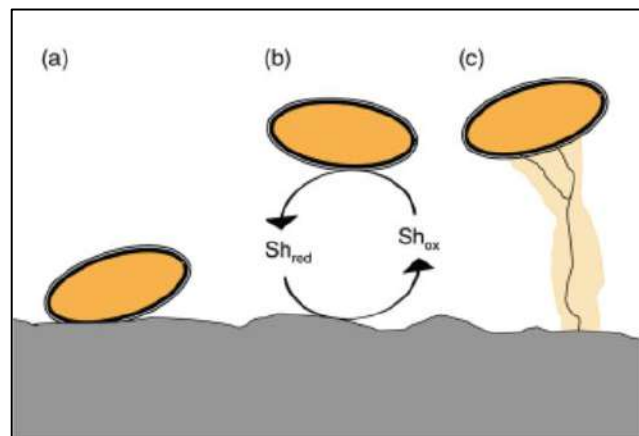


Figura 5-2 Esquema de transferencia de electrones extracelular, a) transferencia directa de electrones, b) transporte de electrones, y c) una matriz conductora sólida.

Fuente:(Badalamenti, Krajmalnik-brown y Torres 2013).

El primer mecanismo se explica porque los portadores de electrones bacterianos a través del ETC dan los electrones a través de la membrana externa a un receptor de electrones sólido. Las bacterias que usan este mecanismo requieren contacto directo con el aceptor de electrones sólido y, por lo tanto, no pueden formar un biopelícula. El segundo mecanismo necesita un mediador, que ayuda a transportar los electrones desde la membrana externa bacteriana al aceptor de electrones sólido. El tercer mecanismo propuesto involucra un componente sólido que es parte de

la matriz extracelular de bio-film y es conductor para la transferencia de electrones desde la bacteria a la superficie sólida. Este mecanismo está respaldado por el reciente descubrimiento del posible papel de los pili celulares como nanocables (que algunas bacterias, como *G. sulfurreducens*, producen para unir el electrodo), que se caracterizan por su capacidad para conducir electrones.

2.2.1.6 *Sustrato*

El sustrato se considera un factor clave para los MFC, ya que tiene la fuente de la materia orgánica que las bacterias usan para extraer energía. Hay una gran cantidad de tipos de sustrato utilizados en MFC.

Es difícil comparar el rendimiento de los MFC de la literatura por el sustrato utilizado, debido a las diferentes condiciones operativas en cada estudio. Existen algunas medidas, como la densidad de corriente, que pueden ayudarnos a comprender el efecto de los sustratos. La unidad utilizada para la densidad de corriente es generalmente (mA / cm²). La mayoría de los investigadores de MFC usan acetato como sustrato, ya que muestran la mayor producción de energía de los MFC en comparación con otros tipos de sustrato individuales.(Pant et al. 2010)

Hay estudios que apuntan a la importancia del sustrato en la densidad de potencia y presentan modelos matemáticos relevantes (Calder 2007; Ahn et al. 2014). En el caso de los lixiviados algunos autores solo toman en consideración la materia orgánica dentro del lixiviado teniendo comúnmente la forma de acetato.(Pant et al. 2010)(Jung y Regan 2007)

2.2.2 *Sobrepotenciales*

Los sobrepotenciales que ocurren en un sistema electroquímico son parámetros clave que deben entenderse para el modelado basado en distribuciones actuales y potenciales, ya que juegan un papel importante en la definición del tipo de distribución.

El sobrepotencial (η) se define como la diferencia de potencial entre el potencial de reducción de la mitad de la reacción (E_{eq}) y el potencial en el que se observa experimentalmente el evento redox (E) (Bard y Faulkner, 2001). Está directamente relacionado con la eficiencia de cualquier sistema electroquímico y, en el caso de los MFC, el sobrepotencial significa la recuperación de menos energía de lo que predeciría la termodinámica; en otras palabras, pérdidas de energía.

2.2.2.1 *Sobrepotencial Ohmico (η_{ohm})*

El sobrepotencial óhmico en un MFC incluye tanto la resistencia al flujo de electrones a través de los electrodos y las interconexiones, como la resistencia al flujo de iones a través de la membrana debido a la geometría del sistema. El sobrepotencial óhmico se puede reducir minimizando el espacio entre electrodos, usando una membrana con baja resistividad, aumentando la conductividad de la solución al máximo tolerado por la bacteria.

2.2.2.2 *Sobrepotencial de activación (η_{act})*

Debido a la energía de activación necesaria para una reacción redox, el potencial de activación se produce durante la transferencia de electrones por reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo. Se puede reducir aumentando el área de superficie del electrodo, mejorando la catálisis del electrodo, aumentando la temperatura de funcionamiento, y mediante el establecimiento de una biopelícula enriquecida en el electrodo.

2.2.2.3 *Sobrepotencial de la concentración de sustratos*

El potencial de concentración se produce cuando la tasa de transporte de masa de especies hacia o desde el electrodo limita la producción actual. Ocurre principalmente a altas densidades de corriente debido a la difusión. También considera la formación de burbujas debido a la evolución de gas en el electrodo; comprende todos los fenómenos que estimulan las diferencias de concentración de los portadores de carga entre la solución a granel y la superficie del electrodo. (Picioreanu et al. 2010)

2.2.2.3.1 *Sobrepotencial asociado a reacciones químicas o bioquímicas*

Aunque es importante, el exceso de potencial asociado con las reacciones químicas o bioquímicas anteriores se ignora con frecuencia por consideraciones de exceso de potencial. Sin embargo, esto no debe descuidarse en el caso de los sistemas mediados por microbios, ya que la participación de cadenas metabólicas reguladas sensiblemente precederá o sucederá siempre e inevitablemente a los fenómenos puramente electroquímicamente mediados. Tales sobrepotenciales pueden estar

enmascarados por las pérdidas óhmicas y de concentración, ya que la influencia metabólica de las bacterias puede ocurrir tanto en el electrolito como en la interfaz electroquímica adyacente al electrodo cuando se forma una biopelícula microbiana.(Dalak 2012)

La Figura 6-1 muestra los sobrepotenciales que ocurren en un MFC sobre una curva de polarización.

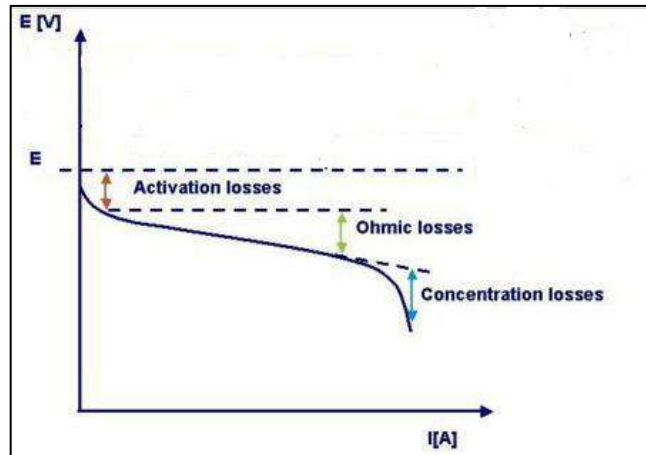


Figura 6-2 Sobrepotenciales en una MFC
Fuente:(Dalak 2012)

Un análisis de la curva de polarización de un MXC puede indicar en qué medida las diversas pérdidas enumeradas contribuyen a la caída potencial general. Esto puede señalar posibles medidas para minimizarlos a fin de acercarse al potencial ideal.

Por lo tanto, para un MFC, el sobrepotencial total se puede expresar como;

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{ohm} + \eta_{proced}$$

Dado que tanto el electrolito como los electrodos obedecen la ley de Ohm, η_{ohm} puede expresarse como IR_{int} , en el que I es la corriente que fluye a través del MFC y R_{int} es la resistencia interna total de la célula del MFC.

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} + IR_{int} + \eta_{proced}$$

2.2.3 Tipos de distribuciones de corriente y de potenciales

La distribución de corriente y potencial es muy importante en los sistemas electroquímicos, ya que la salida y el rendimiento del sistema pueden verse fuertemente afectados por ellos (Orazem y Tribollet, 2008).

La corriente y los iones fluyen a través de los caminos que están sujetos a una menor resistencia, lo que conduce a una cierta distribución en los sistemas electroquímicos. Esta distribución puede deberse a muchos factores, como la geometría, la conductividad de los materiales y las diferentes contribuciones al sobrepotencial.

Por lo general, se realiza una clasificación basada en algunas reglas y supuestos generales para determinar dicha distribución para un macroperfil:

2.2.3.1 Distribución de corriente primaria

En el caso de la distribución primaria, el paso de la corriente a través del sistema está controlado por la resistencia óhmica. Por lo tanto, la distribución primaria se aplica cuando domina la resistencia óhmica y se pueden despreciar los sobrepotenciales superficiales (Newman y Thomas-Alyea, 2004; Orazem y Tribollet, 2008).

La distribución de corriente primaria es independiente del caudal, ya que se considera que la convección es lo suficientemente grande como para eliminar las variaciones de concentración y, en consecuencia, la distribución se considera simétrica. Se considera que el electrolito adyacente al electrodo es una superficie equipotencial, bajo el supuesto de que las concentraciones son uniformes dentro del electrolito. La densidad de corriente es infinita al final de los electrodos ya que la corriente puede fluir a través de la solución más allá de los extremos de los electrodos (Newman y Thomas-Alyea, 2004).

La distribución potencial en la superficie del electrodo (Φ_S) es una solución de la ecuación de Laplace. En la Figura 7-1 se puede ver un ejemplo de esta solución en el caso de dos configuraciones de electrodo de placa paralela.

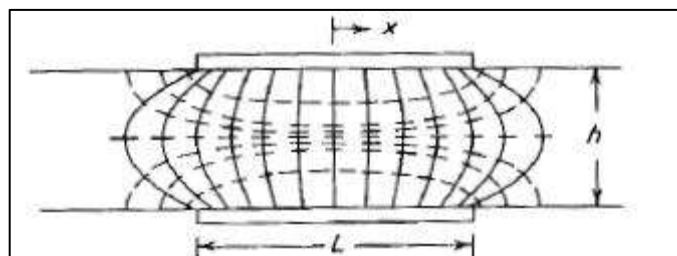


Figura 7-2 Dos electrodos de placa paralelos opuestos entre sí en las paredes de un canal de flujo aislante

Fuente:(Newman & Thomas-Alyea, 2004)

Generalmente, la distribución primaria muestra que las partes más inaccesibles de un electrodo reciben una densidad de corriente más baja. Cuando el electrodo y el aislante se encuentran en el mismo plano, la densidad de corriente primaria es inversamente proporcional a la raíz cuadrada

de la distancia desde el borde para posiciones suficientemente cercanas al borde que se pueden expresar como:

$$\frac{j_n}{j_{avg}} = \frac{\frac{\varepsilon \cosh \varepsilon}{K(\tanh^2 \varepsilon)}}{\sqrt{\sinh^2 \varepsilon - \sinh^2 \left(\frac{2x\varepsilon}{L}\right)}}$$

Donde j_n es el componente normal de la densidad de corriente en el electrodo (A / m²), j_{avg} es la densidad de corriente promedio, K es la integral elíptica completa del primer tipo, x es la distancia medida desde el centro del electrodo, L el longitud del electrodo y $\varepsilon = \pi L / 2h$. (Newman y Thomas-Alyea, 2004).

Según las explicaciones anteriores, se puede definir la siguiente hipótesis para un modelo de distribución de potencial primario:

- Los potenciales de activación y concentración se omiten.
- Los electrodos se consideran conductores perfectos; por lo tanto, el potencial del electrodo (Φ_M) es constante.
- El potencial electrolítico sobre los electrodos (Φ_S) es constante.
- La superficie exterior de los electrodos se considera aislante:
- La conductividad del electrolito (k) es constante.
- Condiciones límite:
 - ✓ Los electrodos están en condiciones de equilibrio: $E_{an} = E_{an, eq}$ $E_{cat} = E_{cat, eq}$
 - ✓ El electrolito en la superficie del electrodo obedece la Ley de Ohm:

La figura 8-1 muestra el modelo de distribución de potencial primario en una celda electroquímica que consta de dos electrodos de placa paralela. En condiciones de equilibrio ($\Delta V = E_{eq}$), no hay existe potencial gradiente dentro del electrolito ($\Phi_{electrolito} = \Phi_{S, A} = \Phi_{S, C}$) y, por lo tanto, η_{ohm} se omite (Figura 4.3-A). Como resultado, la densidad de corriente es igual a cero ($j = 0$ A / m²).

Cuando la diferencia de potencial es mayor que el potencial de equilibrio ($\Delta V > E_{eq}$), un potencial gradiente se establece dentro del electrolito ($\Phi_{S, A} \neq \Phi_{S, C}$). Como resultado, la densidad de corriente es no más largo igual a cero ($j \neq 0$ A / m²). Para este caso, la diferencia potencial sobre el equilibrio potencial se distribuye dentro del electrolito (Figura 4.3-B).

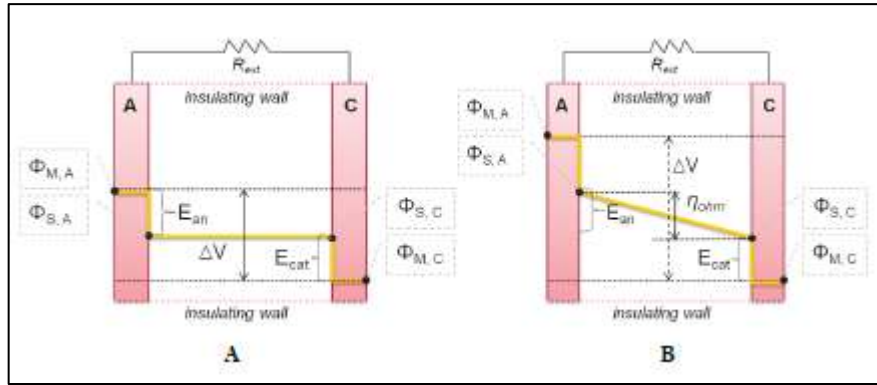


Figura 8-2 Distribución Primaria en los electrodos paralelos
Fuente: (Viaplana, 2010)

2.2.3.2 Distribución de corriente secundaria

La distribución secundaria se considera cuando no se puede descuidar la cinética de reacción. El potencial de activación que está asociado a las reacciones electroquímicas en el electrodo se vuelve relevante mientras se omiten las variaciones de concentración en el electrolito. Por lo tanto, el electrolito adyacente al electrodo ya no se puede considerar como una superficie equipotencial (Newman y Thomas-Alyea, 2004; Orazem y Tribollet, 2008).

La distribución potencial en la superficie del electrodo (Φ_S) es una solución de la ecuación de Laplace con una condición límite más compleja que resulta de la polarización de los electrodos. La cinética del electrodo se expresa mediante la siguiente ecuación que describe cómo la corriente eléctrica en un electrodo depende del potencial del electrodo, llamada ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E^{ox} - E_{eq}^{ox})\right) - \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E^{red} - E_{eq}^{red})\right) \right)$$

En pequeños sobrepotenciales, la ecuación de Butler-Volmer se puede linealizar como:

$$j_n = \eta_s \frac{dj_n}{d\eta_s} \Big|_{\eta_s=0} = \frac{j_0 n F}{RT} \eta_s = -\kappa \frac{\partial \Phi}{\partial y} \Big|_{y=0}$$

Esto proporciona una condición de límite lineal para la ecuación de Laplace y es la coordenada normal a la superficie del electrodo. Con sobrepotenciales suficientemente pequeños, la ecuación se puede linealizar como:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial y} \Big|_{y=0} = J \eta_s$$

$J_{(in/iavg)}$ es un parámetro adimensional y es igual a $n j_0 n F / \kappa RT$. Para $J \rightarrow \infty$, la distribución de corriente primaria se obtiene donde la resistencia óhmica domina sobre la resistencia cinética en

la interfaz. Para cualquier valor finito de J, se obtiene una distribución secundaria que es más uniforme y finita en el borde del electrodo (Newman y Thomas-Alyea, 2004).

La siguiente hipótesis se puede definir para un modelo de distribución de potencial secundario basado en las explicaciones anteriores:

- Existe sobrepotencial de activación: el sobrepotencial se distribuye como una caída óhmica en el electrolito y sobrepotencial de superficie en el electrodo.
- El potencial de concentración se puede omitir.
- Los electrodos se consideran conductores perfectos; por lo tanto, el potencial del electrodo (Φ_M) es constante.
- El potencial electrolítico sobre los electrodos (Φ_S) no es constante. Y depende de la densidad de corriente local.
- La superficie exterior de los electrodos se considera aislante: 0 S
- La conductividad del electrolito (k) es constante.
- Condiciones límite:
 - ✓ El electrodo no está en condiciones de equilibrio:

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E^{ox} - E_{eq}^{ox})\right) - \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E^{red} - E_{eq}^{red})\right) \right)$$

- ✓ El electrolito en la superficie obedece a la ley de Ohm

$$j = -k \cdot \nabla \phi_s$$

En la figura 9-1 se demuestra que el modelo de distribución de corriente secundaria en una celda electroquímica que consta de 2 electrodos paralelos. El gradiente del potencial es establecido por $\phi_{S,A} = \phi_{S,C}$ y por lo tanto $j \neq A/m^2$.

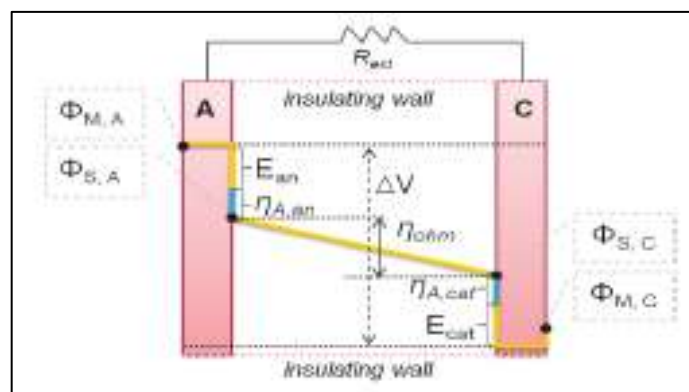


Figura 9-2 Distribución de corriente secundaria

Fuente: (Viaplana, 2010)

- Lejos de las condiciones de equilibrio, se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\text{Ánodo: } j_{an} = j_{0_{an}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E_{an} - E_{an,eq})\right)$$

$$\text{Cátodo: } j_{cat} = j_{0_{cat}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} (E_{cat} - E_{cat,eq})\right)$$

- Cuando una diferencia de potencial cercana al potencial de equilibrio j se puede describir como:

$$j = j_0 \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{eq}) \right) = j_0 \left(\frac{nF}{RT} (\phi_M - \phi_S - E_{eq}) \right)$$

Por lo tanto, para cada electrodo:

$$\text{Ánodo: } j_{an} = j_{0_{an}} \left(\frac{nF}{RT} (\phi_{M,A} - \phi_{S,A} - E_{an}) \right)$$

$$\text{Cátodo: } j_{cat} = j_{0_{cat}} \left(\frac{nF}{RT} (\phi_{M,C} - \phi_{S,C} - E_{cat}) \right)$$

Información detallada sobre las ecuaciones cinéticas de los electrodos y sus formas simplificadas basadas en condiciones limitantes se encuentra en el Anexo I.

2.2.3.3 Distribucion de corriente terciaria

La distribución terciaria tiene en cuenta los cambios de concentración principalmente debido a la difusión; por lo tanto, los fenómenos de transferencia de masa (reflejados como sobrepotencial de concentración) juegan un papel importante, así como la resistencia óhmica y las limitaciones cinéticas (Newman y Thomas-Alyea, 2004; Orazem y Tribollet, 2008).

Las distribuciones actuales y potenciales terciarias se aplican cuando la ecuación de Laplace se reemplaza por una serie de n ecuaciones de la forma:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -N_i + R_i$$

Donde c_i es la concentración de especies i , N_i es el flujo neto de especies i y R_i es la tasa de generación de especies, junto con electroneutralidad:

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

Donde n representa el número de especies iónicas en el sistema. Por lo tanto, las distribuciones terciarias implican el supuesto de que las concentraciones son uniformes. Óhmica, cinética y transferencia de masa, todas las resistencias juegan un papel en la distribución (Figura 10-1). La

distribución de la corriente local son resultados de densidad de la resolución de un problema complejo que tiene en cuenta el problema de la ecuación Laplace y Ley de Ohm, así como la ecuación de difusión convectiva que controla el transporte de especies al electrodo (Newman y Thomas-Alyea, 2004).

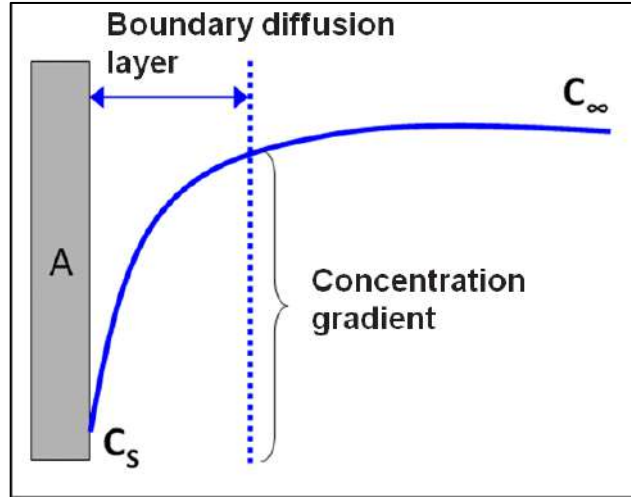


Figura 10-2 Perfiles de concentración en un electrodo
Fuente: (Dalak 2012)

La ecuación de Butler-Volmer descrita anteriormente es válida cuando la reacción del electrodo es controlado por transferencia de carga eléctrica en el electrodo (y no por la transferencia de masa, desde la superficie del electrodo desde o hacia el electrolito a granel). En la región de la limitación corriente, cuando el proceso del electrodo es controlado por transferencia de masa, el valor de la corriente la densidad se vuelve dependiente de la concentración:

$$j = j_0 \left(\frac{C_{Red}^{Electrodo}}{C_{Red}^{\infty}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq})\right) - \frac{C_{Ox}^{Electrodo}}{C_{Ox}^{\infty}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq})\right) \right)$$

La siguiente hipótesis se puede definir para el modelo de distribución de potencial terciario:

- Concentración sobre salidas potenciales.
- Los electrodos se consideran conductores perfectos; por lo tanto, el potencial del electrodo (Φ_M) es constante.
- El potencial electrolítico sobre los electrodos (Φ_S) no es constante.
- La superficie exterior de los electrodos se considera aislante: $\phi_s = 0$
- La conductividad del electrolito es constante.
- Condiciones límite:
 - ✓ El electrodo no está en condiciones de equilibrio:

$$j = j_0 \left(\frac{C_{Red}^{Electrodo}}{C_{Red}^{\infty}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq})\right) - \frac{C_{Ox}^{Electrodo}}{C_{Ox}^{\infty}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq})\right) \right)$$

- ✓ Balance de masa: $D_i \nabla C_i|_{electrodo} = \frac{j}{nF}$
- ✓ El electrolito en la superficie del electrodo:

$$j = -k \cdot \nabla \phi_s - F \sum_i z_i D_i \nabla C_i$$

En la tabla 7-1 se resume las hipótesis y el sistema de los que los parámetros se asociaron con cada tipo de distribución.

Tabla 7-2 Hipótesis y parámetros para cada distribución.

Distribución	Hipótesis	Parámetros
Primaria	Resistencia óhmica	Geometría, conductividad del material
Secundaria	Resistencia óhmica Resistencia cinética	Geometría, conductividad del material, sobrepotencial de activación.
Terciaria	Resistencia óhmica Resistencia cinética Resistencia por transporte de masa	Geometría, conductividad del material, sobrepotencial de activación, sobrepotencial de la concentración.

Fuente: (Dalak 2012)

Para los MFC, es deseable una distribución uniforme de corriente sobre los electrodos para una mejor eficiencia de operación. Sin embargo; incluso para una configuración de celda simple, el cálculo de la distribución de la corriente es un problema muy complejo. Además, las dificultades se intensifican al aumentar la complejidad de la geometría de la celda, esta es la razón principal para preferir soluciones numéricas en lugar de soluciones analíticas para tales cálculos.(Dalak 2012)

2.2.3.4 Modelado numérico de una MFC a través de COMSOL Multiphysics

Para el modelado numérico de distribuciones actuales y potenciales, la herramienta más atractiva lidiar con entornos complejos como los MFC es hoy en día "COMSOL Multiphysics".

Aunque hasta ahora no existe ningún trabajo publicado en esta dirección, pero existen trabajos realizados en Matlab (Bourdakos 2012), ya que modelar MFC es un nuevo enfoque propio, algunos investigadores (Picioreanu C., Universidad Tecnológica de Delft, Países Bajos y Bergel A., ENSIACET, Francia) hicieron esfuerzos para estimular el progreso desde lo perspectiva más fundamental. Los esfuerzos orientados a la ingeniería aún son muy necesarios.

COMSOL Multiphysics es un software de simulación de ingeniería que facilita todos los pasos de un proceso de modelado computacional; como definir la geometría, mallar la superficie, especificar el física, resolviendo y luego visualizando los resultados.

Las versiones COMSOL anteriores a 4.0 tienen una aplicación, "El módulo de baterías y pilas de combustible", que proporciona Herramientas fáciles de usar para la simulación de procesos fundamentales de celdas de combustible. Con ello, el impacto en el rendimiento de diferentes materiales, configuraciones geométricas y condiciones de operación puede ser investigado de forma rápida y precisa.

Más importante aún, las características del módulo tienen opciones para estudiar los potenciales primaria, secundaria y terciaria; distribuciones de densidad de corriente en sistemas electroquímicos. Las reacciones del electrodo, que están acoplados a los fenómenos de transporte, proporcionan descripciones completas de la cinética del electrodo incluidas los potenciales de activación y concentración. La celda puede contener electrodos solidos o porosos con electrolitos diluidos o concentrados incluidos en la biblioteca COMSOL Multiphysics.

En este punto, para tener una percepción más profunda de COMSOL y su función sobre el modelado de MFC basado en distribuciones actuales y potenciales; el siguiente capítulo será más específico presentando las aplicaciones prácticas de modelado utilizando más eficientemente.

CAPÍTULO III

3 MARCO METODOLÓGICO

3.1 Tipos de Estudio

De acuerdo a la naturaleza de los datos y la recuperación bibliográfica, el tipo de estudio del presente trabajo de titulación es explicativo experimental, ya que partirá de datos conocidos de papers donde se desarrolla el modelado y simulación de celdas MFC y también acerca de los conocimientos acerca de los fenómenos electroquímicos que se dan dentro de la celda de combustible microbiana.

Como principal punto de la investigación, se busca establecer los parámetros básicos para la producción de electricidad con relación a las diferentes variables tal como: sustrato, geometría del ánodo, porosidad entre otros; permitiendo así determinar las condiciones óptimas para una mejor producción de electricidad en una celda MFC aprovechando al máximo el material y sustrato utilizado.

Además se utilizarán técnicas exploratorias para el programa computacional, permitiendo el diseño, modelado y simulación de una MFC, después con el conocimiento de electroquímica se podrá interpretar los resultados obtenidos en el programa y tener datos teóricos acerca de la producción de bioelectricidad.

3.1 Metodología

3.1.1 Métodos

Para el desarrollo de esta investigación se siguió las técnicas que dictan el proceso de investigación científica y de los modelos que se derivan de este, se aplicó el método inductivo y deductivo los cuales facilitan el orden de las ideas y la redacción técnica, después es esto se aplicó el método experimental que permite desarrollar los conocimientos y aplicarlos en técnicas, comprobando la hipótesis que surgen del proceso de abstracción del conocimiento y permitiendo plasmar dichos conocimientos en un medio físico apto para mediciones y demostraciones prácticas.

Método Inductivo

Partiendo del conocimiento previo sobre las celdas de combustibles microbianas (MFC) y los principios electroquímicos se estableció las ecuaciones que permiten resolver la celda y determinar la cantidad de electricidad producida.

Se toma en cuenta la variación de la geometría del ánodo que presentan las diferentes configuraciones de las MFCs, pudiendo así experimentar y comparar como estas afectan en la producción de bioelectricidad de la celda. Planteándose cómo hipótesis la relación existente entre la geometría del ánodo y la producción de electricidad.

Se examinó también la influencia en la concentración del sustrato sobre la producción de bioelectricidad, para ello se realizó la simulación de la celda; estableciéndose relaciones entre variables y el rendimiento del mismo. Luego de determinados los rendimientos en función de dichas variables se pudo conocer, analizar, e interpretar los resultados.

Método Deductivo

Al agrupar los problemas generados en la investigación y hacer una recopilación bibliográfica, se dedujo que la forma óptima para determinar la generación de bioelectricidad en una MFC es por medio de una herramienta computacional que permita simular diferentes condiciones experimentales.

Luego se establecer cómo resolver la hipótesis planteada, se empleó métodos lineales de deducción para resolver pasa a paso los problemas a los cuales se enfrentó el investigador en la simulación, para lo cual se estableció soluciones puntuales en cada etapa de diseño y junto con datos de bibliografía se determinó las condiciones apropiadas para la simulación de la MFC.

Método Experimental

En este caso de estudio se busca determinar la influencia de las variables de entrada a la MFC con la producción de bioelectricidad, para lo cual es necesaria la recolección de parámetros establecidos en trabajos científicos como son: porosidad, constante de la tasa de crecimiento específica máxima. Se experimentó mediante simulación la variación de dichas variables, teniendo como resultado que aseguren la mayor producción de bioelectricidad.

3.1.2 Técnicas

Son utilizadas con el fin de lograr los objetivos de la investigación. Se emplea el análisis de los parámetros óptimos para obtener la mayor producción y mejor funcionamiento de la MFC, para

ello fueron necesario pruebas mediante cálculos mediante software variando el voltaje, la concentración del sustrato y la geometría del ánodo tomando en cuenta los principios básicos de electroquímica, termodinámica y el funcionamiento de una celda, así también como los fenómenos que suceden dentro de la celda.

Para el cálculo de los parámetros de estudio se utilizan las ecuaciones que se detallan a continuación, con los cuales se calcularán los parámetros de la celda.

Tabla 1-3 Ecuaciones Termodinámicas y electroquímicas para el modelado de una MFC

Número de ecuación	Ecuación	Descripción
Ec. 1-3	$E_{emf} = E_{cat} - E_{an}$	E_{emf} = Potencial electromotriz teórico total de la celda (V) E_{cat} = Potencial del cátodo (V) E_{an} = Potencial del ánodo (V)
Ec 2-3	$E_{cell} = E_{emf} - \eta$	E_{cell} = Potencial electromotriz real total de la celda (V) E_{emf} = Potencial electromotriz teórico total de la celda (V) η = Sobrepotencial que ocurre dentro de la MFC (V)
Ec 3-3	$\eta_a = \phi_s - \phi_l - E_{eq_a}$	η_a = Sobrepotencial de la cámara anódica (V) ϕ_s = Potencial eléctrico en la superficie del electrodo (V) ϕ_l = Potencial iónico del electrodo (V) E_{eq_a} = Voltaje de equilibrio de la cámara anódica (V)
Ec 4-3	$\eta_c = \phi_s - \phi_l - E_{eq_c}$	η_c = Sobrepotencial de la cámara catódica (V) ϕ_s = Potencial eléctrico en la superficie del electrodo (V) ϕ_l = Potencial iónico del electrodo (V) E_{eq_c} = Voltaje de equilibrio de la cámara catódica (V)
Ec 5-3	$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta Gr^0}{nF}$	E_{emf}^0 = Potencial electromotriz de la celda en condiciones estándar (V) ΔGr^0 = Energía Libre de Gibbs estándar (J/mol) n = número de electrones que se transfieren durante la reacción F = Constante de Faraday (C/mol)

Continúa

Ec. 6-3	$E_{emf} = E_{emf}^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \Pi a_i^{v_{Bi}}$	<p>E_{emf} = Potencial electromotriz real total de la celda simulada (V)</p> <p>E_{emf}^0 = Potencial electromotriz de la celda en condiciones estándar (V)</p> <p>R = Constante de los gases ideales (atm.l/mol.K)</p> <p>T = Temperatura (K)</p> <p>n = Numero de electrones transferidos durante la reacción</p> <p>F = Constante de Faraday (C/mol)</p> <p>$\Pi a_i^{v_{Bi}}$ = es el cociente de reacción calculado como las actividades de los productos divididas por las de los reactivos</p>
---------	---	--

Fuente: (Singh et al. 2010)

Se describen las ecuaciones a continuación:

Tabla 2-3 Ecuaciones para generación de energía eléctrica

Número de ecuación	Ecuación	Descripción
Ec. 7-3	$P_a = \frac{E_{cell}^2}{AR_{ext}}$	<p>P_a = Densidad de potencia referente al área del electrodo anódico(A/m²)</p> <p>E_{cell}^2 = Diferencia de potencial entre las 2 cámaras.(V)</p> <p>A = Área del electrodo anódico(m²)</p> <p>R_{ext} = Resistencia del circuito eléctrico externo(W)</p>
Ec. 8-3	$P_v = \frac{E_{cell}^2}{VR_{ext}}$	<p>P_v = Densidad de potencia referente al volumen del sustrato del ánodo (A/m²)</p> <p>E_{cell}^2 = Diferencia de potencial entre las 2 cámaras.(V)</p> <p>V = Volumen del sustrato del ánodo (m³)</p> <p>R_{ext} = Resistencia del circuito eléctrico externo(Ω)</p>
Ec. 9-3	$R_{ext} = R_t - R_i$	<p>R_{ext} = Resistencia del circuito eléctrico externo(Ω)</p> <p>R_t = Resistencia total (Ω)</p> <p>R_i = Resistencia interna (Ω)</p>

Continúa

Continuación

Ec. 10-3	$R_t = \frac{E_{max}}{I}$	R_t = Resistencia total (Ω) E_{max} = Potencial máximo teórico de la celda (V) I = Corriente eléctrica (A)
Ec. 11-3	$R_i = \frac{\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}}{I}$	R_i = Resistencia interna (Ω) η_{act} = Pérdidas de activación de la resistencia interna (Ω) η_{ohm} = Pérdidas óhmicas(Ω) η_{conc} = Pérdidas de concentración(Ω)
Ec. 12-3	$EC\% = 100 \cdot \frac{(\sum_i^n U_i t_i)}{R_{ext} F b \Delta S V} M$	$EC\%$ = Eficiencia de Coulomb U_i = Voltaje que puede generar la MFC (V) t_i = Tiempo F= constante de Faraday b= número de electrones producidos en la reacción. ΔS = concentración removida del sustrato. V= Volumen del liquido M= peso molecular del Oxígeno debido a que el cátodo es el aire.

Fuente: (Liu et al. 2009; Singh et al. 2010)

Tabla 3-3 Ecuación para el transporte de corriente

Número de ecuación	Ecuación	Descripción
Ec. 13-3	$\nabla i = \nabla \cdot i_e + \nabla i_i = 0$	∇i = continuidad de la corriente eléctrica $\nabla \cdot i_e$ = Continuidad de la corriente iónica en la membrana.(protones) ∇i_i = continuidad de la corriente en los electrodos conectados(electrones)

Fuente: (Singh et al. 2010)

Tabla 4-3 Ecuaciones para la cinética y transporte de especies en una MFC

Número de ecuación	Ecuación	Descripción
Ec. 14-3	$R_i = \frac{\partial}{\partial t} \rho \omega_i + \nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j} (\nabla \omega_j + \nabla \omega_j \frac{M}{M_j}) + \frac{(x_j - \omega_j)}{P_j} \right\} + \omega_i \rho u \right]$	<p>R_i= Velocidad de reacción (kg/m³.s) D_{ij}= Coeficiente de difusión(m²/s) x= Fracción molar M= Masa molecular (g/mol) ω= Fracción másica ρ= Densidad en función de los componentes. (kg/m³.s) P=Presión</p>
Ec. 15-3	$\rho = \left(\sum_i x_i M_i \right) P / RT$	<p>ρ= Densidad (kg/m³.s) x= Fracción molar P=Presión M= Masa molecular (g/mol) R= Constante universal de los gases(J/mol.K) T= Temperatura (K)</p>
Ec. 16-3	$u = -\frac{k}{\mu} \nabla e$	<p>u= velocidad de un fluido que pasa por un medio poroso (m²/s) k= permeabilidad del solido (m²) μ= viscosidad del fluido (Pa.s)</p>
Ec. 17-3	$\nabla(\rho u) = Q_m$	<p>Q_m= Consumo y producción total de especies (kg/m³.s) ρ= Densidad (kg/m³) u= velocidad de un fluido que pasa por un medio poroso (m²/s)</p>

Fuente: (Calder 2007)

Tabla 5-3 Ecuación de Nernst para ánodo y cátodo

Número de ecuación	Ecuación	Descripción
Ec. 18-3	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$	<p>E= Potencial del electrodo (V) E^0= Potencial en condiciones estándar (V) R= Constante de los gases (J/K.mol) T=Temperatura (K) n= Cantidad de electrones que participa en la reacción F= Constante de Faraday(C/mol) Q=Cociente de reacción</p>

Fuente:(Singh et al. 2010)

3.2 Diseño Conceptual

Para llevar a cabo la simulación se llevara a cabo el siguiente proceso, que se denota en el siguiente diagrama:

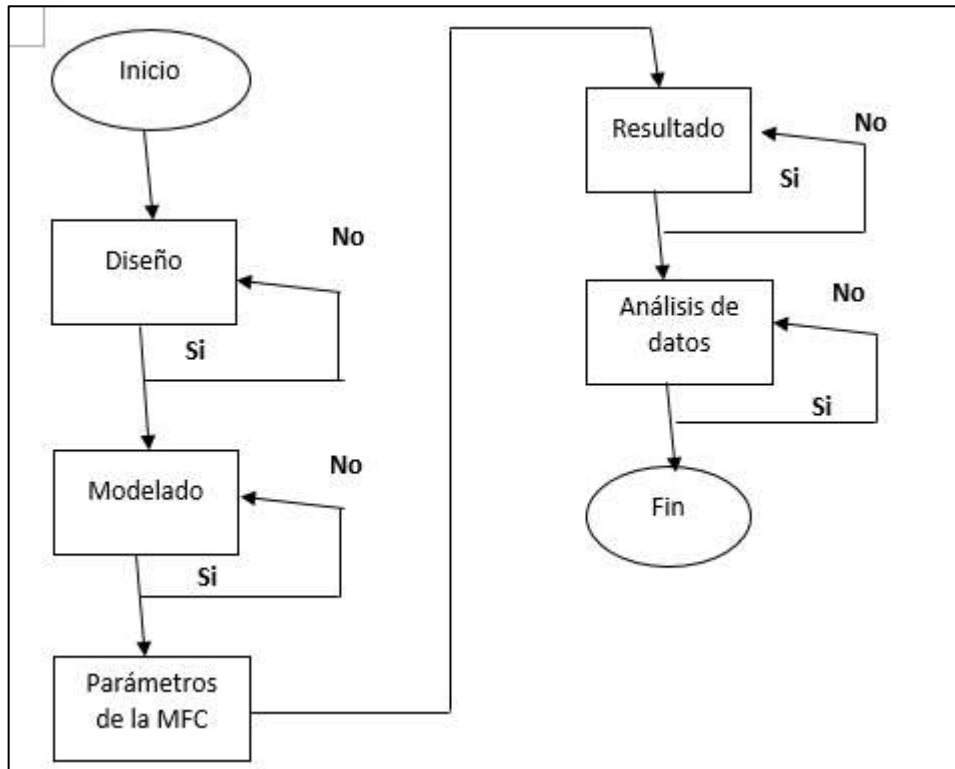


Figura 2-3 Diagrama del proceso de simulación
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

A continuación, se realizó el proceso para la simulación de la celda de combustible microbiana en la cual se detalla cada paso, a medida que se desarrolle la simulación; se desarrollara el procedimiento, hasta que nos permita calcular las condiciones óptimas para la generación de bioelectricidad.

3.2.1 Diseño

Se diseñó una celda con las siguientes características: La celda de combustible sujeta a estudio es una MFC de geometría cilíndrica y con una cámara diferenciada, la anódica. La cámara anódica contiene el electrodo negativo (ánodo) y la cámara catódica contiene el positivo (cátodo), pero se tiene en cuenta de que el cátodo es uno al aire libre por lo cual se omite en la simulación dado que si se simulara tendría que abarcar el espacio donde se instalara la celda, ambas están unidas por una membrana PEM que las conecta.

La cámara consiste en un cilindro de material Grilon con un volumen interior aproximado de 200 mL. En la cámara negativa se encuentra el ánodo, que se escoge de grafito por ser más barato y fácil de modelar en placas o barras. En este estudio se utilizará un electrodo de fieltro de grafito (Graphite felt), inmerso en la cámara anódica.

Por simplicidad, el cátodo será también de grafito y de geometría rectangular para que cubra a la cámara anódica. Esto debido a que el cátodo es al aire por lo tanto no necesita una cámara diferenciada para el sustrato.

Ambas cámaras están unidas por una membrana PEM que rodea el exterior de la cámara anódica para llegar a la catódica. Esta membrana es de material de polímero sólido, que operan a temperaturas relativamente bajas y tienen una alta capacidad de respuesta. Las más usadas son las de la marca Nafion® por ser las más experimentadas y por tanto fiables, aunque presentan inconvenientes como un alto coste y filtraciones de oxígeno desde el ánodo al cátodo, entre otros (Leong, 2013). Otro tipo de membranas utilizadas es la Ultrex CMI - 700 que tiene una mejor relación coste-eficiencia teórica. Para este estudio se escoge la Nafion-117, que tiene un grosor de $d_M = 0.183 \text{ mm}$ y un peso específico de $m_M = 360 \text{ g/m}^2$. (Dupont, 2009).

Las dimensiones de la celda son las siguientes:

Tabla 6-3 Dimensiones de diseño de la MFC

Parte de la celda	Magnitud
Ánodo	R=0.1 cm L=9.5cm
Cámara Anódica	R=2.5 cm L=10 cm
Membrana de intercambio protónico	R=2.6 cm E=0.1 cm
Cátodo	R=2.7 cm E=0.2 cm

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la figura 3-3 se ilustra la celda a simular

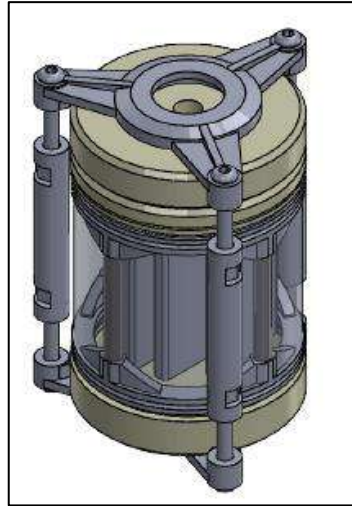


Figura 3-3 Celda de estudio
Fuente: (Buñay, P & Sanunga, L. 2019)

3.2.2 Modelado

El presente estudio de modelado se lleva a cabo con el objetivo de desarrollar nuevos diseños de MFC rentables, pero también de mejorar el rendimiento del sistema de los MFC existentes que se encuentran actualmente en evaluación experimental en VITO. Con ese objetivo, los modelos tridimensionales (3D) basados en distribuciones actuales y potenciales se construyen para MFC individuales y apilados utilizando COMSOL Multiphysics 5.4 como herramienta de modelado.

Los perfiles de distribución de corriente sobre los electrodos se investigan para obtener altas eficiencias del sistema y determinar los sitios electroquímicamente activos. Además, las altas magnitudes de densidad de corriente local están dirigidas al mismo tiempo que se distribuyen homogéneamente sobre la superficie del electrodo. La importancia de tener una distribución actual y potencial homogénea para los MFC y las ventajas de usar COMSOL Multiphysics se explicaron en gran medida en el capítulo anterior.

Por lo general, estos estudios se inician con la distribución de corriente primaria y continúan con los modelos de distribución de corriente secundaria y terciaria respectivamente, debido a que la no uniformidad se reduce de la distribución primaria a la terciaria, en otras palabras, la distribución de corriente primaria muestra el peor de los casos. Es por eso que si la distribución de corriente primaria es lo más uniforme posible, la secundaria y la terciaria también serán más uniformes. La presente investigación solo cubre hasta el modelo secundario de distribución actual, ya que la resolución de una distribución terciaria requeriría una comprensión y un tiempo más profundos que los designados para el presente trabajo.

3.2.2.1 Procedimientos para modelado en COMSOL

Existen instrucciones generales de simulación que deben seguirse al modelar COMSOL Multiphysics 5.4 para cualquier aplicación, sin embargo, estas instrucciones pueden variar según el objetivo del estudio.(Comsol 2014) Esta sección presenta brevemente el procedimiento utilizado para construir modelos MFC basados en distribuciones actuales y potenciales explicando los siguientes pasos de modelado:

3.2.2.1.1 Asistente de modelo

Cuando se abre COMSOL, el Asistente de modelo se abre de forma predeterminada para seleccionar los elementos básicos de los modelos, como la dimensión espacial y las interfaces físicas. Después de seleccionar el 3D como dimensión espacial, la interfaz física se elige como interfaz física de distribución de densidad de corriente secundaria.



Figura 4-3 Asistente de modelo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

3.2.2.1.2 Selección de dimensión de espacio

Después del Asistente de modelo, la selección de dimensión de espacio en todo el modelado, esto es dependiente de qué tipo de simulación se va a llevar a cabo, para la cual se seleccionara un diseño. Fig. 5-3. En nuestro caso la simulación se realizó en el espacio de 3D.



Figura 5-3 Selección de dimensión de espacio
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

3.2.2.1.3 Selección de Física

Esta sección muestra las características de la interfaz física previamente seleccionada; interfaz física de distribución de corriente secundaria, proporciona herramientas para construir modelos detallados de la configuración de los electrodos y electrolitos en las células electroquímicas. También incluye descripciones de las reacciones electroquímicas y las propiedades de transporte que influyen en el rendimiento de las baterías, las celdas de combustible y otras celdas electroquímicas. Después de construir las entidades geométricas, cada una de ellas se atribuye a diferentes componentes celulares electroquímicos. Las propiedades del material, las condiciones de límite e interfaz, las ecuaciones y las condiciones iniciales se establecen en esta sección.

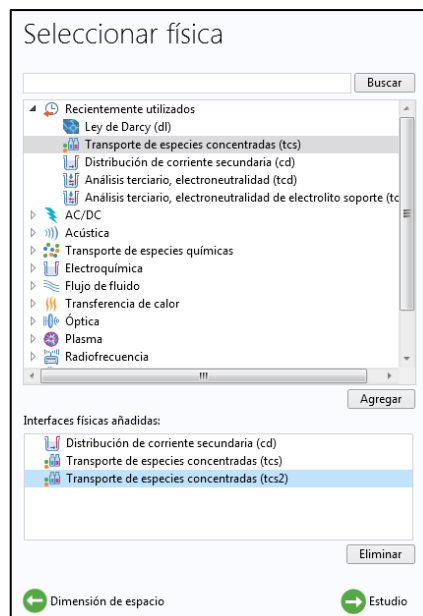


Figura 6-3 Selección de Física
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

3.2.2.1.4 Selección de estudio a aplicarse

Finalmente, el modelo se ejecuta en esta sección utilizando las mallas creadas previamente. En nuestro caso se usara el estudio temporal debido a que necesitamos identificar los posibles fenómenos de transporte, distribución secundaria, difusión entre otras, que se producen en un predeterminado tiempo. Este estudio puede usarse para sistemas que no tienen una solución de estado estable.

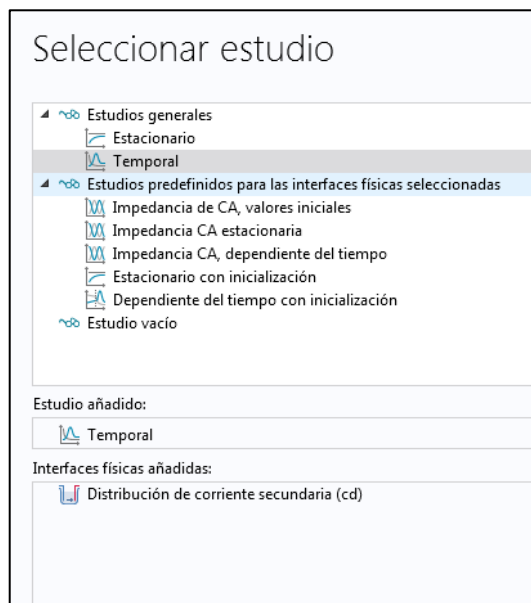


Figura 7-3 Selección de estudio

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Después de ejecutar las herramientas de estudio se crea una Toolbox con las siguientes características:

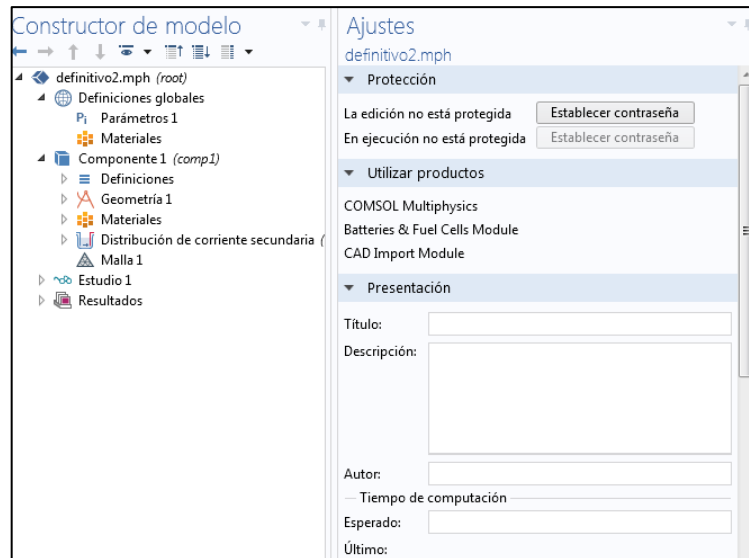


Figura 8-3 Constructor de modelo en COMSOL
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Luego en una parte posterior se definió los parámetros utilizados en la celda y por cuestiones de falta de potencia de equipo se realizó de forma particular, es decir de solo una física caso contrario en la simulación no se llevara a cabo.

3.2.2.1.5 Diseño de la Geometría

Esta sección es donde se construye la geometría del modelo, que es una colección de entidades geométricas limitadas. Las entidades geométricas se dimensionan y posicionan en función de parámetros definidos previamente y se conectan entre sí con varias operaciones para formar una geometría de modelo. Se pueden usar varias entidades geométricas en diferentes formas y fases; aquí, se prefieren los bloques sólidos como entidades geométricas para construir los modelos MFC deseados (ver Figura 9-3).

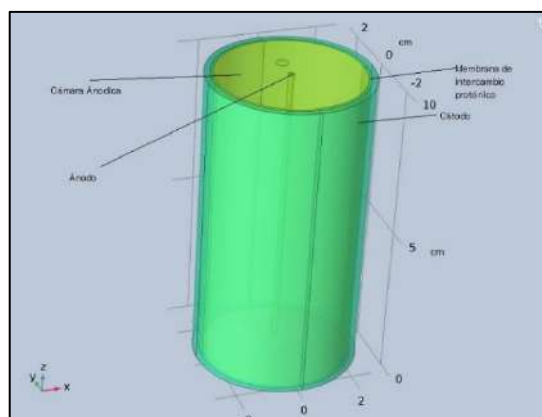


Figura 9-3 Geometría de la celda
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Los pasos que se llevaron a cabo se explica a continuación. Los ajustes de la geometría son los siguientes:

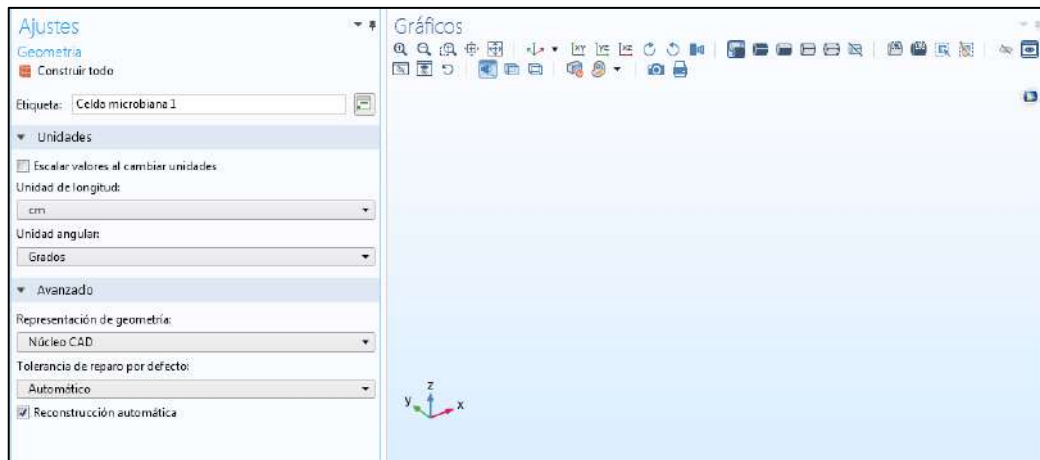


Figura 10-3 Ajustes de la geometría

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Luego de este paso se selecciona el cilindro en la pestaña de trabajo.



Figura 11-3 Pestaña de trabajo para geometría

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

A continuación se diseñó la celda con las siguientes características:

- **Cilindro 1**

Tiene las siguientes características:

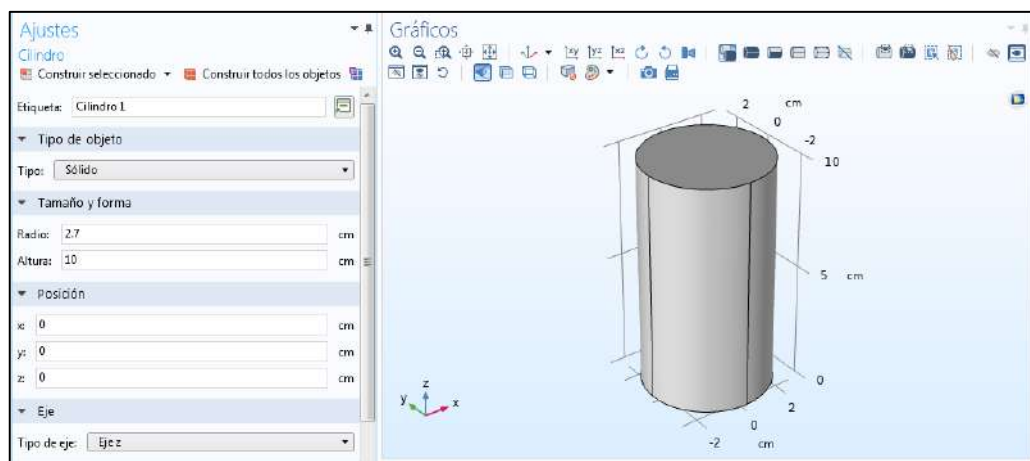


Figura 12-3 Dimensiones del cilindro 1

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Cilindro 2**

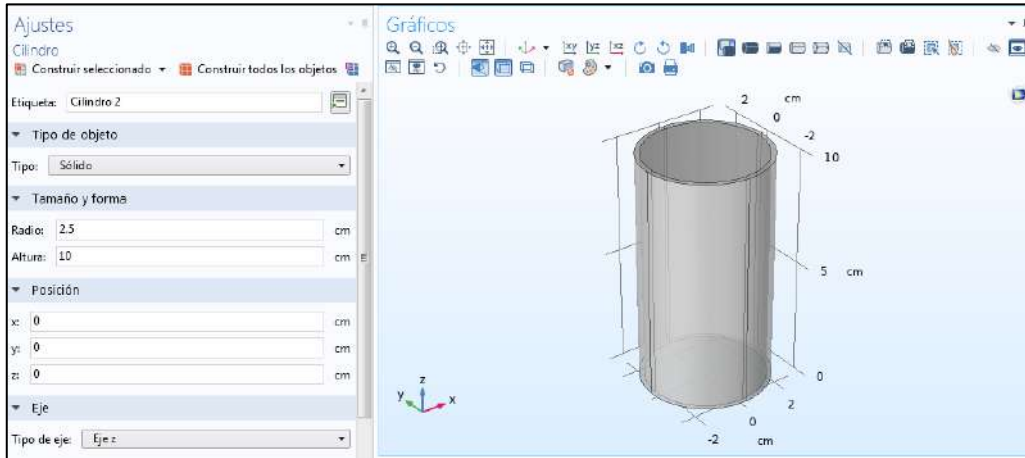


Figura 13-3 Dimensiones del cilindro 2

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Luego de haber creado los 2 cilindros se tiene que eliminar la parte interna para definir al cátodo razón por la cual se utiliza Diferencia para eliminar la parte excedente de la figura.

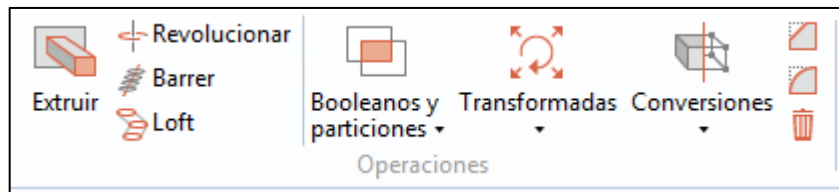


Figura 14-3 Uso de Diferencia

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Después del proceso anteriormente descrito queda:

- **Cátodo**

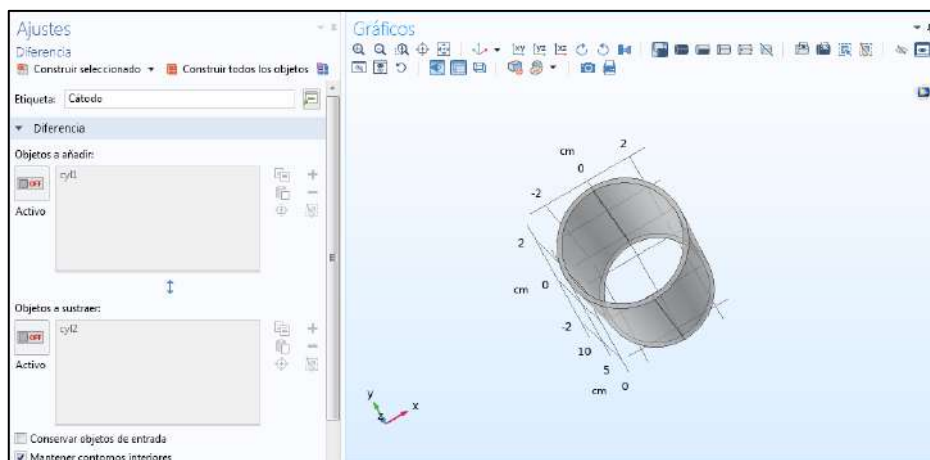


Figura 15-3 Dimensiones del cátodo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Realizado este proceso se procede al modelado de la cámara anódica, donde se encuentra el sustrato que se va a simular: glucosa y lixiviados (acetato). Lo cual se describe en la siguiente imagen.

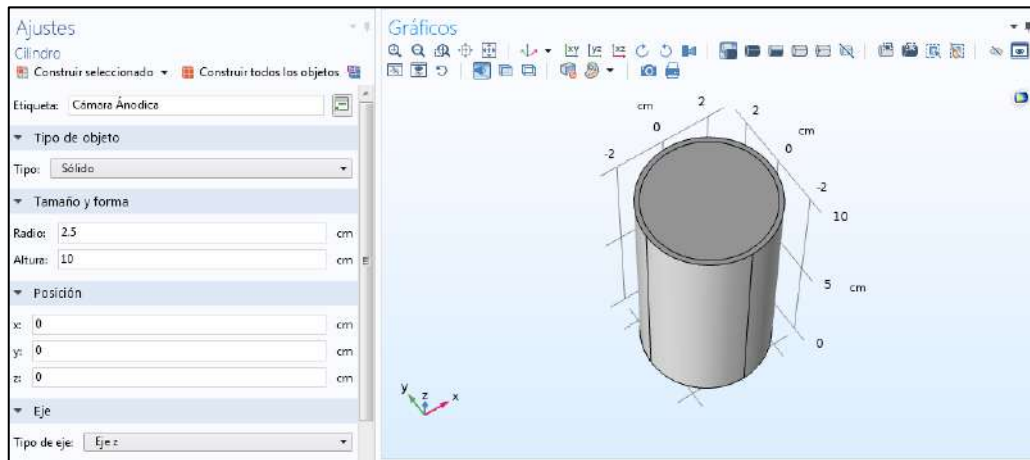


Figura 16-3 Dimensiones de la cámara anódica y el cátodo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Membrana de intercambio protónico**

Después del proceso anterior se procede al modelado de la membrana de intercambio protónico, que se describe en la figura 17-3.

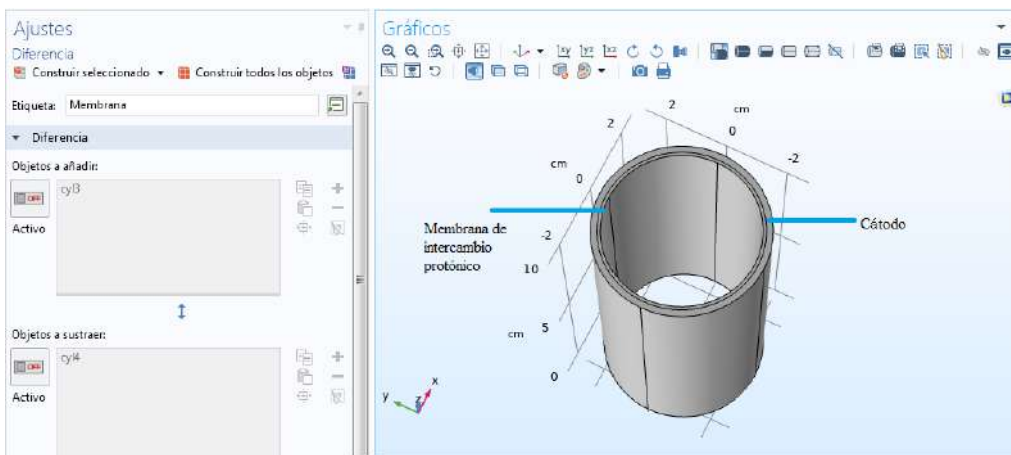


Figura 17-3 Membrana de intercambio protónico

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Cámara Anódica**

En la figura 18-3 se modela el sustrato que va a estar dentro de la cámara anódica.

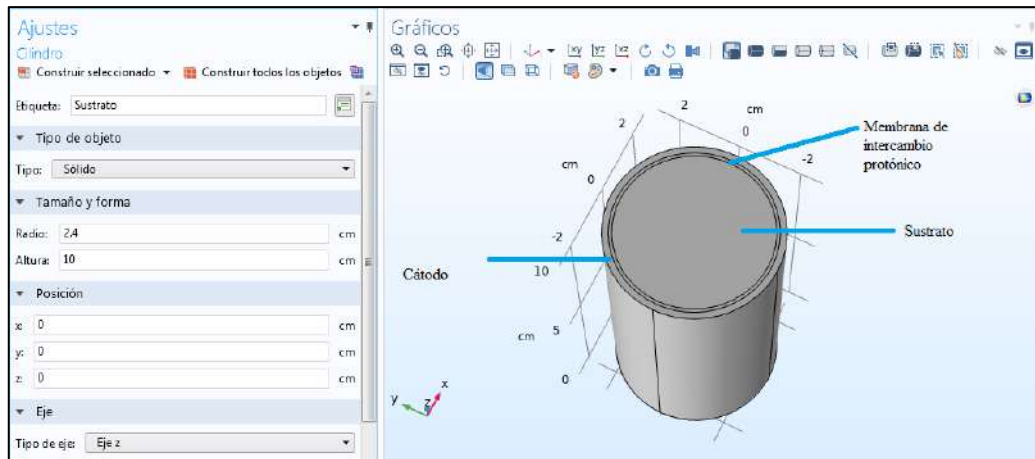


Figura 18-3 Sustrato
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Ánodo**

En la figura 19-3 se modela el ánodo a utilizarse, y la geometría a usarse es la cilíndrica alargada como se demuestra a continuación:

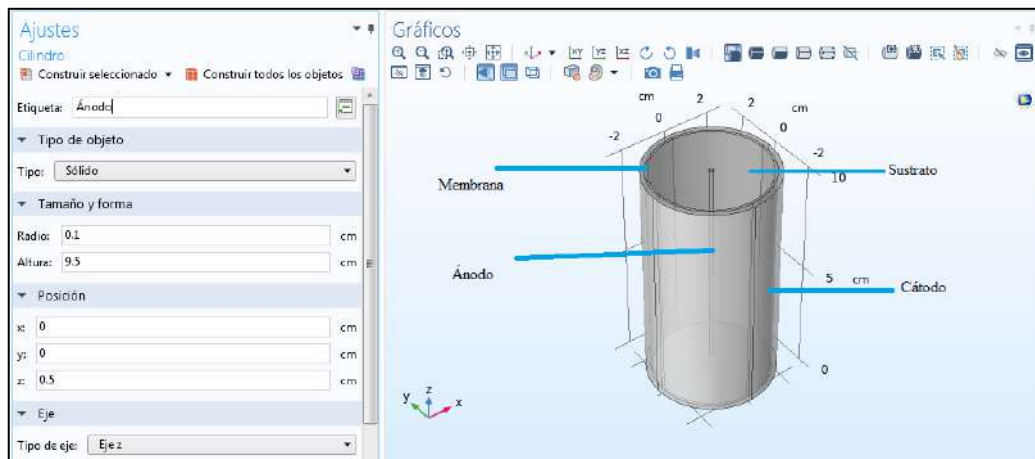


Figura 19-3 Ánodo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Para finalizar el modelado geométrico se tiene que unir todas las piezas con la opción Formar unión, creadas anteriormente para evitar que cuando se ejecute el software, considere a las otras geometría sean otro caso de estudio.

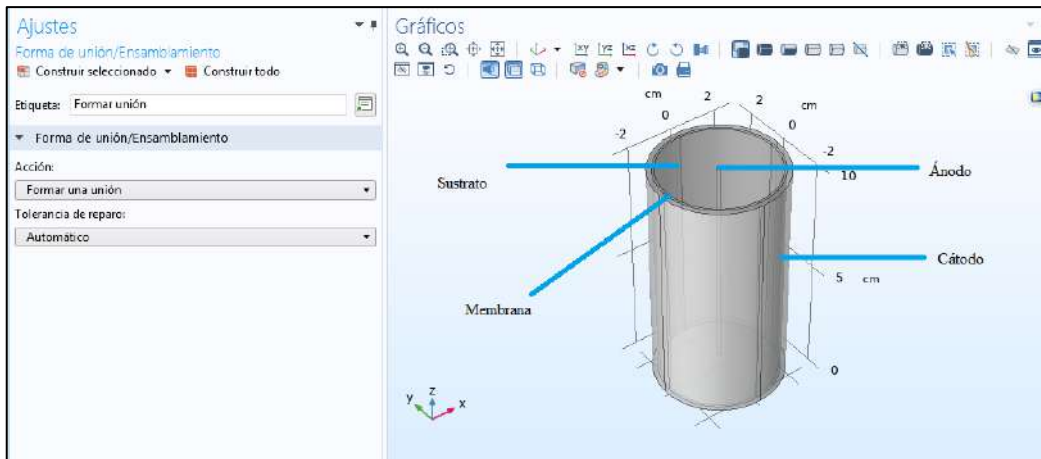


Figura 20-3 Unión de la geometría
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

A continuación del modelado geométrico es importante definir cada dominio, esto nos ayudara más adelante en la simulación, además de facilitar el reconocimiento de las distintos dominios dentro del modelado geométrico, para esto se emplea la herramienta Definiciones en la pestaña de trabajo de COMSOL y se selecciona la parte explícita para determinar cada dominio. También en esta pestaña se pueden establecer variables.



Figura 21-3 Definición del dominio
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

De la misma manera que en el diseño de la geometría se identificara de la siguiente manera:

- **Cátodo**

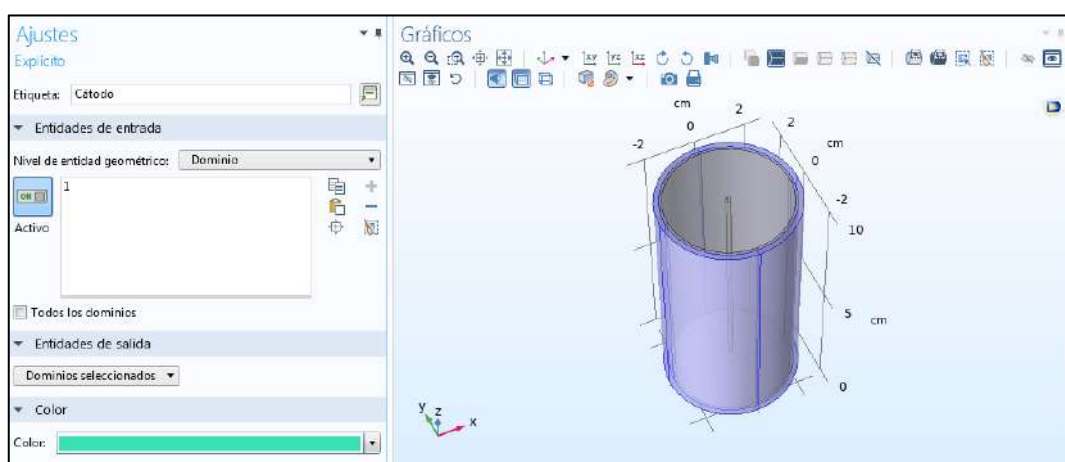


Figura 22-3 Cátodo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Ánodo**

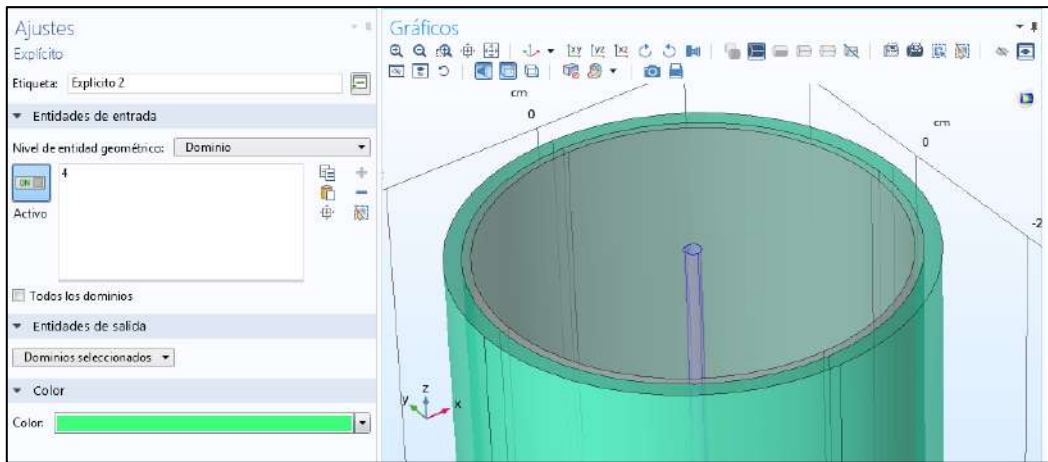


Figura 22-3 Definición del ánodo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Membrana de intercambio protónica**

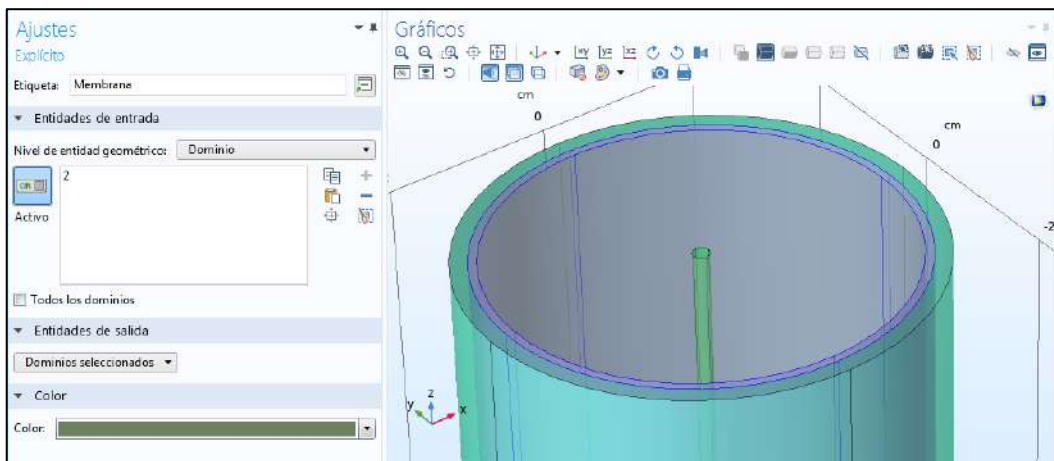


Figura 24-3 Definición de la membrana
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Sustrato**

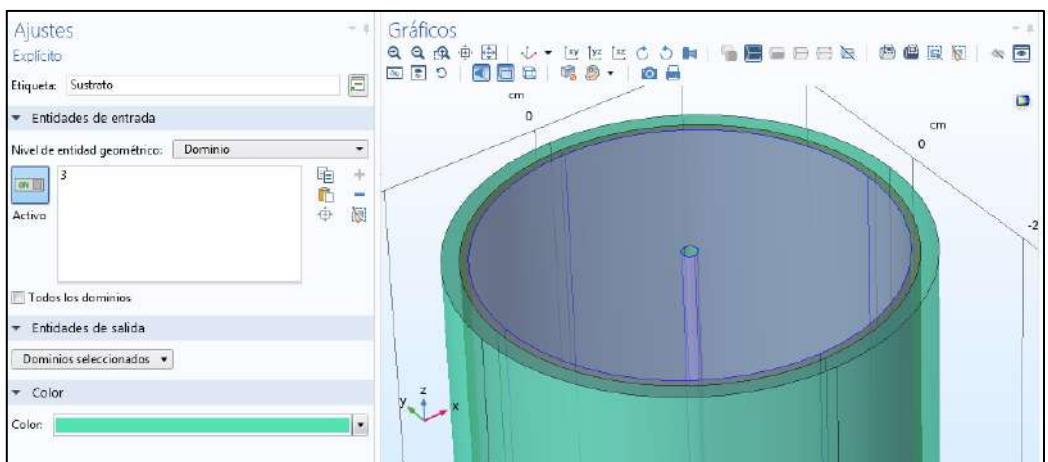


Figura 25-3 Definición del sustrato
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Realizados estos pasos se procede a la selección de material para definir posibles variables y/o parámetros, también se selecciona por dominios, caso contrario sale la siguiente aviso:

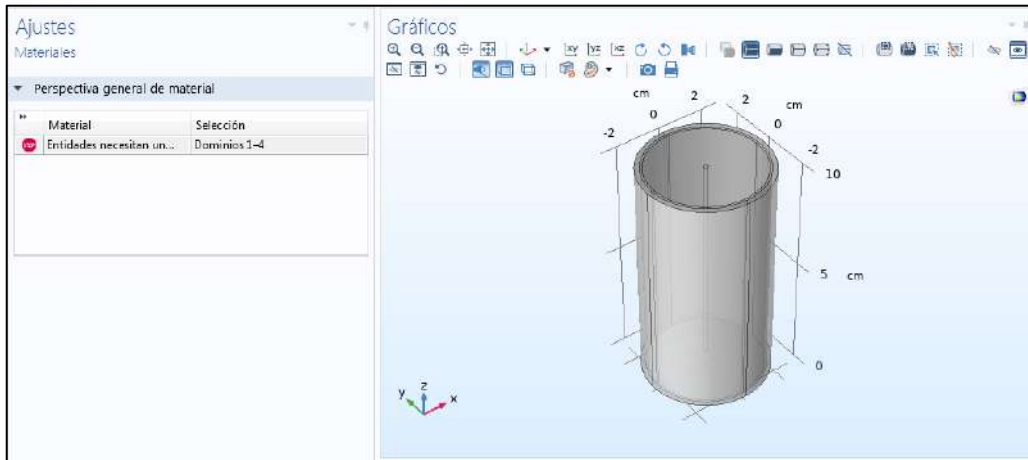


Figura 26-3 Selección de materiales

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Por lo cual es recomendable ir seleccionado el material de acuerdo al estudio a realizarse como por ejemplo si se va a simular una celda de combustible poner los materiales presentes en la sección de baterías y pilas de combustible. Dado que la librería de materiales es enorme y también de un mismo material puede haber similares pero con distintas propiedades físicas y químicas y esto puede afectar en el momento de la simulación.(Comsol 2014)

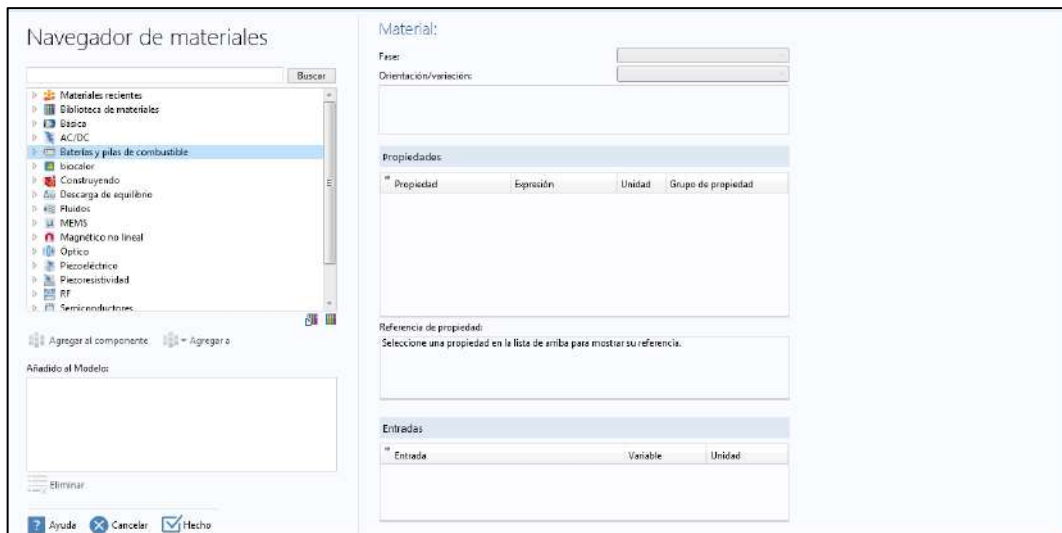


Figura 27-3 Interfaz del navegador de materiales en COMSOL

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Por lo cual se seleccionara el material de acuerdo a la configuración de la celda de combustible y será parecido al modelado geométrico:

- **Ánodo**

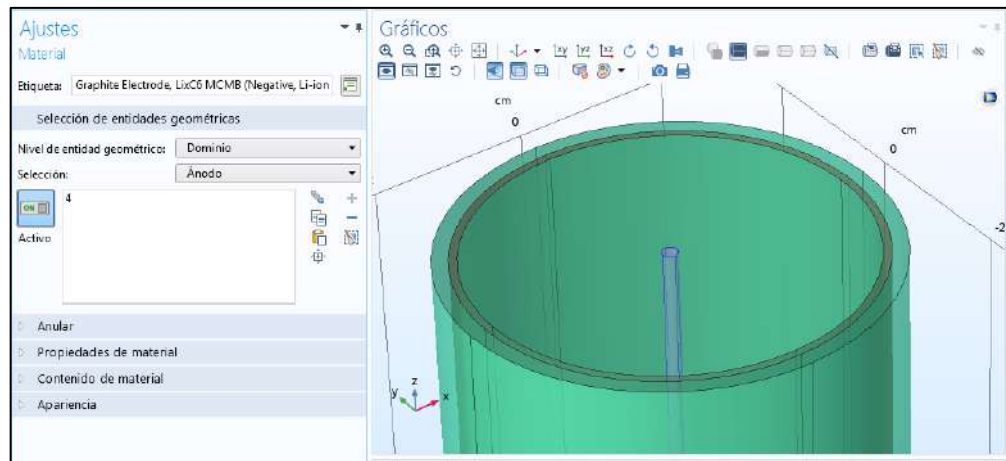


Figura 28-3 Material del ánodo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

También hay que definir variables que se encuentran presentes en el material para lo cual nos vamos a una retroalimentación bibliográfica para posibles parámetros experimentales de la simulación. Para las propiedades del material Electrodo de grafico para el ánodo con el sustrato glucosa se define en la siguiente tabla:

Tabla 7-3 Propiedad del material del ánodo-glucosa

Propiedad	Variable	Valor	Unidad	Grupo de propiedad
Conductividad de electrolito	sigma_11 ; sigma_22 = sigma_33, sigma_12 = 0	10	S/m	Conductividad de electrolito
Conductividad eléctrica	sigma_11 ; sigma_22 = sigma_33, sigma_12 = 0	100[S/m]	S/m	Basic
Coefficiente de difusión	D_11 ; D_22 = D_11, D_12 = 0	$1.4523e13 * \exp(68025.7 / (8.314 * (1 / (T_{ref} / 1[K]) - 1 / (T2 / 1[K]))) [m^2/s]$	m ² /s	Basic
Conductividad térmica	k_11 ; k_22 = k_11, k_12 = 0	1	W/(m·K)	Basic
Capacidad térmica a presión constante	Cp	881	J/(kg·K)	Basic
Densidad	rho	2270	kg/m ³	Basic
T_ref	T_ref	318[K]	K	Basic
T2	T2	min(393.15,max(T,223.15))	K	Basic

Continúa pág. siguiente

Potencial de equilibrio	Eeq	$E_{eq_int1(soc)} + dE_{eqdT_int1(soc)} * (T - 298[K])$	V	Potencial de equilibrio
Derivada de temperatura del potencial de equilibrio	dEeqdT	dEeqdT_int1(soc)	V/K	Potencial de equilibrio
Concentración de referencia	cEeqref	31507[mol/m ³]	mol/m ³	Potencial de equilibrio
soc	soc	c/cEeqref	1	Potencial de equilibrio
Estado máximo de carga del electrodo	socmax	0.98	1	Estado de carga operacional del electrodo
Estado mínimo de carga del electrodo	socmin	0	1	Estado de carga operacional del electrodo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Hay que tener en cuenta de que se va a realizar 2 simulaciones por lo cual también cambia algunas variables de los materiales, en este caso nos vamos a basar en el sustrato acetato lo cual tendrá las siguientes características:

Tabla 8-3 Propiedad del material del ánodo-acetato

Propiedad	Variable	Valor	Unidad	Grupo de propiedad
Conductividad de electrolito	sigma_110 ; sigma_111 = sigma_110, sigma_112 = 0	100	S/m	Conductividad de electrolito
Conductividad eléctrica	sigma_110 ; sigma_111 = sigma_110, sigma_112 = 0	100[S/m]	S/m	Basic
Coefficiente de difusión	D_110 ; D_111 = D_110, D_112 = 0	$1.4523e13 * \exp(68025.7/8.314 * (1/(T_ref/1[K]) - 1/(T/1[K]))) [m^2/s]$	m ² /s	Basic
Conductividad térmica	k_110 ; k_111 = k_110, k_112 = 0	1	W/(m·K)	Basic
Capacidad térmica a presión constante	Cp	881	J/(kg·K)	Basic
Densidad	rho	2270	kg/m ³	Basic

Continúa pág. siguiente

T_ref	T_ref	318[K]	K	Basic
T2	T2	$\min(393.15, \max(T, 223.15))$	K	Basic
Potencial de equilibrio	Eeq	$E_{eq_int1}(soc) + dE_{eqdT_int1}(soc) * (T - 298[K])$	V	Potencial de equilibrio
Derivada de temperatura del potencial de equilibrio	dEeqdT	$dE_{eqdT_int1}(soc)$	V/K	Potencial de equilibrio
Concentración de referencia	cEeqref	31507[mol/m ³]	mol/m ³	Potencial de equilibrio
soc	soc	$c/cEeqref$	1	Potencial de equilibrio
Estado máximo de carga del electrodo	socmax	0.98	1	Estado de carga operacional del electrodo
Estado mínimo de carga del electrodo	socmin	0	1	Estado de carga operacional del electrodo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Todos los datos que se presentan en las propiedades del material se encuentran en las librerías de COMSOL y son propios del software en el momento de la simulación.

- **Cátodo**

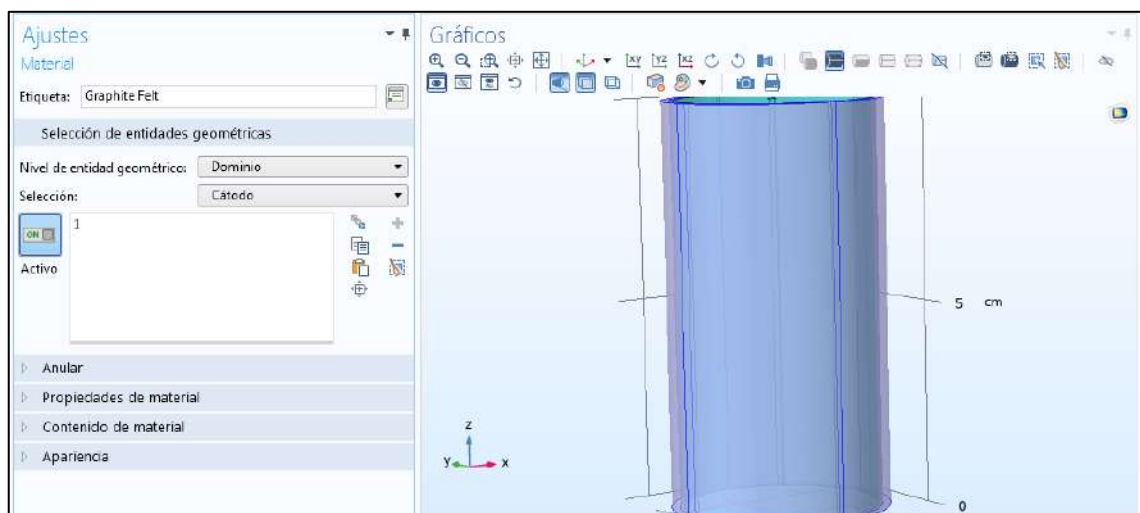


Figura 29-3 Material del cátodo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Para las propiedades del material Filtro de carbono para el cátodo se define en la siguiente tabla:

Tabla 9-3 Propiedad del material del cátodo

Propiedad	Variable	Valor	Unidad	Grupo de propiedad
Conductividad de electrolito	σ_{iso} ; $\sigma_{alii} = \sigma_{iso}$, $\sigma_{alij} = 0$	1	S/m	Conductividad de electrolito
Conductividad eléctrica	σ_{iso} ; $\sigma_{aaii} = \sigma_{iso}$, $\sigma_{aij} = 0$	100[S/m]	S/m	Basic
Coefficiente de difusión	D_{iso} ; $D_{ii} = D_{iso}$, $D_{ij} = 0$	$1.4523e-13 \cdot \exp(68025.7/8.314 \cdot (1/(T_{ref}/1[K]) - 1/(T2/1[K]))) [m^2/s]$	m ² /s	Basic
Conductividad térmica	k_{iso} ; $k_{ii} = k_{iso}$, $k_{ij} = 0$	1	W/(m·K)	Basic
Capacidad térmica a presión constante	Cp	881	J/(kg·K)	Basic
Densidad	rho	2270	kg/m ³	Basic
T_ref	T_ref	318[K]	K	Basic
T2	T2	min(393.15, max(T,223.15))	K	Basic
Potencial de equilibrio	Eeq	$E_{eq_int1}(soc) + dE_{eqdT_int1}(soc) \cdot (T - 298[K])$	V	Potencial de equilibrio
Derivada de temperatura del potencial de equilibrio	dEeqdT	dEeqdT_int1(soc)	V/K	Potencial de equilibrio
Concentración de referencia	cEeqref	31507[mol/m ³]	mol/m ³	Potencial de equilibrio
soc	soc	c/cEeqref	1	Potencial de equilibrio
Estado máximo de carga del electrodo	socmax	0.98	1	Estado de carga operacional del electrodo
Estado mínimo de carga del electrodo	socmin	0	1	Estado de carga operacional del electrodo

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Membrana**

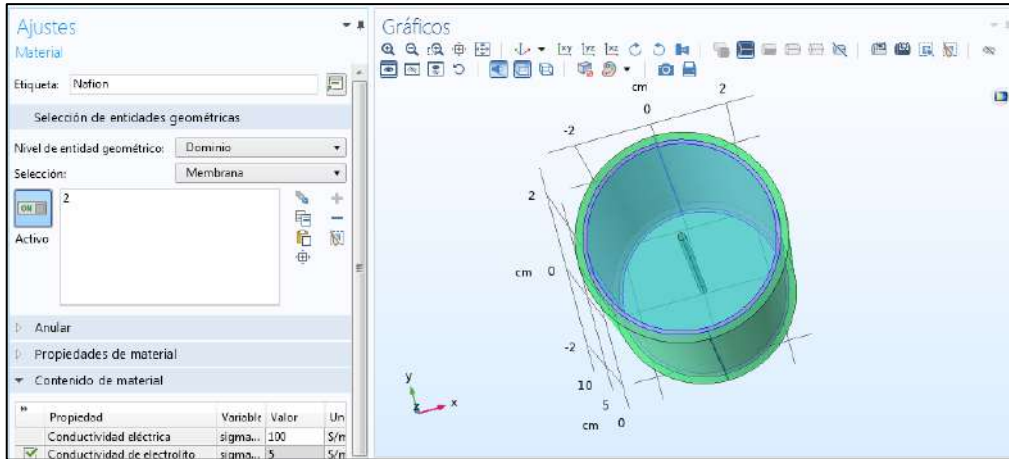


Figura 30-3 Material de la membrana

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Para las propiedades del material Nafion para el cátodo se define en la siguiente tabla:

Tabla 10-3 Propiedades del material de la membrana

Propiedad	Variable	Valor	Unidad	Grupo de propiedad
Conductividad eléctrica	σ_{iso} ; $\sigma_{iaii} = \sigma_{iso}$, $\sigma_{iaij} = 0$	0.2	S/m	Básico
Conductividad de electrolito	σ_{aliso} ; $\sigma_{alii} = \sigma_{aliso}$, $\sigma_{alij} = 0$	5	S/m	Conductividad de electrolito

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Sustrato**

Para las características del material del sustrato, se toma en cuenta el uso de 2 tipos de sustratos que son la glucosa y el lixiviado (acetato), esto se demuestra en la siguiente gráfica:

Glucosa

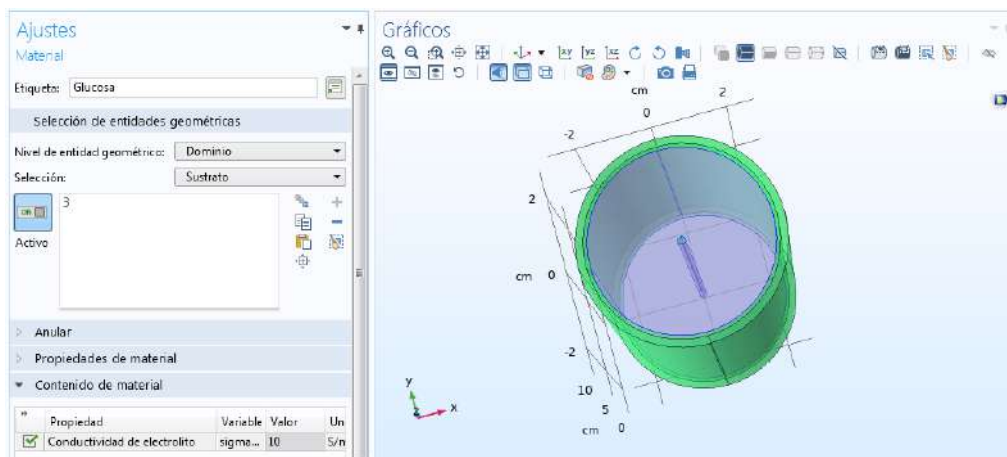


Figura 31-3 Material del sustrato glucosa

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Para las propiedades del material glucosa para el cátodo se define en la siguiente tabla:

Tabla 11-3 Propiedades del material del sustrato glucosa

Propiedad	Variable	Valor	Unidad	Grupo de propiedad
Conductividad de electrolito	σ_{iso} ; $\sigma_{alij} = \sigma_{iso}$, $\sigma_{alij} = 0$	10	S/m	Conductividad de electrolito

Realizado por: Añilema, Luis. 2019}

Acetato

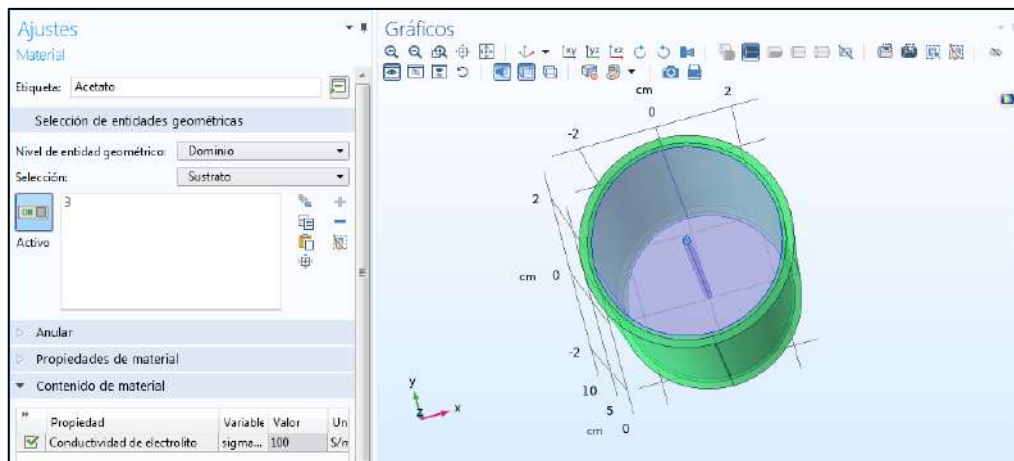


Figura 32-3 Material de sustrato acetato

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Para las propiedades del material acetato para el cátodo se define en la siguiente tabla:

Tabla 12-3 Propiedades del material del sustrato acetato

Propiedad	Variable	Valor	Unidad	Grupo de propiedad
Conductividad de electrolito	σ_{iso} ; $\sigma_{alij} = \sigma_{iso}$, $\sigma_{alij} = 0$	100	S/m	Conductividad de electrolito

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

3.2.3 Parámetros de la MFC

Para realizar este paso, lo primero que se realizó fue una retroalimentación con referencia a la revisión bibliográfica, teniendo en cuenta solo estudios de simulación y modelado de celdas microbianas (Kashyap et al. 2014; Jung y Regan 2007; Watanabe 2008; Xia et al. 2018a; Najafpour et al. 2009; Gopalakrishnan, van Leeuwen y Brown 2012; Zhou et al. 2011; Scott et al. 2007; Park et al. 2014; Rahimnejad et al. 2015; Wei, Liang y Huang 2011; Logan et al. 2006; Schröder 2007; Logan, Liu y Cheng 2005; Calder 2007; Singh et al. 2010; Liu et al. 2009; Engineering y Published 2012; Yao et al. 2016) se tuvo los siguientes resultados:

- Para la celda con el sustrato acetato:

Los siguientes datos fueron recopilados de diferentes autores antes mencionados:

Tabla 13-3 Parámetros de la celda con sustrato acetato

Nombre	Expresión	Valor	Descripción
i0	1e-3[A/m ²]	0.001 A/m ²	Intercambio de la densidad de corriente
S	1e9[1/m]	1E9 1/m	Área específica
T	298[K]	298 K	Temperatura
sigma_s	1e2[S/m]	100 S/m	Conductividad efectiva fase sólida
e_por	0.6	0.6	Porosidad
c_o2_ref	2.54[mol/m ³]	2.54 mol/m ³	Concentración referencial de oxígeno
p_atm	1[atm]	1.0133E5 Pa	Presión
perm	1e-13[m ²]	1E-13 m ²	Permeabilidad
mu	3e-5[Pa*s]	3E-5 Pa·s	Viscosidad
k_d	3.14e-8[Pa*m ² /s]	3.14E-8 W/m	Empirical MS diffusivity expression prefactor
v_acet	14.6e-6	1.46E-5	Diffusion volume, acetato (Fuller, Schettler, Giddings relation)
v_h2o	12.7e-6	1.27E-5	Diffusion volume, agua (Fuller, Schettler, Giddings relation)
v_diox	18.9e-6	1.89E-5	Diffusion volume, dióxido (Fuller, Schettler, Giddings relation)
v_h	3.1e-1	0.31	Diffusion volume, hidróxido (Fuller, Schettler, Giddings relation)
M_acet	60[g/mol]	0.06 kg/mol	Masa molar acetato
M_diox	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Masa molar dióxido
M_h2o	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Masa molar agua

Continúa pág. siguiente

Continuación

M _h	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Masa molar Hidrogeno
w _{acet_ref}	0.2763	0.2763	Fracción de entrada del acetato
w _{h2o_ref}	0.3456	0.3456	Fracción de entrada del agua
w _h	0.23	0.23	Fracción de entrada del hidrogeno
D _{c2h2o}	$k_d \cdot (T[1/K])^{1.75} / (p_{atm} \cdot (v_{acet}^{1/3} + v_{diox}^{1/3})^2) \cdot (1[\text{kg/mol}]/M_{acet} + 1[\text{kg/mol}]/M_{diox})^{0.5}$	1.5934E-5 m ² /s	Maxwell-Stefan diffusivity
D _{c2h2o_eff}	D _{c2h2o} *(e _{por} ^{1.5})	7.4057E-6 m ² /s	Effective MS diffusivity
D _{c2co2}	$k_d \cdot (T[1/K])^{1.75} / (p_{atm} \cdot (v_{acet}^{1/3} + v_{h2o}^{1/3})^2) \cdot (1[\text{kg/mol}]/M_{acet} + 1[\text{kg/mol}]/M_{h2o})^{0.5}$	2.4665E-5 m ² /s	Maxwell-Stefan diffusivity
D _{c2co2_eff}	D _{c2co2} *(e _{por} ^{1.5})	1.1463E-5 m ² /s	Effective MS diffusivity
D _{c2h}	$k_d \cdot (T[1/K])^{1.75} / (p_{atm} \cdot (v_{h2o}^{1/3} + v_{diox}^{1/3})^2) \cdot (1[\text{kg/mol}]/M_{h2o} + 1[\text{kg/mol}]/M_{diox})^{0.5}$	2.3471E-5 m ² /s	Maxwell-Stefan diffusivity
D _{c2h_eff}	D _{c2h} *(e _{por} ^{1.5})	1.0908E-5 m ² /s	Effective MS diffusivity
E _{pol}	1.23[V]	1.23 V	Polarización de cátodos

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- Para la celda con el sustrato glucosa:

Tabla 14-3 Parámetros de la celda con el sustrato glucosa

Nombre	Expresión	Valor	Descripción
i0	1e-3[A/m ²]	0.001 A/m ²	Intercambiar densidad de corriente
S	1e9[1/m]	1E9 1/m	Área específica
T	298[K]	298 K	Temperatura
sigma_s	1e2[S/m]	100 S/m	Conductividad efectiva fase sólida
e_por	0.6	0.6	Porosidad
c_o2_ref	2.54[mol/m ³]	2.54 mol/m ³	Concentración referencial de oxígeno
p_atm	1[atm]	1.0133E5 Pa	Presión
perm	1e-13[m ²]	1E-13 m ²	Permeabilidad
mu	3e-5[Pa*s]	3E-5 Pa·s	Viscosidad
k_d	3.14e-8[Pa*m ² /s]	3.14E-8 W/m	Empirical MS diffusivity expression prefactor
v_acet	11.6e-6	1.16E-5	Diffusion volume, acetato (Fuller, Schettler, Giddings relation)
v_h2o	12.7e-6	1.27E-5	Diffusion volume, agua (Fuller, Schettler, Giddings relation)
v_diox	18.9e-6	1.89E-5	Diffusion volume, dióxido (Fuller, Schettler, Giddings relation)
v_h	3.1e-1	0.31	Diffusion volume, hidróxido (Fuller, Schettler, Giddings relation)
M_gluc	180[g/mol]	0.18 kg/mol	Masa molar acetato
M_diox	44[g/mol]	0.044 kg/mol	Masa molar dióxido

Continúa pág. siguiente

Continuación

M_h2o	18[g/mol]	0.018 kg/mol	Masa molar agua
M_h	2[g/mol]	0.002 kg/mol	Masa molar Hidrogeno
w_gluc_ref	0.2763	0.2763	Fracción de entrada de la glucosa
w_h2o_ref	0.3456	0.3456	Fracción de entrada del agua
w_h	0.23	0.23	Fracción de entrada del hidrogeno
D_c2h2o	$k_d*(T[1/K])^{1.75}/(p_{atm}*(v_{gluc}^{1/3} + v_{diox}^{1/3})^2) * (1[kg/mol]/M_{gluc} + 1[kg/mol]/M_{diox})^{0.5}$	1.5934E-5 m ² /s	Maxwell-Stefan diffusivity
D_c2h2o_eff	$D_{c2h2o}*(e_{por}^{1.5})$	7.4057E-6 m ² /s	Effective MS diffusivity
D_c2co2	$k_d*(T[1/K])^{1.75}/(p_{atm}*(v_{gluc}^{1/3} + v_{h2o}^{1/3})^2) * (1[kg/mol]/M_{gluc} + 1[kg/mol]/M_{h2o})^{0.5}$	2.4665E-5 m ² /s	Maxwell-Stefan diffusivity
D_c2h	$k_d*(T[1/K])^{1.75}/(p_{atm}*(v_{h2o}^{1/3} + v_{diox}^{1/3})^2) * (1[kg/mol]/M_{h2o} + 1[kg/mol]/M_{diox})^{0.5}$	2.3471E-5 m ² /s	Maxwell-Stefan diffusivity
D_c2h_eff	$D_{c2h}*(e_{por}^{1.5})$	1.0908E-5 m ² /s	Effective MS diffusivity
E_pol	1.23[V]	1.23 V	Polarización de cátodos

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

3.2.4 Simulación

Esta parte se dividirá en 2 partes las cuales son la simulación en COMSOL y la simulación en MATLAB, para la simulación en COMSOL ya se han definido la geometría, los materiales, la física, el estudio y los parámetros, por lo cual en esta sección solo se explicara la manera de la simulación de la MFC.

3.2.4.1 Simulación en COMSOL Multiphysics

Esta parte se realizara por pasos, debido al hardware donde se realizó es antigua y tiene las siguientes especificaciones: Intel TMi5-2450M, con una RAM de 8 Gb y 4 núcleos; pero para una simulación optima es necesaria un equipo con las siguientes características: al menos 16 Gb de RAM, 10 Gb de espacio en la memoria, un procesador i7 7820X, 16 nucleos y 3,6 GHz de Base Clock.

De esta manera se inicia la simulación:

- **DISTRIBUCIÓN CORRIENTE SECUNDARIA (CD)**

Ahora comience a definir la física para el modelo de distribución actual. Agregar un electrodo poroso y especificar los parámetros de reacción del electrodo, luego agregue nodos límite, potenciales tanto para el electrolito como para la fase del electrodo. Tenga en cuenta que un nodo Electrolito ya se ha agregado automáticamente de forma predeterminada.

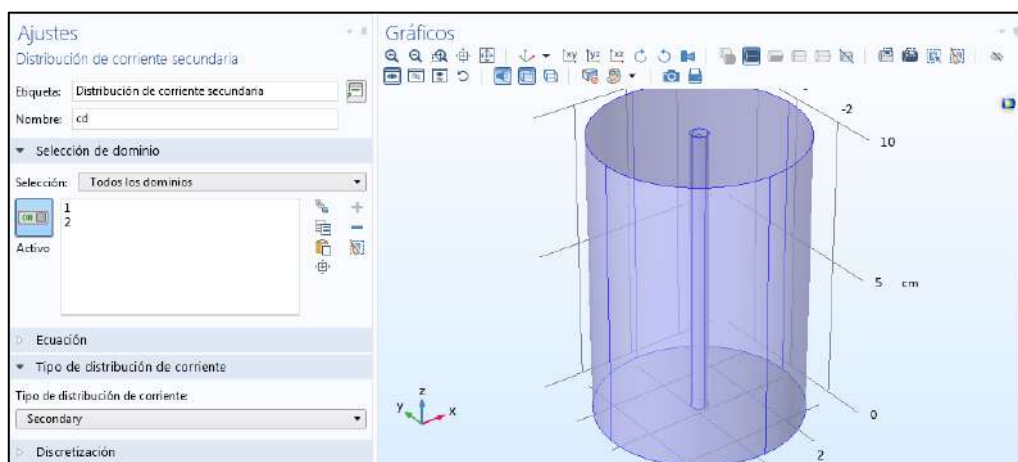


Figura 33-3 Distribución de corriente secundaria

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Electrolito**

En esta parte se define los sustratos que se van a utilizar en la simulación:

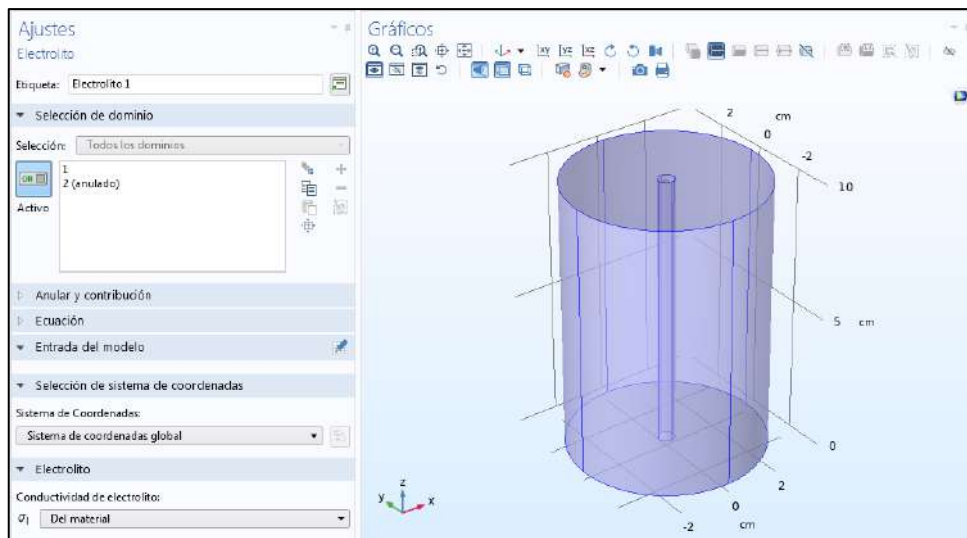


Figura 34-3 Electrolito

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Aislamiento**

Se define los dominios donde va a existir el aislamiento en la MFC.

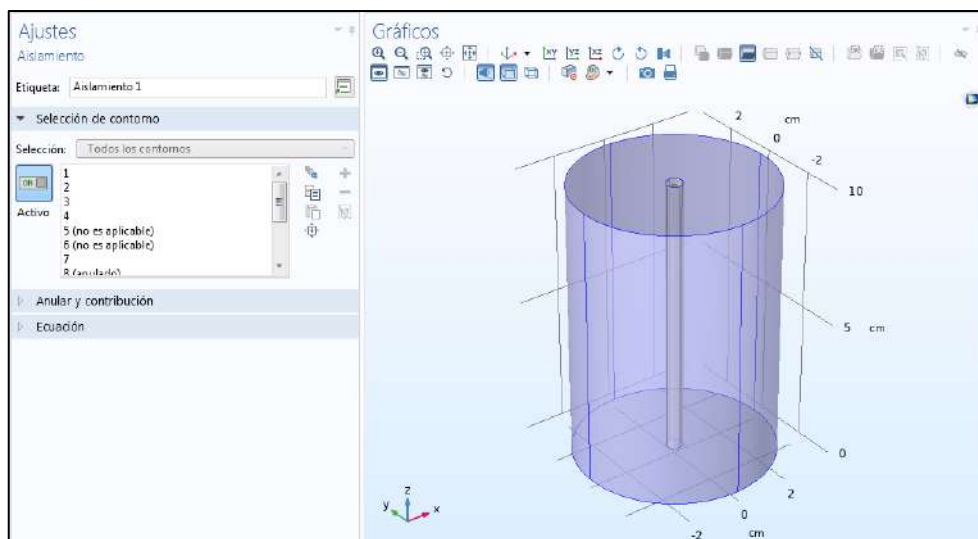


Figura 35-3 Aislamiento

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Valores iniciales**

En esta sección definimos los parámetros posibles de la MFC, tales como potencial del electrolito y potencial eléctrico; también se define donde se encuentra estos valores

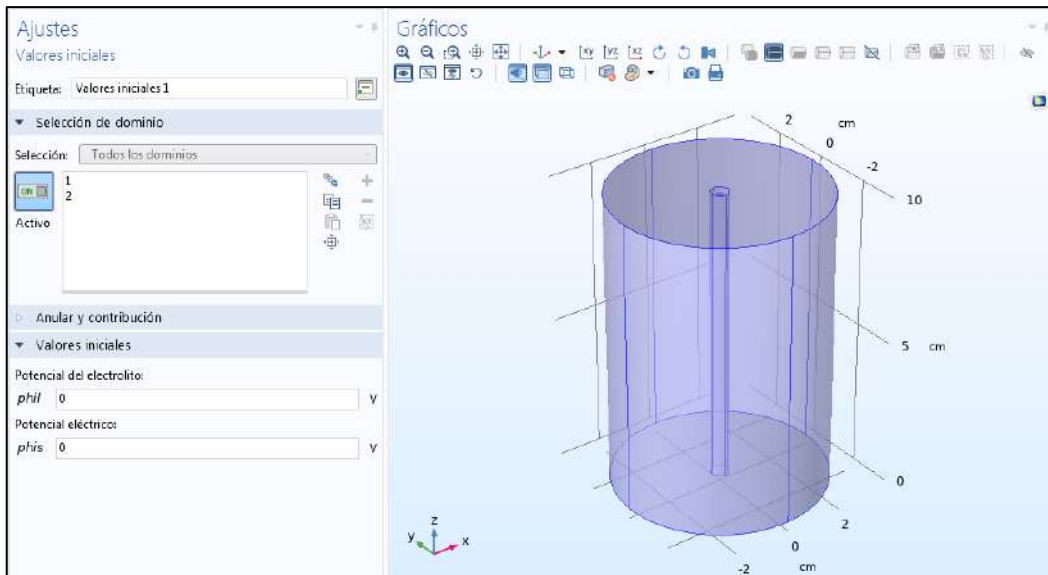


Figura 36-3 Valores iniciales
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Electrodo poroso**

Se define los parámetros de temperatura, conducción de corriente del electrolito y la conducción de la corriente del electrodo.

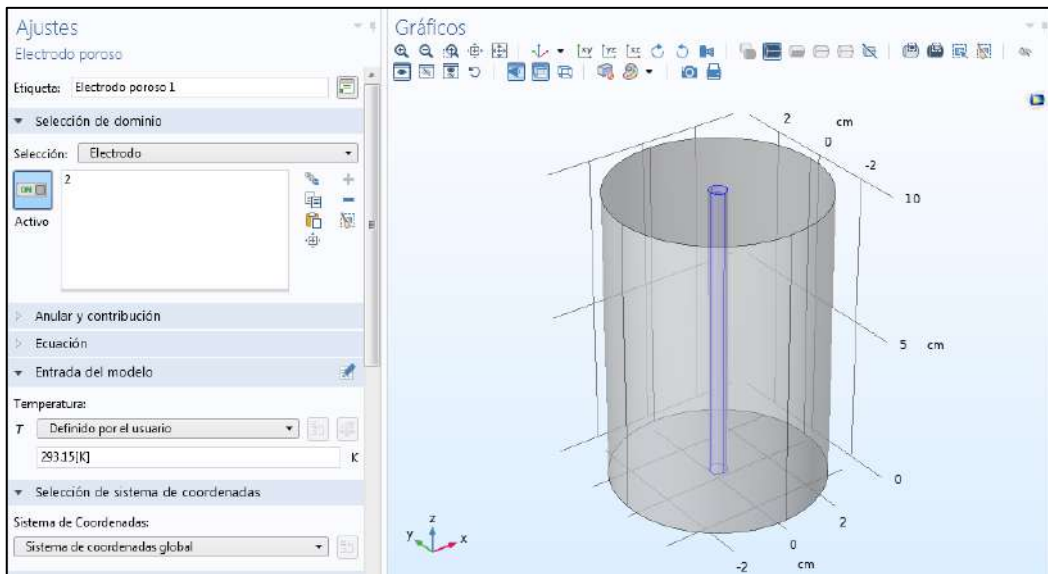


Figura 37-3 Electrodo poroso
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Reacción en electrodo poroso**

Se define la reacción que se va a llevar a cabo en el ánodo.

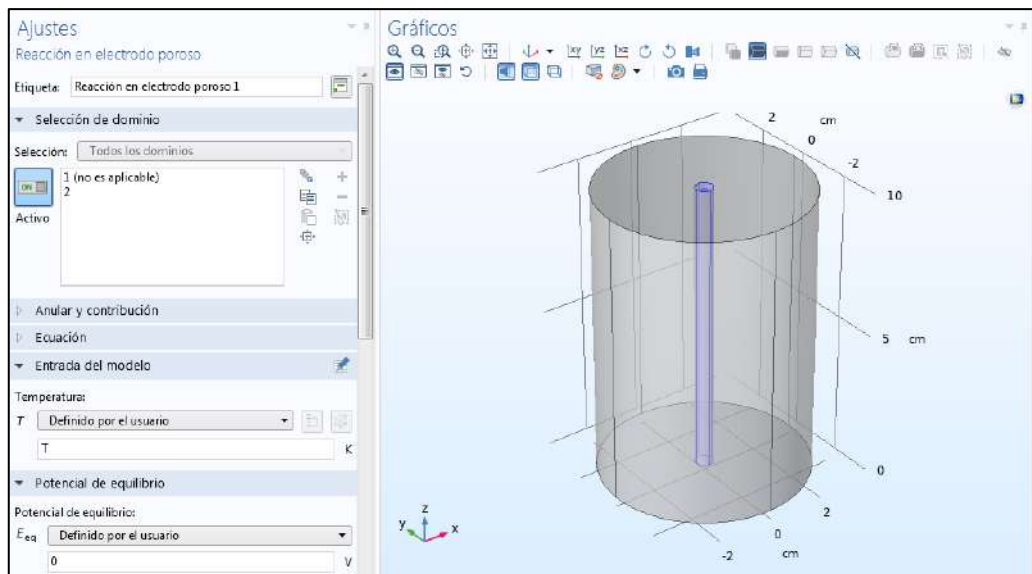


Figura 38-3 Reacción en electrodo poroso
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Potencial del electrolito**

En esta parte se define el potencial del electrolito en los contornos de la celda.

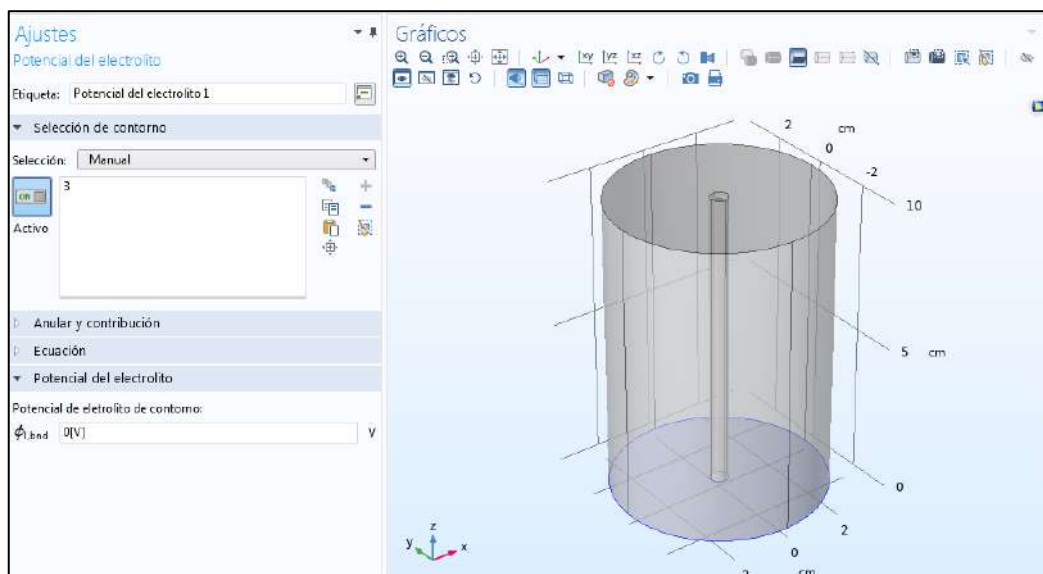


Figura 39-3 Potencial del electrolito
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Potencial eléctrico**

Se define el potencial del electrodo que se encuentre en la MFC.

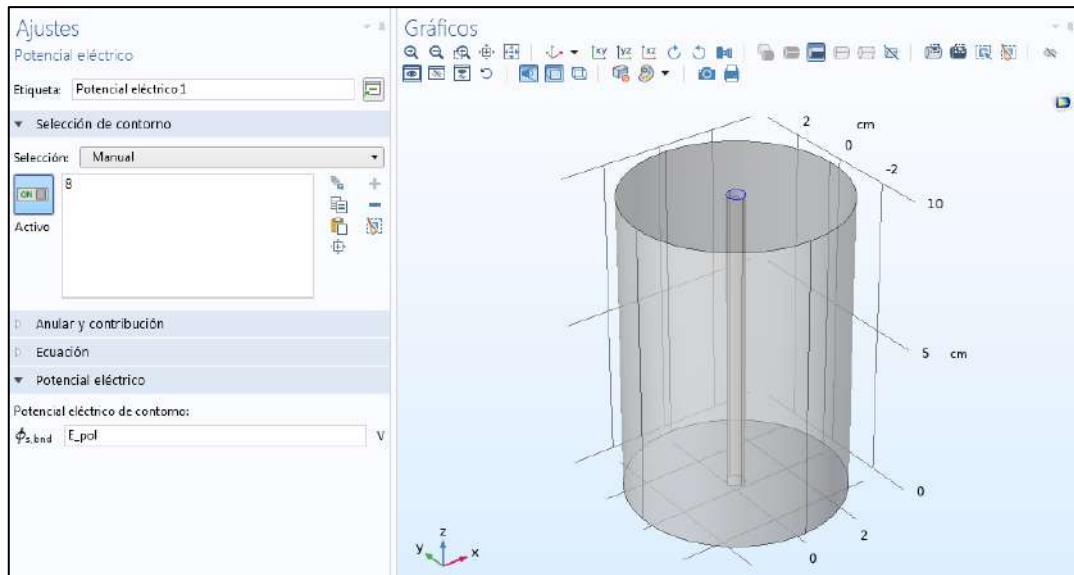


Figura 40-3 Potencial eléctrico
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Mallado**

Esta sección permite la discretización de la geometría del modelo en pequeñas unidades de formas simples, denominadas elementos de malla. La Tetraédrica libre se elige como técnica de malla que genera una malla no estructurada con elementos tetraédricos para modelos 3D. Se introducen el tamaño y la secuencia de los elementos de malla en nuestro caso de estudio de emplea una malla fina para el estudio más exhaustivo del fenómeno.

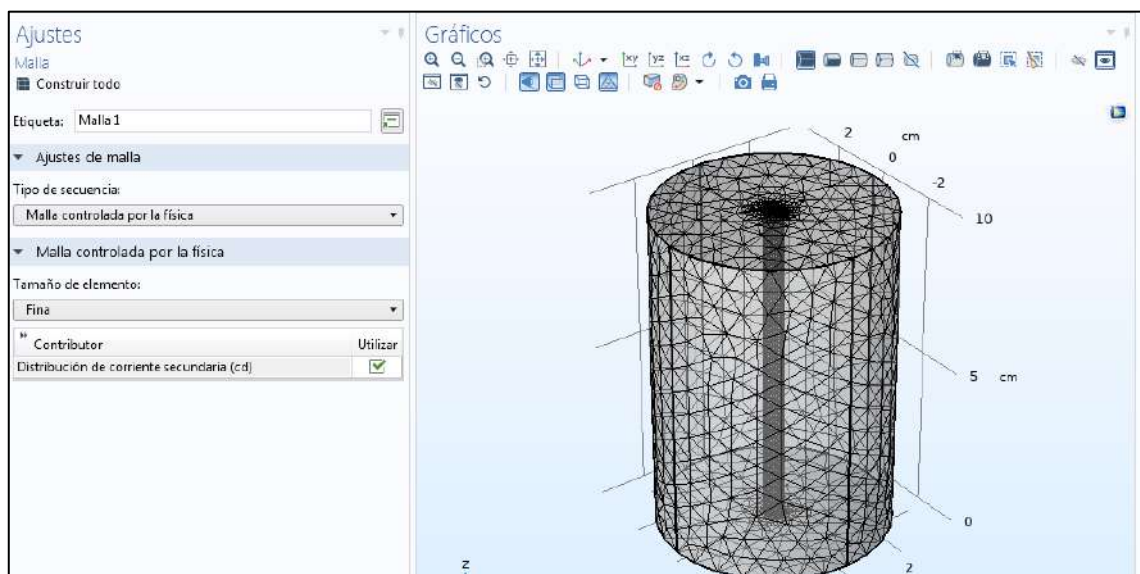


Figura 41-3 Malla
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **TRANSPORTE DE ESPECIES CONCENTRADAS**

La interfaz de Transporte de especies concentradas se utiliza para estudiar mezclas gaseosas y líquidas donde las concentraciones de especies son del mismo orden de magnitud y ninguna de las especies se puede identificar como solvente. En este caso, las propiedades de la mezcla dependen de la composición y debe considerarse la interacción molecular e iónica entre todas las especies. La interfaz física incluye modelos para difusión multicomponente, donde la fuerza impulsora difusiva de cada especie depende de la composición de la mezcla, la temperatura y la presión. La interfaz de física resuelve las fracciones de masa de todas las especies participantes. Se puede incluir el transporte por convección, difusión y migración en un campo eléctrico.

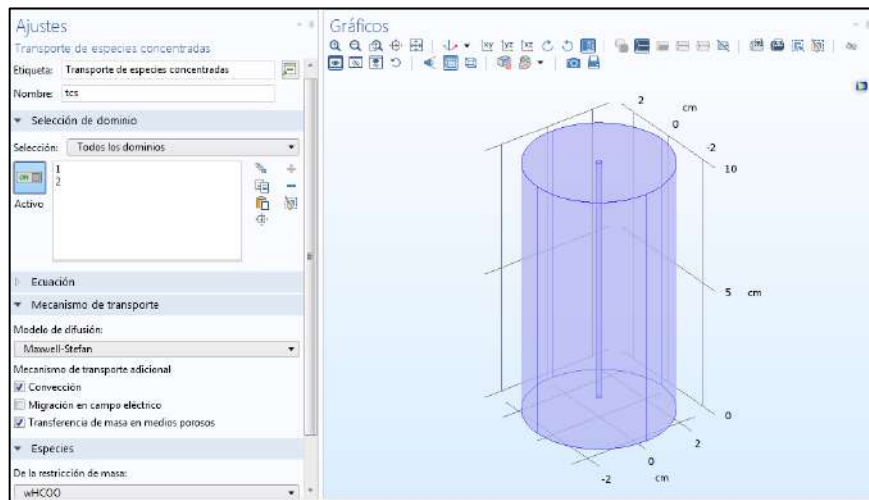


Figura 42-3 Transporte de especies concentradas
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Propiedades de transporte**

En esta sección se definirá variables como presión, temperatura, la masa molar, entre otras.

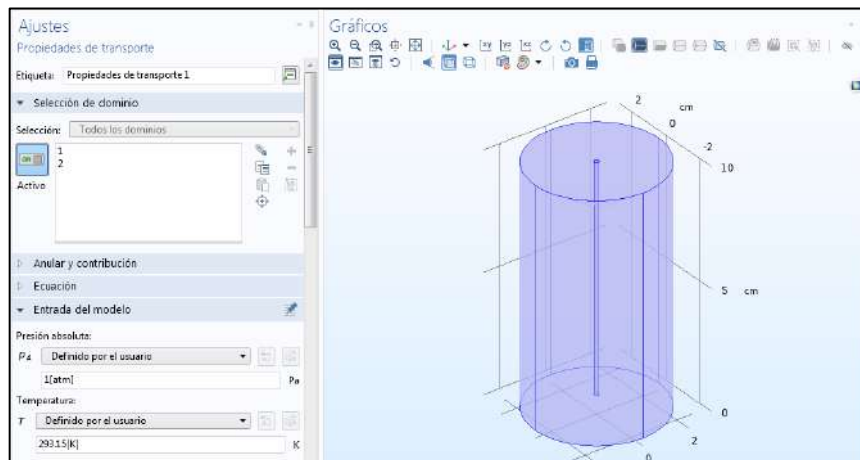


Figura 43-3 Propiedades de transporte
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Valores iniciales**

Se define la especificación de la mezcla que ingresa dentro del dominio.

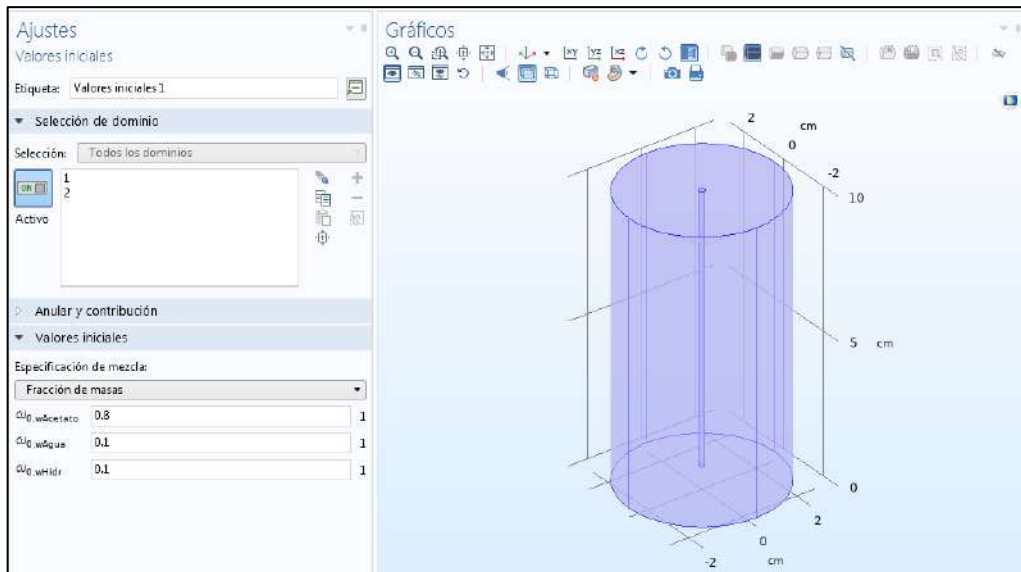


Figura 44-3 Valores iniciales
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Sin Flujo**

En esta sección determinamos si existen flujos dentro de los contornos de la geometría.

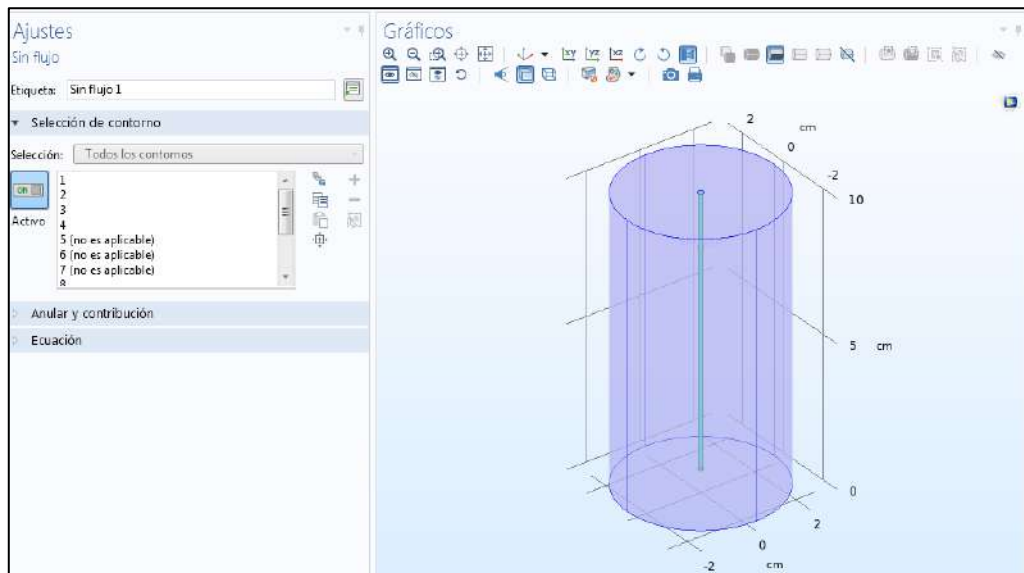


Figura 45-3 Sin Flujo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Acoplamiento de electrodo poroso**

Se define que dentro de la geometría existe un electrodo, por lo cual es necesario señalarlo para que identifique las reacciones que se den en ellas.

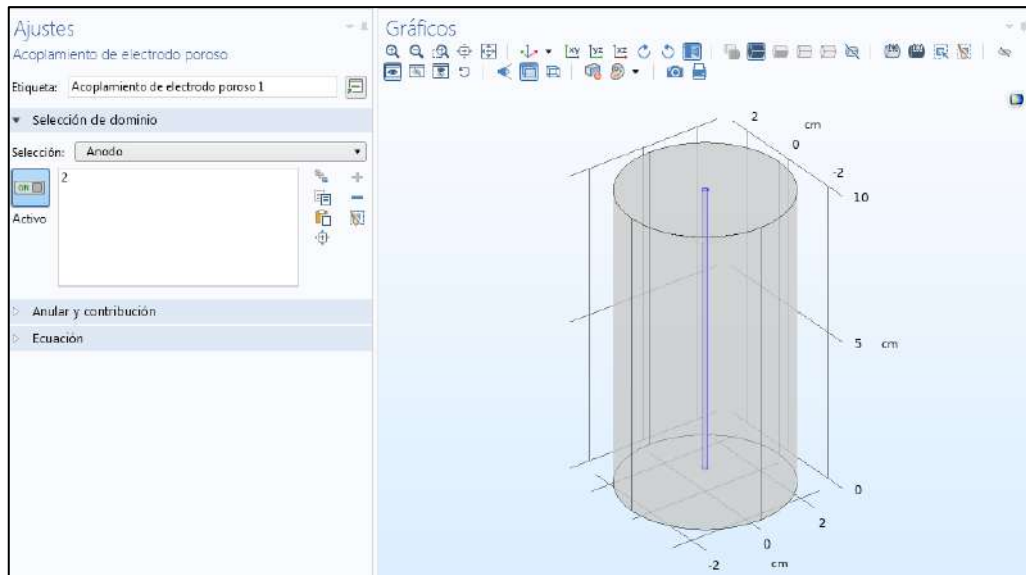


Figura 46-3 Acoplamiento de electrodo poroso
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Coefficients of the reaction**

Se definen los coeficientes de la reacción además de determinar la cantidad de electrones que son transferidos durante de la reacción.

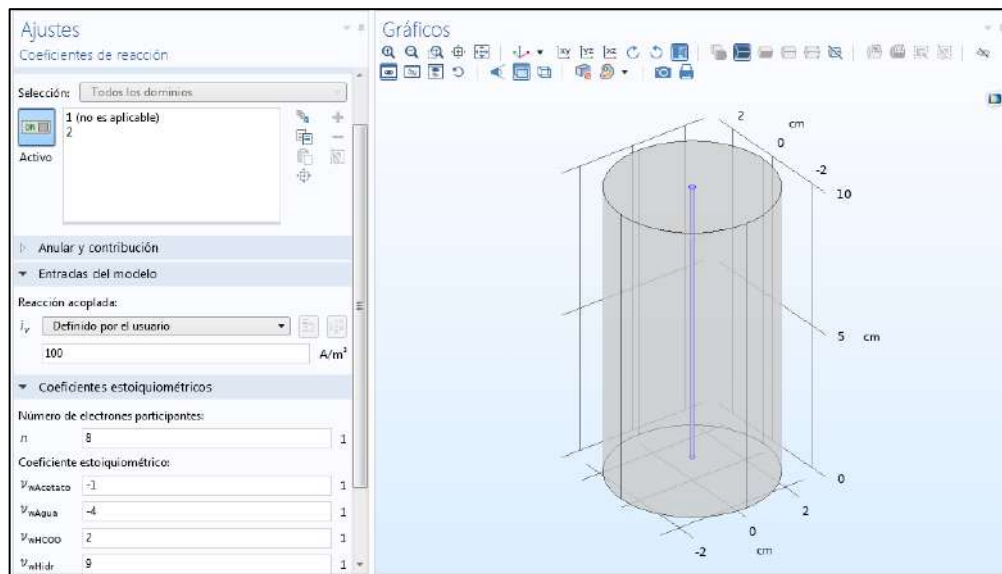


Figura 47-3 Coeficientes de la reacción
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Reaction**

En esta pestaña se define la reacción que se da dentro de la geometría, como también los coeficientes de la reacción.

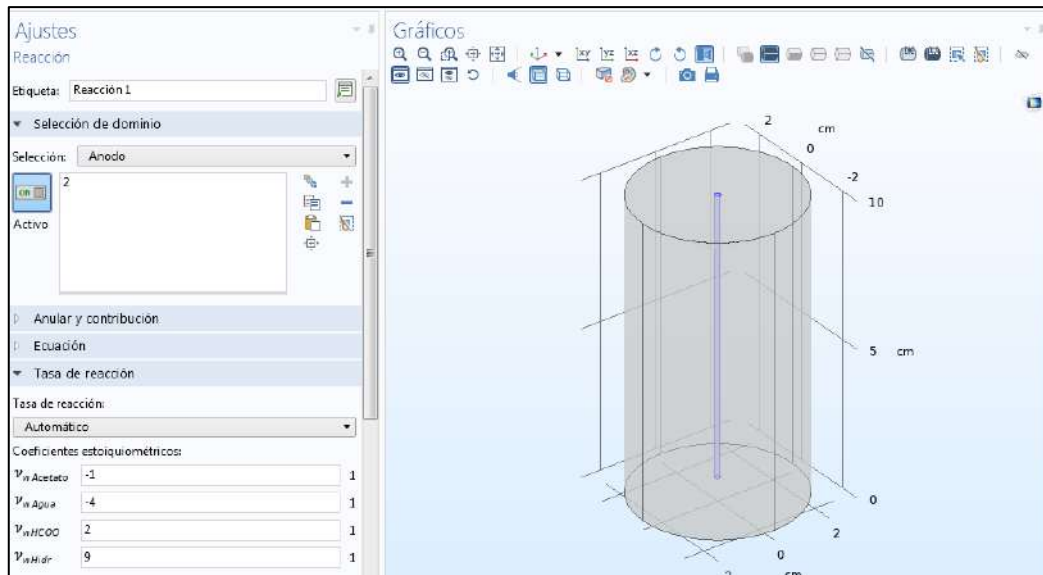


Figura 48-3 Reacción en la MFC
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

- **Malla**

La Tetraédrica libre se elige como técnica de malla que genera una malla no estructurada con elementos tetraédricos para modelos 3D.

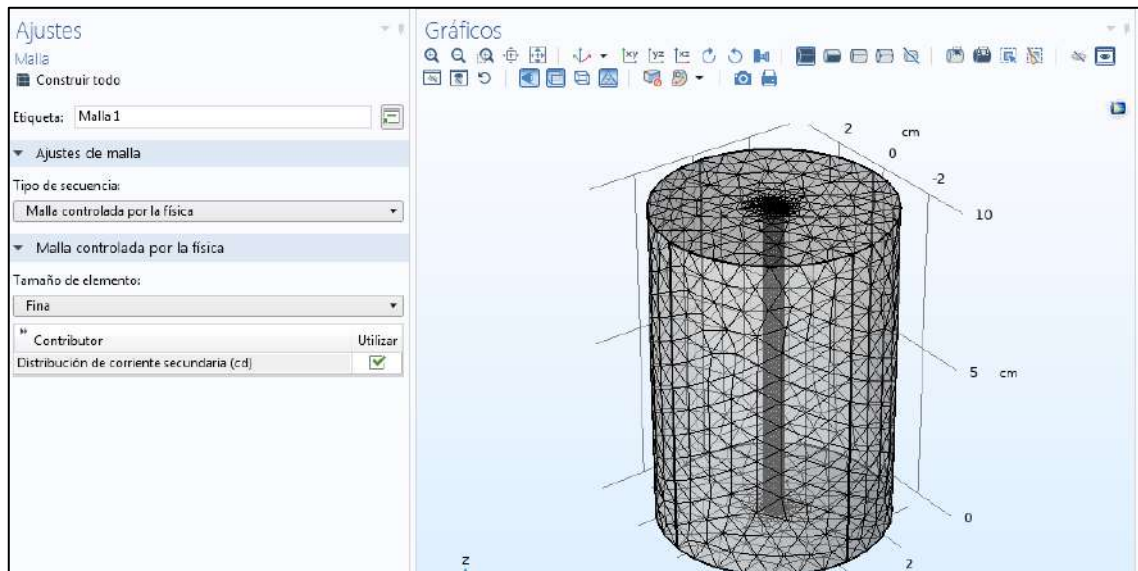


Figura 49-3 Mallado
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

3.2.4.2 Simulación en Matlab

Las celdas de combustible microbianas, son dispositivos que obtienen energía de la digestión anaeróbica de los microorganismos. Para desarrollar un modelo que describa el comportamiento de las MFC, se debe comprender la dinámica biológica y electroquímica que subyace en el proceso. El modelo de biopelícula permite el uso de la ecuación de Monod Modificada que se puede resolver numéricamente en Matlab; que describe el transporte de electrones, sin mediador, desde la bacteria hacia el ánodo al interior de las MFC. El modelo de microorganismos suspendidos permite predecir la temperatura al interior de la celda, la velocidad de reacción de sustrato, la generación de voltaje entre otros. En este estudio, el modelo de microorganismos suspendidos se considerará por simplicidad; sin embargo, este enfoque puede extenderse al modelo biopelícula.(Najafpour et al. 2009)

En esta sección, el modelo matemático desarrollado para el diseño del controlador requiere los parámetros tales como son: el potencial del electrodo, numero de electrones que se transfieren en la reacción, la temperatura; estas son las variables de estado, las entradas de control son las concentraciones de sustrato y biomasa; y las salidas es el voltaje eproducido. El modelo propuesto considera solo un tipo de microorganismo y usa acetato, glucosa como sustrato, pero el enfoque es susceptible de generalización a una mezcla de microorganismos y otros tipos de sustratos. Se hacen los siguientes supuestos en el desarrollo del modelo:

1. La mezcla del sustrato es ideal, y el gradiente del sustrato en la biopelícula se omite, la concentración del sustrato es 1 M.
2. El cambio de concentración del sustrato es el efecto principal en la salida del OCP del ánodo.
3. La temperatura permanece constante a temperatura ambiente y el pH se mantiene constante a través del tampón de pH en el medio.
4. El sobrepotencial principal que afecta el potencial del cátodo es la pérdida de activación. Para simplificar y debido a los pequeños cambios en el OCP del cátodo, se supone que el OCP del cátodo es constante.(Virdis et al. 2008)
5. No hay adición manual de biomasa activa al sistema.

Se realizó la programación del modelo matemático que se describe a continuación en la simulación y se crea un nuevo script, dicho script se encuentra en los Anexo A,B y C.

CAPITULO IV

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

4.1 Resultado de la simulación en COMSOL con el sustrato glucosa

4.1.1 Simulación Distribución de corriente secundaria

4.1.1.1 Potencial del electrolito

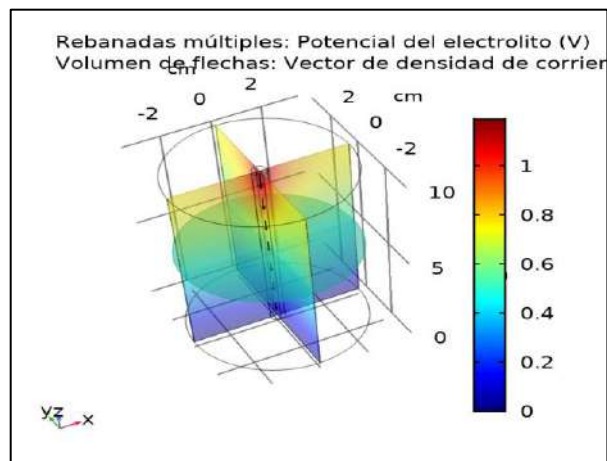


Figura 1-4 Potencial del electrolito

Realizado por: Añilema, Luis, 2019

En la gráfica 1-4 se determina que el potencial del electrolito se concentra en la parte superior del ánodo con un voltaje aproximado de 1 V, y este va descendiendo a medida que baja a la base de la celda.

4.1.1.2 Densidad de corriente de electrolito

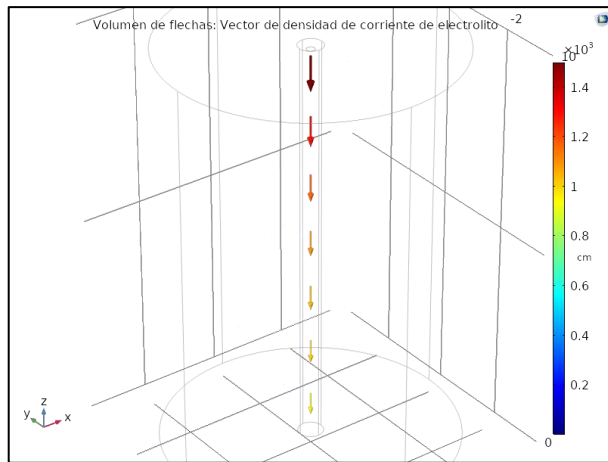


Figura 2-4 Densidad de corriente de electrolito
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En esta figura se indica la dirección de la densidad de corriente en función del electrolito que es un aproximado máximo de $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$ y este se dirige hacia la base de la celda.

4.1.1.3 Potencial del electrodo versus tierra

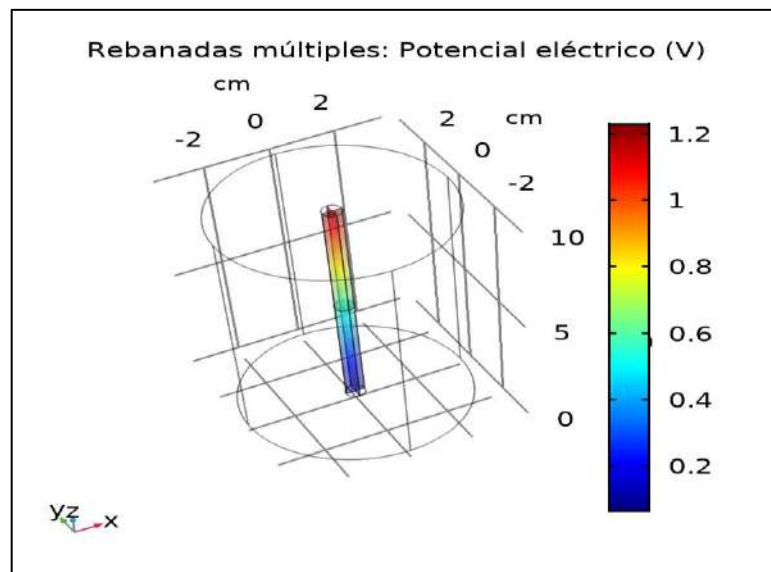


Figura 3-4 Potencial eléctrico
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la presenta figura se determina el potencial eléctrico en el electrodo que tiene un valor máximo de 1.2 V, en la parte superior del ánodo y disminuye considerablemente al llegar a la base de la celda.

4.1.1.4 Densidad de corriente de electrodo

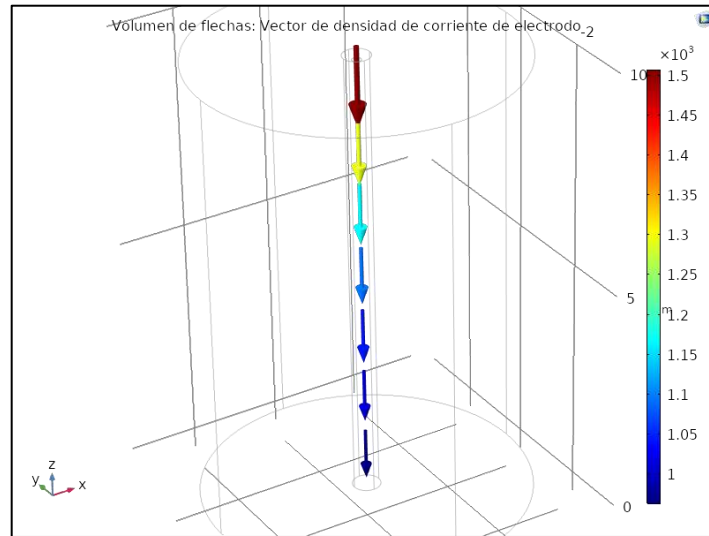


Figura 4-4 Densidad de corriente del electrodo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En esta grafica se determina el sentido de la densidad de corriente en el electrodo, teniendo en cuenta que en la parte superior tiende a ser mayor con un valor de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$.

4.1.1.5 Sobrepotencial

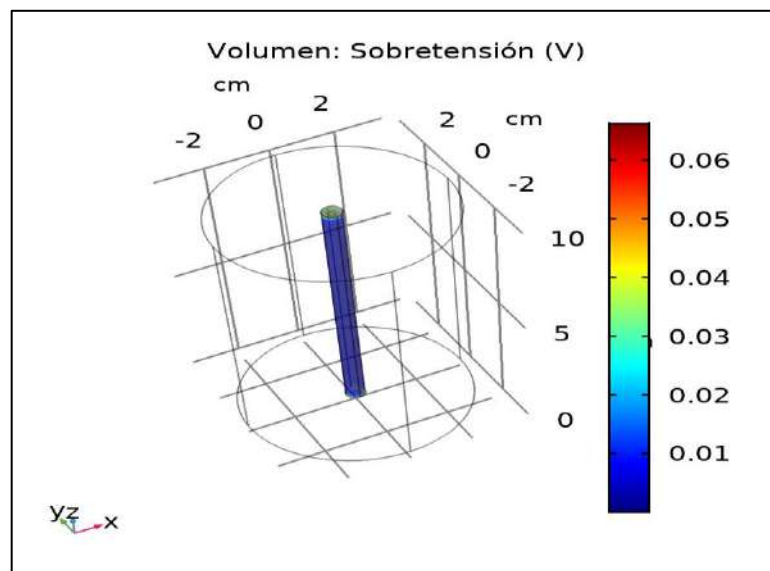


Figura 5-4 Sobrepotencial
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Se determina el sobrepotencial en esta celda que es de 0.06 V y esta se concentra en la parte superior del ánodo que es la parte donde se une con la parte catódica.

4.1.1.6 Densidad de corriente electrolítica

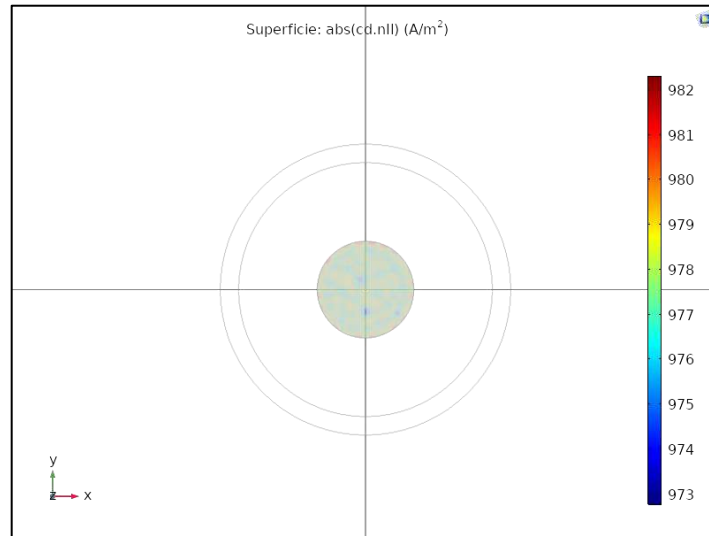


Figura 6-4 Densidad de corriente electrolítica
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En esta figura se determina la densidad de corriente en la alimentación del sustrato, teniendo en cuenta de que en la parte de alimentación tiene una densidad de 982 A/m².

4.1.2 Simulación de transporte de especies concentradas

4.1.2.1 Fracción de masa del electrolito

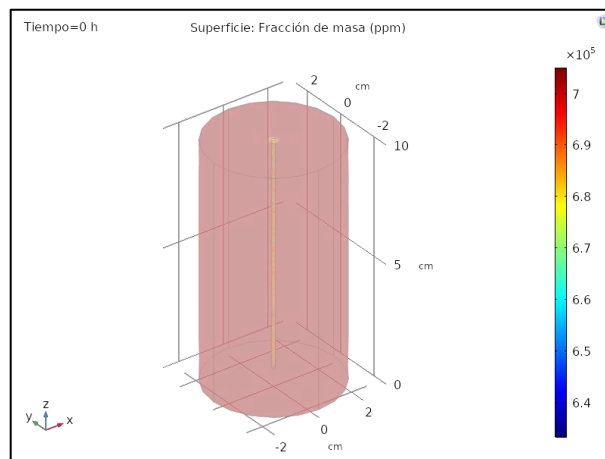


Figura 7-4 Fracción de masa de glucosa
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Se determina la concentración del sustrato, cerca del ánodo el sustrato se transforma en otros compuestos razón por la cual disminuye la concentración. Esto tiende a disminuir la cantidad del sustrato a medida que pasa el tiempo.

4.1.2.2 Tasa de reacción de la glucosa

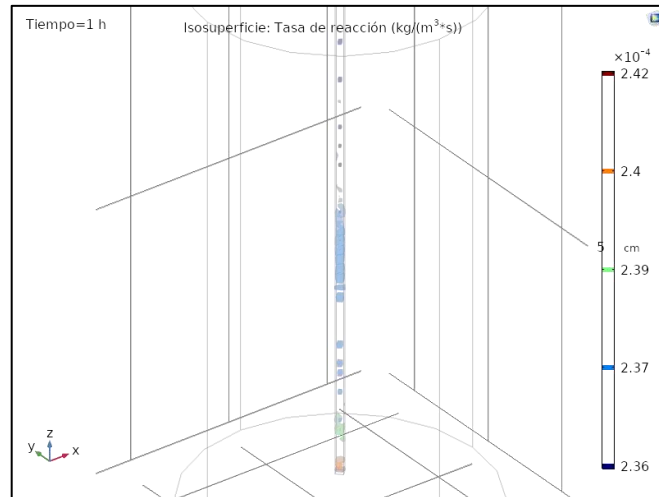


Figura 8-4 Tasa de reacción
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Se demuestra que luego de una hora en la parte inferior del ánodo la tasa de reacción es mayor con un valor de $2.42 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3 \cdot \text{s}$, esto determina el tiempo de consumo del sustrato.

4.1.2.3 Difusión de la glucosa

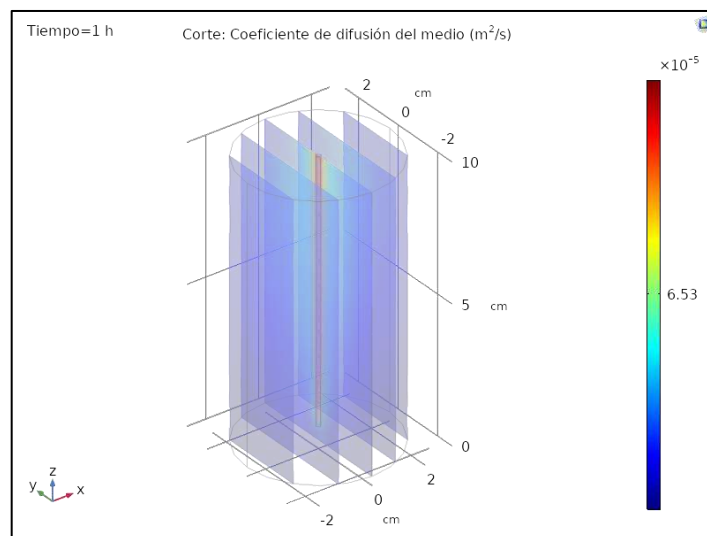


Figura 9-4 Difusión de la glucosa
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la figura 9-4 se demuestra la difusión dentro de la MFC y tiende a ser mayor por el área del ánodo, con un coeficiente máximo de $6.53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

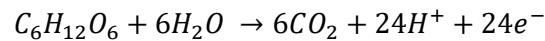
4.2 Resultados de la simulación en MATLAB para el sustrato glucosa

Para determinar numéricamente la simulación de desarrollo scripts para cada caso, la programación se encuentra en la parte de ANEXOS A, B, C y D.

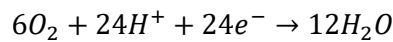
4.2.1 Cálculos de ingeniería en MATLAB para el sustrato glucosa

4.2.1.1 Cálculos estequiométricos de la MFC con sustrato glucosa

- Ánodo



- Cátodo



Tener en cuenta de que la celda es de tipo cátodo al aire, por lo cual se utilizara el aire como agente reductor, el oxígeno se oxida en agua.

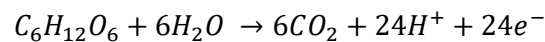
4.2.1.2 Relaciones electroquímicas

$$V_{MFC} = E^0(T, P) - \eta_{act,a} - |\eta_{act,c}| - \eta_r - \eta_{con,a} - |\eta_{con,c}| - \eta_x$$

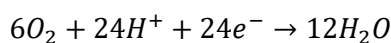
$$V^0(T, P) = E_C^0 - E_A^0, \eta_x \approx 0$$

4.2.1.3 Análisis electroquímicas

En el ánodo:

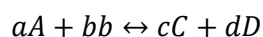
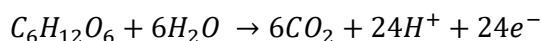


Para el cátodo



4.2.1.4 Actividad

Para la reacción anódica se basa en la siguiente reacción:

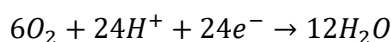


Aplicando equilibrio químico queda:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$Q = \frac{[1]}{([CO_2])^6 ([H^+]^{24})}$$

Para la reacción catódica se basa en la siguiente reacción:



Aplicando equilibrio químico queda:

$$Q = \frac{[1]}{([O_2^-])^6 ([H^+]^{24})}$$

4.2.1.5 Cálculo del Potencial electromotriz de la celda-sustrato glucosa

$$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta Gr^0}{nF}$$

$$E_{emf}^0 = -\frac{13800 \frac{J}{mol}}{\left(24 * 96485 \frac{SA}{mol}\right)}$$

$$E_{emf}^0 = -0.006 V$$

4.2.1.6 Voltaje de salida teórica

Con lo cual se calcula el potencial del ánodo, usando la ecuación de Nernst

$$E_{Anodo} = E_{0a} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

$$E_{Anodo} = 0.014V - \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{SA}{mol}\right)} \ln \frac{1}{0.42^6 0.42^{24}}$$

$$E_{Anodo} = 0.014V - (0.0011 * 26.03)V$$

$$E_{Anodo} = 0.014V - 0.0289 V$$

$$E_{Anodo} = -0.0149 V$$

$$E_{Catodo} = E_{0c} - \frac{RT}{nF} \ln(O)$$

$$E_{Catodo} = 1.23V - \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{SA}{mol}\right)} \ln \frac{1}{0.3125^6 0.3125^{24}}$$

$$E_{Catodo} = 1.23V - (0.0011 * 34.895)V$$

$$E_{Catodo} = 1.23V - 0.03838V$$

$$E_{Catodo} = 1.192 V$$

Para el voltaje total se aplica:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

$$E_{celda} = 1.192 - (-0.0149)$$

$$E_{celda} = 1.20 V$$

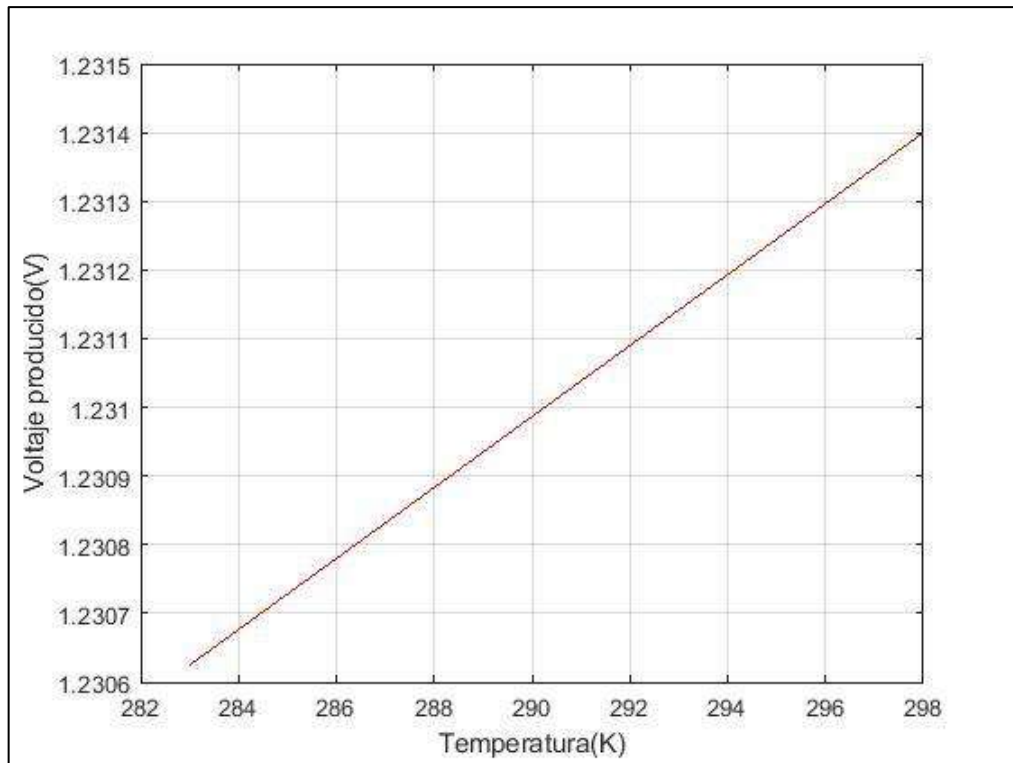


Gráfico 1-4 Temperatura vs Voltaje Glucosa
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la gráfica 1-4 se puede determinar que a medida que va aumentando la temperatura también hay un ligero aumento en el voltaje, esto indica linealidad en la reacción.

4.2.1.7 Pérdidas por activación

Para la pérdida por activación de los electrodos en una MFC la ecuación que gobierna este fenómeno es Butler-Volmer: (Pant et al. 2010)

$$I_{MFC} = i_0 A_{sur} \left[\exp\left(\frac{\beta_1 - nFV_{act}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta_2 - nFV_{act}}{RT}\right) \right]$$

Pero se puede reducir a la Ecuación de Tafel:

$$V_{act} \approx \frac{RT}{nF} \left(\frac{I_{MFC}}{i_0 A_{sur}} \right)$$

$$V_{act} = \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{SA}{mol}\right)} \left(\frac{0.2 A}{100 \frac{A}{m^2} * 0.012m^2}\right)$$

$$V_{act} = (0.0011)(0.166)V$$

$$V_{act} = 0.00018 V$$

4.2.1.8 Perdidas óhmicas

Son las resistencias al flujo de electrones o iones durante la operación de una celda combustible, por lo cual se utiliza la ley de Ohm modificada:

$$V_{ohm} = R_{int} I_{MFC}$$

$$V_{ohm} = (0.24\Omega)(0.2A)$$

$$V_{ohm} = 0.048 V$$

4.2.1.9 Perdidas por concentración de los sustratos

Son las pérdidas por el decrecimiento del potencial de la celda, esto debido a la conversión de los sustratos en nuevos compuestos, para lo cual se utiliza la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{sust}}{C_{superficie}} \right)$$

Aplicando la ley de Fick:

$$\frac{C_{Sus}}{S_{superficie}} = \frac{I_L^R - I_{MFC}}{I_L^R}$$

En función de la corriente:

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I_{MFC}}{I_L^R} \right)$$

$$V_{conc} = \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298 K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{SA}{mol}\right)} \ln \left(1 - \frac{0.2}{1} \right)$$

$$V_{conc} = (0.0011)(-0.223)V$$

$$V_{conc} = -0.00024 V$$

4.2.1.10 Voltaje real de la MFC

$$V_{MFC} = E^0(T, P) - \eta_{act,a} - |\eta_{act,c}| - \eta_r - \eta_{con,a} - |\eta_{con,c}| - \eta_x$$

$$V_{MFC} = (1.2 - 0.00018 - 0.048 - 0.00024) V$$

$$V_{MFC} = 1.15 V$$

4.2.1.11 Velocidad de reacción en ánodo y cátodo para el sustrato glucosa

Se utiliza la expresión de Butler-Volmer modificada:

Ánodo:

$$r_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) \frac{C_{GL}}{K_{GL} + C_{GL}} X$$

$$r_1 = 7.21 * 10^{-8} d^{-1} * \exp\left(\frac{0.014 * 96485.14 \frac{sA}{mol}}{8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K} * 0.6V\right) \frac{1 \frac{mg}{L}}{21 \frac{mg}{L} + \frac{1mg}{L}} * 1.5 \frac{mg}{L}$$

$$r_1 = 1.5 * 10^{-7} \frac{mol}{d}$$

Cátodo:

$$r_2 = -k_2^0 \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \exp\left[(\beta - 1) \frac{F}{RT} \eta_c\right]$$

$$\beta = 1 - \alpha^2$$

$$\beta = 1 - (0.187)^2$$

$$\beta = 0.965$$

$$r_2 = -1.11 * 10^{-3} d^{-1}$$

$$* \frac{0.3125 \frac{mg}{L}}{8.44 \frac{mg}{L} + 0.3125 \frac{mg}{L}} \exp\left[(0.965 - 1) * \frac{96485 \frac{sA}{mol}}{8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K} * 1.5V\right]$$

$$r_2 = 1.47 * 10^{-4} \frac{mol}{dia}$$

4.2.1.12 Salida de cargas en el ánodo

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 3600i_{celda} - 24Fr_i$$

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 3600 * (0.17)A - 24 * (96485) \frac{sA}{mol} * (1.5 * 10^{-7}) \frac{mol}{dia}$$

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 612 - 0.347C$$

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 611.45 C$$

4.2.1.13 Saldo de cargas en el cátodo

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 3600i_{celda} - 12Fr_2$$

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 3600 * (0.17)A - 4 * (96485) \frac{sA}{mol} * (7.484 * 10^{-4}) \frac{mol}{dia}$$

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 612 - 288.83C$$

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 322.87 C$$

4.2.1.14 Balance de masa en función de la concentración del sustrato

La tasa de cambio del sustrato se define como:

$$\frac{dS}{dt} = -qX + D(S_0 - S)$$

Aplicando el efecto del flujo de salida

$$D = F_m V_m^{-1}$$

Donde q está relacionado con r_s

$$q = q_{max} \frac{S}{K + S}$$

En un sistema continuo el balance de masa para la biomasa es:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - DX$$

Donde μ se refiere al parámetro tasa de crecimiento de los microorganismos.

4.2.1.15 Ecuaciones de estado

Para facilidad de comprensión se determinara nueva notación:

X_1 representa la concentración del sustrato, x_2 concentraciones de la biomasa, x_3 CO_2 , x_4 H^+ u tasa de dilución, el sistema dinámico se representa como:

Antes de resolver los siguientes parámetros hay que calcular u : hay que tener en cuenta de que u es dependiente de cada microorganismo, este valor se calculó en base a (Abul 2015)

$$u = q_{max} \frac{S}{K + S} - b$$

$$u = 3 * \frac{10}{27 + 10} - 0.7$$

$$u = 0.11 d^{-1}$$

- Consumo en el sustrato

$$x_1' = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

$$x_1' = -1.3 d^{-1} * \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} 1.5 \frac{mg}{L} + 0.11 d^{-1} (20 - 1) mg/L$$

$$x_1' = (-0.0696 + 2.09) \frac{mg}{d.L}$$

$$x_1' = 2.02 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 2.02 mg/L de glucosa en un día de funcionamiento.

- Consumo de la biomasa

$$x_2' = \left[\mu_{max} \frac{x_1}{K + x_1} - b - u \right] x_2$$

$$x_2 = \left[0.7d^{-1} \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} - 0.7 d^{-1} - 0.11 d^{-1} \right] * 1.5 \frac{mg}{L}$$

$$x_2 = -1.18 \frac{mg}{d.L}$$

El signo negativo nos da a entender que la biomasa se genera, este aumento se debe a la conversión del sustrato en biomasa, es decir que hay 1.18 mg/L de biomasa generada en un día.

- Generación de CO₂

$$x_3' = 6 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$x_3 = 6 \left(-1.3 d^{-1} * \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} 1.5 \frac{mg}{L} + 0.11 d^{-1} (20 - 1) \frac{mg}{L} \right)$$

$$x_3 = 12.12 \frac{mg}{d.L}$$

En la generación de CO₂ hay una producción diaria de 12.12 mg/L.

- Generación de H⁺

$$x_4' = 24 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$x_4 = 24 \left(-1.3 d^{-1} * \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} 1.5 \frac{mg}{L} + 0.11 d^{-1} (20 - 1) \frac{mg}{L} \right)$$

$$x_4 = 48.48 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 48.48 mg/L diarias de H⁺.

Se supone que el cambio de la actividad para x3 y x4 no afecta la ecuación de concentración de glucosa, porque el sistema está cerrado y no hay transferencia de iones dentro o fuera del sistema.

4.2.1.16 Salidas de voltaje en función de la concentración de biomasa y sustrato

Combinando las anteriores formulas se determina una nueva ecuación para determinar la salida de voltaje para el acetato:

$$V_{anodo} = E_{0a} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x_1}{(x_3^2 x_4^9)} \right) - \left[\frac{RT}{nF} \left(\frac{I_{MFC}}{i_0 A_{sur}} \right) + R_{int} I_{MFC} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I_{MFC}}{I_L^R} \right) \right]$$

Para calcular la resistencia interna se usa la siguiente ecuación:

$$R_{int} = R_{MIN} + (R_{MAX} - R_{MIN})e^{-K_R X}$$

X en este caso se refiere a la concentración de la biomasa.

La densidad de corriente se define:

$$j = j_{max} \frac{S}{K + S}$$

Donde S y K son los mismos que antes, la concentración de sustrato y la concentración que da la mitad de la velocidad máxima, respectivamente, j es la densidad de corriente en la parte del ánodo.

Dado que la densidad de corriente es la corriente dividida por el área de superficie (área de superficie del ánodo en este caso), entonces la corriente se convierte en:

$$I_{MFC} = A_{sur} j_{max} \frac{S}{K + S}$$

O

$$I_{MFC} = A_{sur} j_{max} \frac{x_1}{K + x_1}$$

Lo convierte en:

$$V_{anodo} = E_{0a} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x_1}{(x_3^6 x_4^{24})} \right) - \left[\frac{RT}{nF} \left(\frac{j_{max} \frac{x_1}{K + x_1}}{i_0} \right) + (R_{MIN} + (R_{MAX} - R_{MIN})e^{-K_R x_2}) A_{sur} j_{max} \frac{x_1}{K + x_1} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{A_{sur} j_{max} \frac{x_1}{K + x_1}}{I_L^R} \right) \right]$$

$$V_{anodo} = 0.014V$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{sA}{mol}\right)} \ln\left(\frac{2.02}{(12.12^6)(48.48^{24})}\right) \\
 & - \left[\frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{sA}{mol}\right)} \left(\frac{1.2 \frac{A}{m^2} * \left(\frac{2.02 \frac{mg}{L}}{20 \frac{mg}{L} + 2.02 \frac{mg}{L}}\right)}{100} \right) \right] \\
 & + (0.1 + (1 - 0.1)e^{-(27*1.5)}) * \left(0.012m^2 * 10 \frac{A}{m^2}\right) * \left(\frac{2.02 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 2.02 \frac{mg}{L}}\right) \\
 & + \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K\right)}{\left(24 * 96485 \frac{sA}{mol}\right)} \ln\left(1 - \frac{0.012 * \left(\frac{2.02}{27 + 2.02}\right)}{10}\right)
 \end{aligned}$$

$$V_{celda} = 1.15 V$$

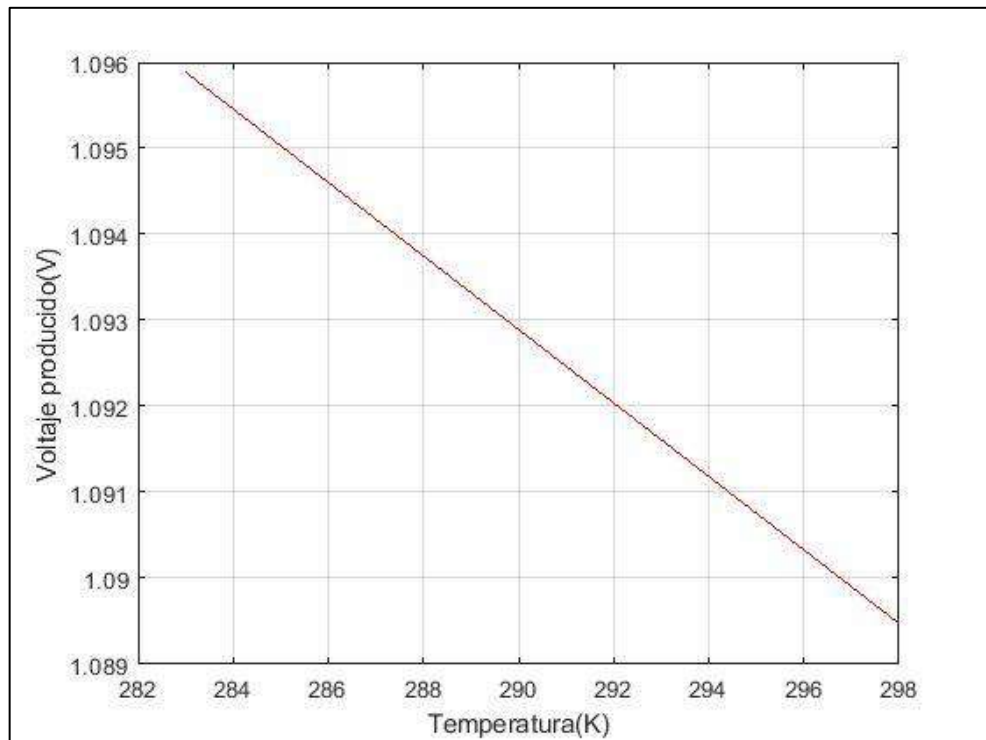


Gráfico 2-4 Temperatura vs Voltaje Monod Modificado

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En el grafico 2-4 se demuestra que a medida que aumenta la temperatura el voltaje disminuye, esto se debe al comportamiento de los microorganismos.

4.2.1.17 Validación del MFC con el sustrato glucosa

Para la validación del modelo matemático, calculamos el error relativo en función de los datos obtenidos en el trabajo de titulación (Buñay & Sanunga, 2019)

Tabla 1-4. Datos obtenidos de la operación de la MFC- glucosa

Datos obtenidos durante la operación de la MFC con sustrato glucosa
0.37 V
0.35 V
0,37 V

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Sacamos un promedio

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i + x_n}{n}$$
$$\bar{x} = \frac{0,37 + 0.35 + 0.47}{3} = 0.36 V$$

Para obtener el error relativo

$$E_R = \frac{|A - A'|}{A}$$
$$E_R = \frac{|1.15 - 0.36|}{1.15} * 100$$
$$E_R = 68.69\%$$

Existe un error del 68.7% esto es debido a que para la simulación se tomó en condiciones ideales, ni tomando en cuenta la resistencia de los materiales ni tampoco los microorganismos presentes dentro de la celda.

4.3 Resultados de la simulación en COMSOL con el sustrato acetato

4.3.1 Simulación Distribución de corriente secundaria

4.3.1.1 Potencial del electrolito

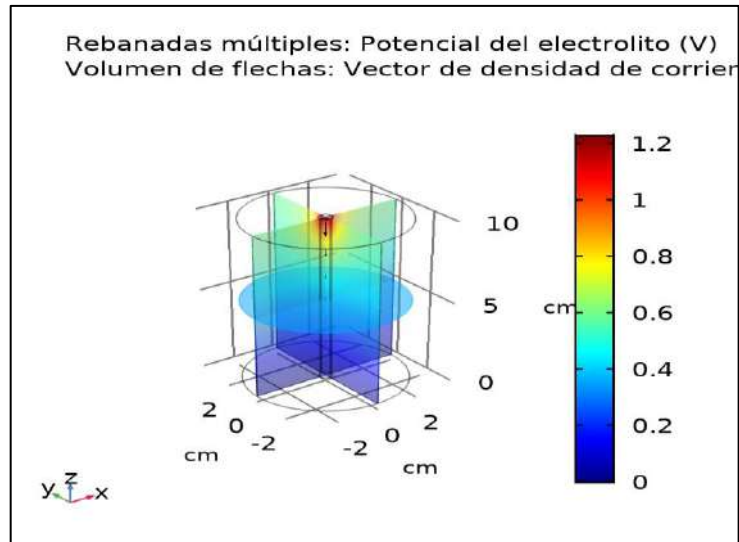


Figura 14-4 Potencial del electrolito

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la gráfica 10 -4 se determina que el potencial del electrolito se concentra en la parte superior del ánodo con un voltaje aproximado de 1.2 V, y este va descendiendo a medida que baja a la base de la celda.

4.3.1.2 Densidad de corriente de electrolito

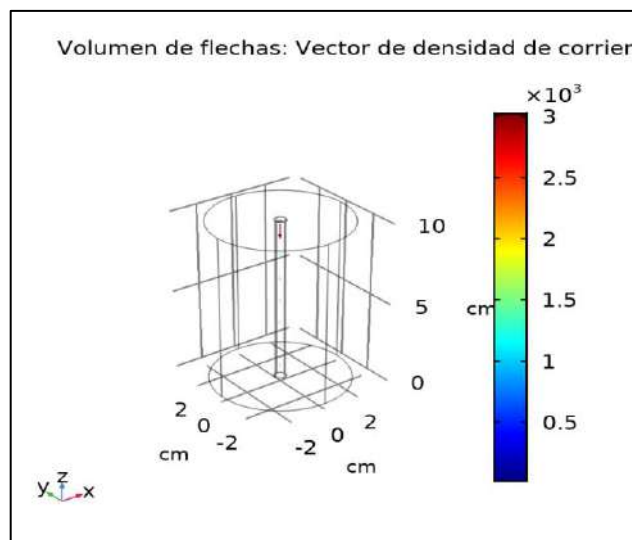


Figura 11-4 Densidad de corriente del electrolito

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En esta figura se indica la dirección de la densidad de corriente en función del electrolito que es un aproximado máximo de $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$ y este se dirige hacia la base de la celda.

4.3.1.3 Potencial del electrodo versus tierra

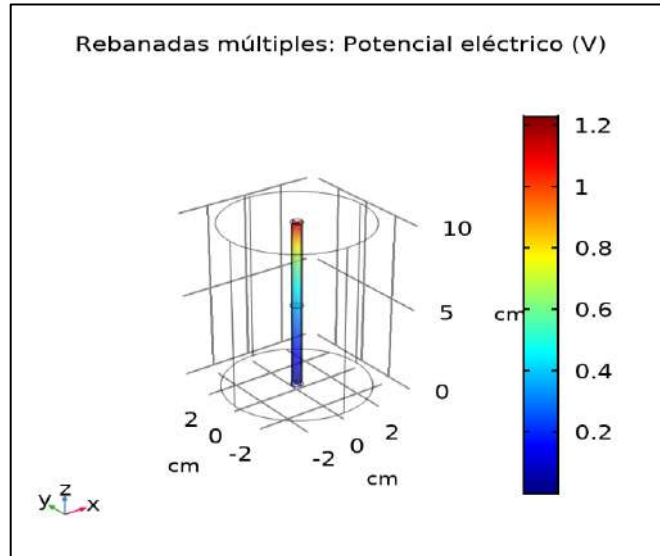


Figura 12-4 Potencial eléctrico
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la presenta figura se determina el potencial eléctrico en el electrodo que tiene un valor máximo de 1.2 V, en la parte superior del ánodo y disminuye considerablemente al llegar a la base de la celda.

4.3.1.4 Densidad de corriente del electrodo

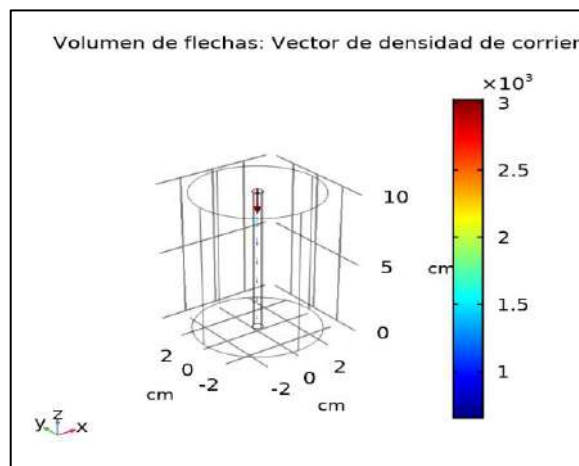


Figura 13-1 Densidad de corriente del electrodo
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la gráfica se determina el sentido de la densidad de corriente en el electrodo, teniendo en cuenta que en la parte superior tiende a ser mayor con un valor de $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$.

4.3.1.5 Sobrepotencial

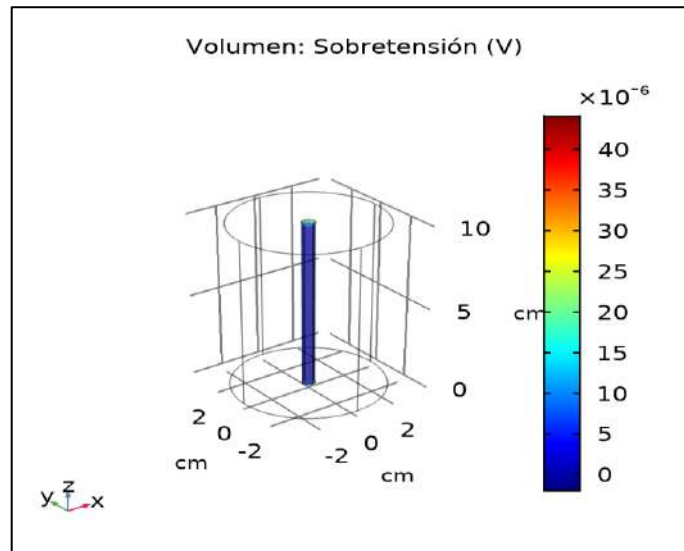


Figura 14-4 Sobrepotencial
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Se determina el sobrepotencial en esta celda que es de $40 \cdot 10^{-6} \text{ V}$ y esta se concentra en la parte superior del ánodo que es la parte donde se une con la parte catódica.

4.3.1.6 Densidad de corriente electrolítica

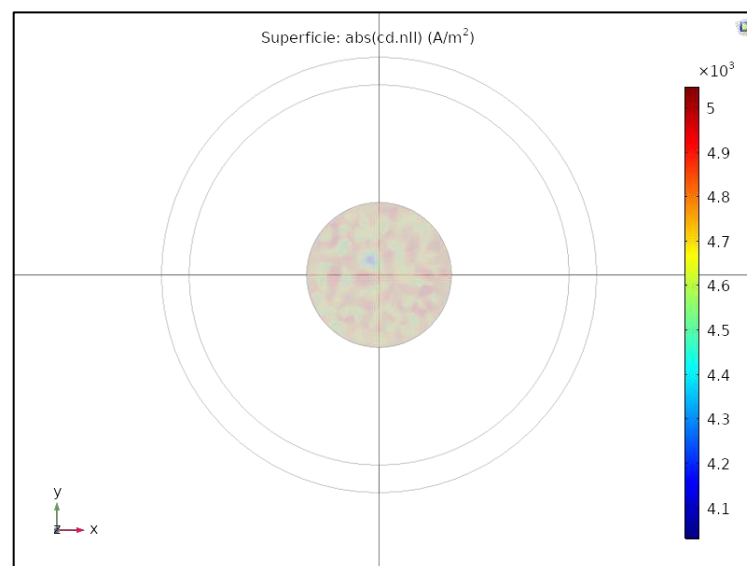


Figura 15-4 Densidad de corriente electrolítica
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En esta figura se determina la densidad de corriente en la alimentación del sustrato, teniendo en cuenta de que en la parte de alimentación tiene una densidad de $5 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$.

4.3.2 Simulación de transporte de especies concentradas

4.3.2.1 Fracción de masa del electrolito

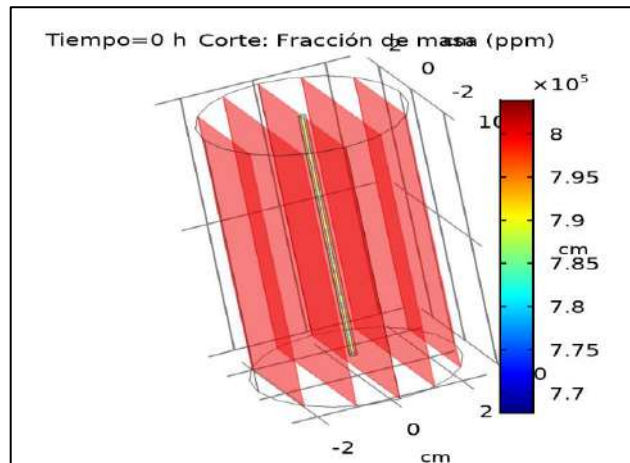


Figura 16-4 Fracción de masa de glucosa
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Se determina la concentración del sustrato, cerca del ánodo el sustrato se transforma en otros compuestos razón por la cual disminuye la concentración. Esto tiende a disminuir la cantidad del sustrato a medida que pasa el tiempo.

4.3.2.2 Tasa de reacción del acetato

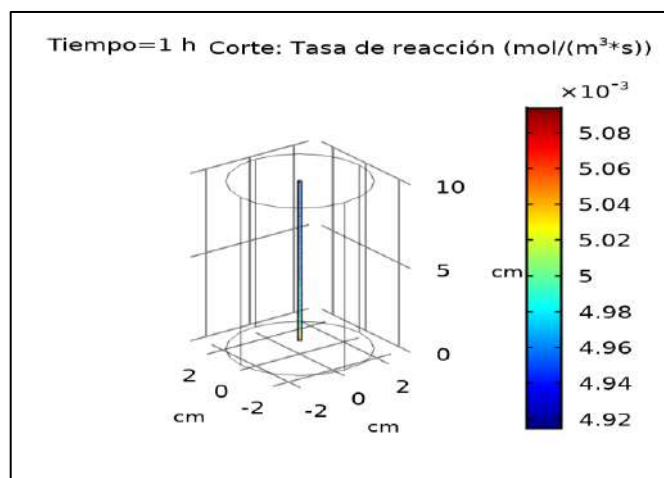


Figura 17-4 Tasa de reacción
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Se demuestra que luego de una hora en la parte inferior del ánodo la tasa de reacción es mayor con un valor de $5.08 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3 \cdot \text{s}$, esto determina el tiempo de consumo del sustrato.

4.3.2.3 Difusión del acetato

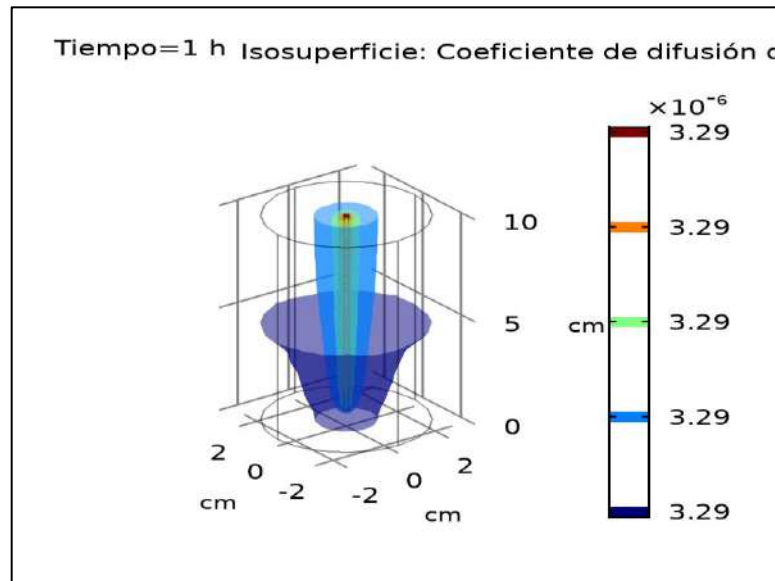


Figura 18-4 Difusión del H
Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la figura 9-4 se demuestra la difusión dentro de la MFC y tiende a ser mayor por el área del ánodo, con un coeficiente máximo de $3.29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

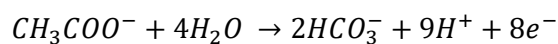
4.4 Resultados de la simulación en MATLAB para el sustrato acetato

Para determinar numéricamente la simulación de desarrollo scripts para cada caso, la programación se encuentra en la parte de ANEXOS.

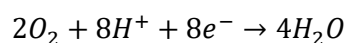
4.4.1 Cálculos de ingeniería para el sustrato acetato

4.4.1.1 Cálculos estequiométricos de la MFC con sustrato acetato

- Ánodo



- Cátodo



Tener en cuenta de que la celda es de tipo cátodo al aire, por lo cual se utilizara el aire como agente reductor, el oxígeno se oxida en agua.

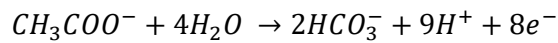
4.4.1.2 Relaciones electroquímicas

$$V_{MFC} = E^0(T, P) - \eta_{act,a} - |\eta_{act,c}| - \eta_r - \eta_{con,a} - |\eta_{con,c}| - \eta_x$$

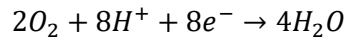
$$V^0(T, P) = E_C^0 - E_A^0, \eta_x \approx 0$$

4.4.1.3 Análisis electroquímico

En el ánodo:

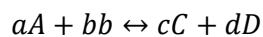
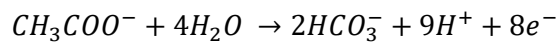


Para el cátodo



4.4.1.4 Actividad

Para la reacción anódica se basa en la siguiente reacción:

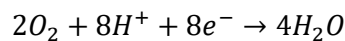


Aplicando equilibrio químico queda:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$Q = \frac{[CH_3COO^-]}{([HCO_3^-])^2 ([H^+]^9)}$$

Para la reacción catódica se basa en la siguiente reacción:



Aplicando equilibrio químico queda:

$$Q = \frac{[1]}{([O_2^-])^2([H^+]^8)}$$

4.4.1.5 Cálculo del Potencial electromotriz de la celda-sustrato acetato

$$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta Gr^0}{nF}$$

$$E_{emf}^0 = -\frac{(-607085.99 \text{ J/mol})}{(8 * 96485 \frac{\text{SA}}{\text{mol}})}$$

$$E_{emf}^0 = 0.7865 \text{ V}$$

4.4.1.6 Voltaje de salida teórica

Con lo cual se calcula el potencial del ánodo, condiciones estándares y los coeficientes usando la ecuación de Nernst

$$E_{Anodo} = E_{0a} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

$$E_{Anodo} = 0.187 \text{ V} - \frac{(8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} * 298.15 \text{ K})}{(8 * 96485 \text{ s.A/mol})} \ln \frac{1}{0.3^2 0.3^9}$$

$$E_{Anodo} = 0.187 \text{ V} - (0.003211 * 6.336) \text{ V}$$

$$E_{Anodo} = 0.187 \text{ V} - 0.0203 \text{ V}$$

$$E_{Anodo} = 0.145 \text{ V}$$

$$E_{Catodo} = E_{0c} - \frac{RT}{nF} \ln(O)$$

$$E_{catodo} = 1.23 - \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} * 298.15 \text{ K})}{(8 * 96485 \text{ s.A/mol})} \ln \frac{1}{0.3125^2 0.3125^8}$$

$$E_{catodo} = 1.23 \text{ V} - (0.003211 * 11.654) \text{ V}$$

$$E_{catodo} = 1.23 \text{ V} - 0.03742 \text{ V}$$

$$E_{catodo} = 1.193 \text{ V}$$

Para el voltaje total se aplica:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

$$E_{celda} = 1.193V - 0.145V$$

$$E_{celda} = 1.05 V$$

Aplicando el comando función en Matlab se crea la siguiente gráfica:

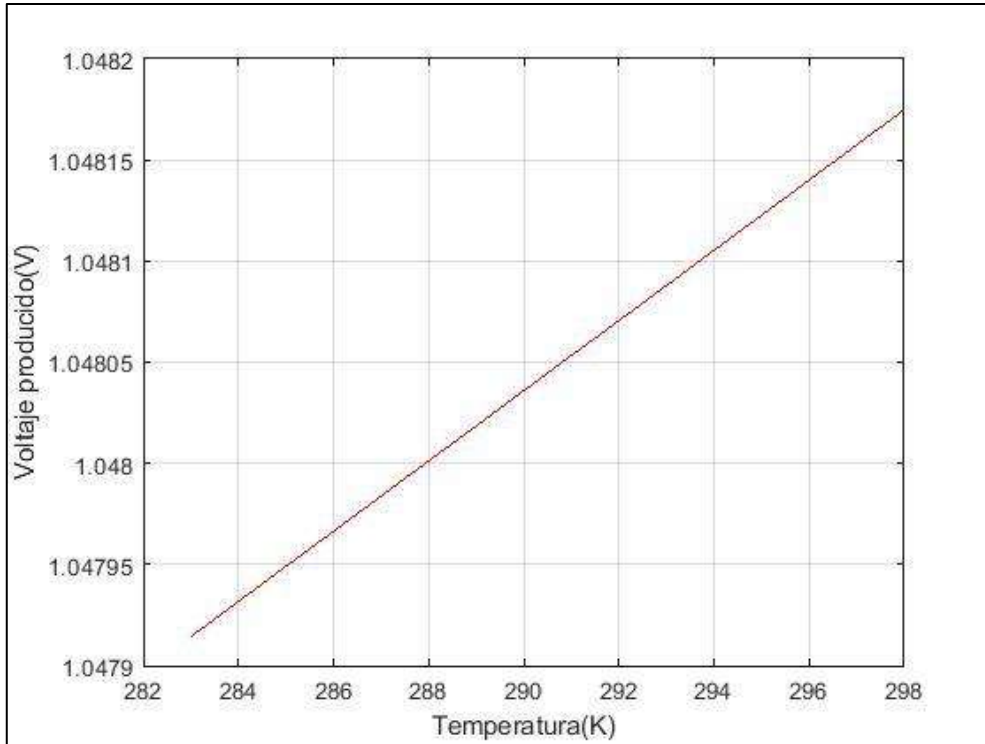


Gráfico 3-4 Voltaje vs Temperatura

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En la gráfica 3-4 se puede determinar que a medida que va aumentando la temperatura también hay un ligero aumento en el voltaje. Como por ejemplo, cuando la temperatura está en 284 tiene un voltaje de 1.04792 V, mientras en la temperatura 294 tiene un voltaje de 1.0481 V.

4.4.1.7 Pérdidas por activación

Para la pérdida por activación de los electrodos en una MFC la ecuación que gobierna este fenómeno es Butler-Volmer:

$$I_{MFC} = i_0 A_{sur} \left[\exp\left(\frac{\beta_1 - nFV_{act}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta_2 - nFV_{act}}{RT}\right) \right]$$

Pero se puede reducir a la Ecuación de Tafel:

$$V_{act} \approx \frac{RT}{nF} \left(\frac{I_{MFC}}{i_0 A_{sur}} \right)$$

$$V_{act} = \frac{\left(8.314 \frac{J}{K \cdot mol} * 298K\right)}{\left(8 * 96485 \frac{S \cdot A}{mol}\right)} \left(\frac{0.2 A}{100 \frac{A}{m^2} * 0.012m^2}\right)$$

$$V_{act} = (0.0032)(0.166) V$$

$$V_{act} = 0.0005 V$$

4.4.1.8 Pérdidas óhmicas

Son las resistencias al flujo de electrones o iones durante la operación de una celda combustible, por lo cual se utiliza la ley de Ohm modificada:

$$V_{ohm} = R_{int} I_{MFC}$$

$$V_{ohm} = (0.24 \Omega)(0.2A)$$

$$V_{ohm} = 0.048 V$$

4.4.1.9 Pérdidas por concentración de los sustratos

Son las pérdidas por el decrecimiento del potencial de la celda, esto debido a la conversión de los sustratos en nuevos compuestos, para lo cual se utiliza la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{sust}}{C_{superficie}} \right)$$

Aplicando la ley de Fick:

$$\frac{C_{Sus}}{S_{superficie}} = \frac{I_L^R - I_{MFC}}{I_L^R}$$

En función de la corriente:

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I_{MFC}}{I_L^R} \right)$$

$$V_{conc} = \frac{\left(8.314 \frac{J}{K \cdot mol} * 298K\right)}{\left(8 * 96485 \frac{S \cdot A}{mol}\right)} \ln \left(1 - \frac{0.2A}{1A} \right)$$

$$V_{conc} = (0.0032)(-0.223)V$$

$$V_{conc} = -0.00071 V$$

4.4.1.10 Voltaje real de la MFC

$$V_{MFC} = E^0(T, P) - \eta_{act,a} - |\eta_{act,c}| - \eta_r - \eta_{con,a} - |\eta_{con,c}| - \eta_x$$

$$V_{MFC} = (1.09 - 0.0005 - 0.048 - 0.00071) V$$

$$V_{MFC} = 1.04 V$$

4.4.1.11 Velocidad de reacción en ánodo y cátodo para el sustrato acetato

Se utiliza la expresión de Butler-Volmer modificada:

Ánodo:

$$r_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) \frac{C_{AC}}{K_{AC} + C_{AC}} X$$

$$r_1 = 6.33 * 10^{-6} d^{-1} * \exp\left(\frac{0.187 * 96485.14 \frac{sA}{mol}}{8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K} * 0.014V\right) \frac{1 \frac{mg}{L}}{5.12 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} * 1.5 \frac{mg}{L}$$

$$r_1 = 0.1224 \frac{mol}{dia}$$

Cátodo:

$$r_2 = -k_2^0 \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \exp\left[(\beta - 1) \frac{F}{RT} \eta_c\right]$$

$$\beta = 1 - \alpha^2$$

$$\beta = 1 - (0.187)^2$$

$$\beta = 0.965$$

$$r_2 = -1.11 * 10^{-3}$$

$$* \frac{0.3125 \frac{mg}{L}}{8.44 \frac{mg}{L} + 0.3125 \frac{mg}{L}} \exp\left[(0.965 - 1) * \frac{96485 \frac{sA}{mol}}{8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K} * 1.5V\right]$$

$$r_2 = 1.47 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dia}}$$

4.4.1.12 Salida de cargas en el ánodo

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 3600i_{\text{celda}} - 8Fr_i$$

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 3600s * (0.2)A/\text{dia} - 8 * (96485) \frac{\text{sA}}{\text{mol}} * (7.484 * 10^{-4}) \frac{\text{mol}}{\text{dia}}$$

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 720C - 577.36C$$

$$C_a \frac{d\eta_a}{dt} = 576.12C$$

4.4.1.13 Saldo de cargas en el cátodo

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 3600i_{\text{celda}} - 4Fr_2$$

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 3600s * (0.2)A - 4 * (96485) \frac{\text{sA}}{\text{mol}} * (7.484 * 10^{-4}) \frac{\text{mol}}{\text{dia}}$$

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 720C - 288.83C$$

$$C_c \frac{d\eta_c}{dt} = 430.56 C$$

4.4.1.14 Balance de masa en función de la concentración del sustrato

La tasa de cambio del sustrato se define como:

$$\frac{dS}{dt} = -qX + D(S_0 - S)$$

Aplicando el efecto del flujo de salida

$$D = F_m V_m^{-1}$$

Donde q está relacionado con r_s

$$q = q_{max} \frac{S}{K + S}$$

En un sistema continuo el balance de masa para la biomasa es:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - DX$$

Donde μ se refiere al parámetro tasa de crecimiento de los microorganismos.

4.4.1.15 Ecuaciones de estado

Para facilidad de comprensión se determinara nueva notación:

X_1 representa la concentración del sustrato, x_2 concentraciones de la biomasa, x_3 HCOO⁻, x_4 H⁺
 u tasa de dilución, el sistema dinámico se representa como:

Antes de resolver los siguientes parámetros hay que calcular u : hay que tener en cuenta de que u es dependiente de cada microorganismo, este valor se calculó en base a (Abul 2015)

$$u = q_{max} \frac{S}{K + S} - b$$

$$u = 3 * \frac{10}{27 + 10} - 0.7$$

$$u = 0.11d^{-1}$$

- Consumo en el sustrato

$$x_1' = -q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1)$$

$$x_1 = -3 d^{-1} * \frac{1 \frac{mg}{l}}{27 \frac{mg}{L} + \frac{1mg}{l}} 1.5 \frac{mg}{l} + 0.11d^{-1}(20 - 1) \frac{mg}{L}$$

$$x_1 = (-0.161 + 2.09)mg/L$$

$$x_1 = 1.929 \frac{mg}{d.L}$$

Lo que se concluye que se consume 6.33 mg/L de acetato en un día de funcionamiento.

- Consumo de la biomasa

$$x_2' = \left[\mu_{max} \frac{x_1}{K + x_1} - b - u \right] x_2$$

$$x_2 = \left[0.5d^{-1} \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} - 0.7d^{-1} - 0.11d^{-1} \right] * 1.5 \frac{mg}{L}$$

$$x_2 = -1.19 \frac{mg}{d.L}$$

El signo negativo nos da a entender que la biomasa se genera, este aumento se debe a la conversión del sustrato en biomasa, es decir que hay 1.19 mg/L de biomasa generada en un día.

- Generación de HCOO-

$$x_3' = 2 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$x_3 = 2 \left(-3d^{-1} * \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} 1.5 \frac{mg}{L} + 0.11d^{-1}(20 - 1) \frac{mg}{L} \right)$$

$$x_3 = 3.858 \frac{mg}{d.L}$$

En la generación de radicales HCOO- hay una producción diaria de 3.858 mg/L.

- Generación de H⁺

$$x_4' = 9 \left(q_{max} \frac{x_1}{K + x_1} x_2 + u(S_0 - x_1) \right)$$

$$x_4 = 9 \left(-3d^{-1} * \frac{1 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1 \frac{mg}{L}} 1.5 \frac{mg}{L} + 0.11d^{-1}(20 - 1) \frac{mg}{L} \right)$$

$$x_4 = 17.36 \frac{mg}{d.L}$$

En este caso hay una producción de 17.36 mg/L diarias de H⁺.

Se supone que el cambio de la actividad para x3 y x4 no afecta la ecuación de concentración de acetato, porque el sistema está cerrado y no hay transferencia de iones dentro o fuera del sistema.

4.4.1.16 Salidas de voltaje en función de la concentración de biomasa y sustrato

Combinando las anteriores formulas se determina una nueva ecuación para determinar la salida de voltaje para el acetato:(Dalak 2012)

$$V_{anodo} = E_{0a} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x_1}{(x_3^2 x_4^9)} \right) - \left[\frac{RT}{nF} \left(\frac{I_{MFC}}{i_0 A_{sur}} \right) + R_{int} I_{MFC} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I_{MFC}}{I_L^R} \right) \right]$$

Para calcular la resistencia interna se usa la siguiente ecuación:

$$R_{int} = R_{MIN} + (R_{MAX} - R_{MIN})e^{-K_R X}$$

X en este caso se refiere a la concentración de la biomasa.

La densidad de corriente se define:

$$j = j_{max} \frac{S}{K + S}$$

Donde S y K son los mismos que antes, la concentración de sustrato y la concentración que da la mitad de la velocidad máxima, respectivamente, j es la densidad de corriente en la parte del ánodo.

Dado que la densidad de corriente es la corriente dividida por el área de superficie (área de superficie del ánodo en este caso), entonces la corriente se convierte en:

$$I_{MFC} = A_{sur} j_{max} \frac{S}{K + S}$$

O

$$I_{MFC} = A_{sur} j_{max} \frac{x_1}{K + x_1}$$

Lo convierte en:

$$V_{celda} = E_{0a} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x_1}{(x_3^2 x_4^9)} \right) - \left[\frac{RT}{nF} \left(\frac{j_{max} \frac{x_1}{K + x_1}}{i_0} \right) + (R_{MIN} + (R_{MAX} - R_{MIN})e^{-K_R x_2}) A_{sur} j_{max} \frac{x_1}{K + x_1} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{A_{sur} j_{max} \frac{x_1}{K + x_1}}{I_L^R} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
V_{celda} = & 0.187 - \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15 K\right)}{\left(8 * 96485 \frac{sA}{mol}\right)} \ln \left(\frac{1.929}{(3.858^2)(17.36^9)} \right) \\
& - \left[\frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15 K\right)}{\left(8 * 96485 \frac{sA}{mol}\right)} \left(\frac{1.2 \frac{A}{m^2} * \left(\frac{1.929 \frac{mg}{L}}{27 \frac{mg}{L} + 1.929 \frac{mg}{L}} \right)}{100 \frac{A}{m^2}} \right) \right. \\
& + (0.1\Omega + (1\Omega - 0.1\Omega)e^{-(27*1.5)}) * \left(0.012 m^2 * 10 \frac{A}{m^2}\right) \\
& * \left(\frac{1.929 \frac{mg}{L}}{\left(\frac{27mg}{L} + 1.929 \frac{mg}{L} \right)} \right) \\
& + \frac{\left(8.314 \frac{J}{Kmol} * 298.15K\right)}{\left(8 * 96485 \frac{sA}{mol}\right)} \ln \left(1 \right. \\
& \left. - \frac{0.012 m^2 * 10 A/m^2 * \left(\frac{1.929 \frac{mg}{L}}{\left(\frac{27 \frac{mg}{L} + 1.929 \frac{mg}{L}} \right)} \right)}{10 A} \right) \left. \right]
\end{aligned}$$

$$V_{celda} = 1.1 V$$

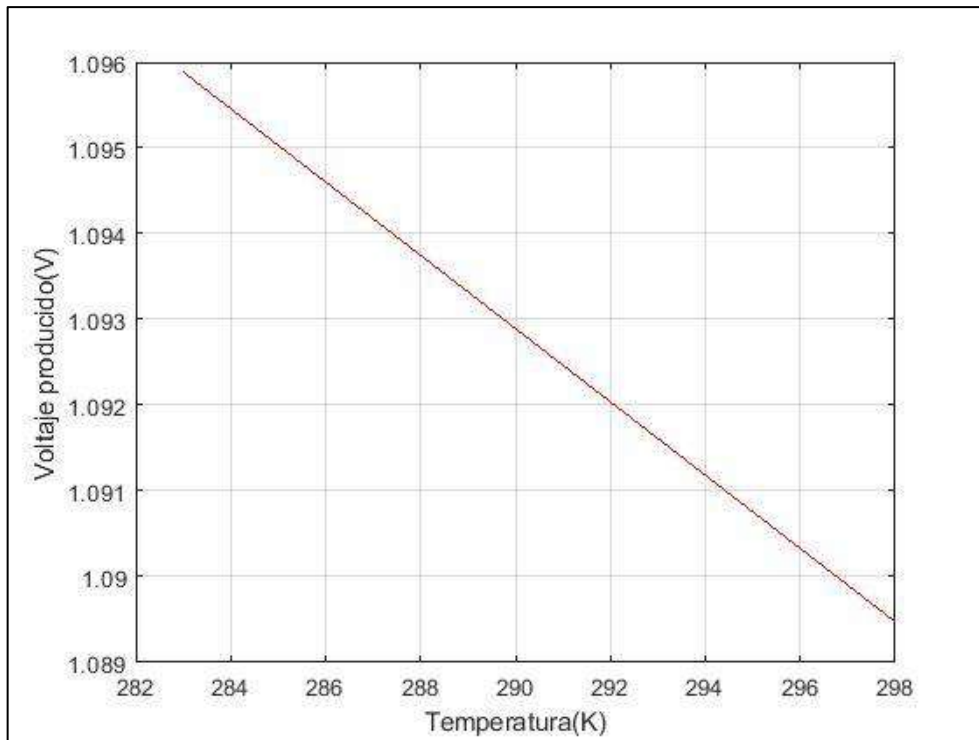


Gráfico 4-4 Grafica Temperatura vs voltaje acetato
 Realizado por: Añilema, Luis. 2019

En esta grafica se determina que mientras a menor temperatura mayor voltaje, esto es debido a la cantidad de biomasa que se forma.

4.4.1.17 Validación del MFC con el sustrato acetato

Para la validación del modelo matemático, calculamos el error relativo en función de los datos obtenidos en el trabajo de titulación (Buñay & Sanunga. 2019)

Tabla 2-4. Datos obtenidos de la operación de la MFC

Datos obtenidos durante la operación de la MFC con sustrato acetato
0.42 V
0.56 V
0,42 V

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Sacamos un promedio

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i + x_n}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{0,42 + 0.56 + 0.42}{3} = 0.46 \text{ V}$$

Para obtener el error relativo

$$E_R = \frac{|A - A'|}{A}$$

$$E_R = \frac{|1.1 - 0.46|}{1.1} * 100$$

$$E_R = 58\%$$

Existe un error del 58% esto es debido a que para la simulación se tomó en condiciones ideales, no tomando en cuenta la resistencia de los materiales ni tampoco el microorganismo.

4.5 Análisis de los resultados

Se tienen los siguientes Resultados:

Tabla 3- 4 Resultados de la simulación

	Glucosa	Acetato
Potencial electromotriz	-0.006 V	0.789 V
Salida de cargas ánodo	611.45 C	576.12 C
Velocidad del consumo de sustrato	2.02 mg/d.L	1.929 mg/d.L
Voltaje(Nernst)	1.2 V	1.05 V
Voltaje(Sobrepotenciales)	1.15 V	1.04 V
Voltaje (Monod-modificado)	1.15 V	1.06 V
Error relativo	68.7%	58%

Realizado por: Añilema, Luis. 2019

Con el sustrato glucosa se tiene una mayor cantidad de bioelectricidad, pero debido a su potencial electromotriz -0.006 V, la conversión del sustrato es más rápida y necesita más energía, caso contrario es el caso del acetato, esto debido a su potencial que es de 0.789 V esto le permite la conversión del sustrato a bioelectricidad.

Para la glucosa casi no hay variación en la simulación del modelo de sobrepotenciales y el de Monod modificado, pues casi se mantiene el voltaje 1.15 V, en el caso del acetato este se debe a la salida de cargas que es muy inferior a la de la glucosa que es de 512.12 C además de que en su reacción solo intervienen 8 electrones, esto no pasa en la glucosa dado que en la reacción esta tiene 24 electrones.

Además en la validación del modelo matemático se calculó los siguientes errores: con el sustrato acetato tiene un error del 58% y con el sustrato glucosa se calculó un error del 68,7% esto se debe a la deficiente producción de bioelectricidad, a la geometría de la celda, el sustrato utilizado, también se debe a que el modelo se realizó a condiciones ideales y no reales.

Los resultados obtenidos en la simulación pueden tener cierta inexactitud esto debido a que la potencia del equipo dónde se llevó a cabo la simulación no es muy potente, además no hay investigaciones desarrolladas en función de la geometría cilíndrica para desarrollar una discusión.

CONCLUSIONES

- Mediante el software COMSOL se simuló, el transporte de masa, difusión, densidad de corriente, sobrepotenciales, el potencial del electrolito, la densidad de corriente del electrolito de cada sustrato; esto indica el funcionamiento de una celda MFC de una sola cámara.
- En el modelado de la transferencia de masa no se pudo obtener un dato preciso, por falta de potencia del hardware, pero sí su coeficiente de difusividad que en el caso del acetato es $3.29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ y en el de la glucosa es $6.53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
- Se desarrolló scripts en Matlab para determinar el comportamiento de la celda en ciertas condiciones, sin embargo solo se lo enfocó en los sustratos glucosa y acetato, si se requiere para otros sustratos es necesario un estudio previo para determinar nuevos parámetros.
- Se evaluó la simulación con efecto del amperaje y también de la temperatura, teniendo como respuesta que cuando se utiliza el modelado electroquímico, el voltaje aumenta muy lentamente en el caso del acetato como: a una temperatura de 288 K tiene un voltaje de 1.048 V mientras a 294 K tiene un voltaje de 1.481 V, caso contrario con el modelo de la biopelícula en el caso del acetato mientras la temperatura aumenta el voltaje disminuye, en el caso del amperaje es casi parecido al caso de la temperatura, esto se explicó en la parte de cálculos de ingeniería.
- Se aplicó el modelo matemático para validar una MFC desarrollada por el GEAA se obtuvo resultados aproximados con margen de error relativo en relación del sustrato: acetato con un error relativo de un 58% y la glucosa con un error relativo de 68,8%, esto se debe a que el modelo está basada en condiciones ideal como: temperatura ambiente, las resistencias entre otras.

RECOMENDACIONES

- Para una simulación óptima es recomendable el uso de equipos con mayor potencia de procesamiento y una alta RAM.
- Tener en cuenta que tipo de microorganismo se está trabajando, dado que existen trabajos realizados con este tipo de microorganismo y tiene ya predefinidos algunos parámetros necesarios para la simulación.
- Tener el software más actual para la simulación, dado que las nuevas actualizaciones contienen nuevas librerías que pueden ayudar en la simulación.

GLOSARIO

MFC	Microbial Fuel Cell
μ	Tasa de crecimiento específica de los microorganismos
μ_{max}	Tasa de crecimiento específica máxima de los microorganismos
S	Concentración del sustrato limitante para el crecimiento
K_s	Constante de la velocidad media
DE	Donador de electrones
EA	Aceptor de electrones
E^0	Potencial en condiciones estándar
E	Potencial del electrodo
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta
n	Cantidad de mol de electrones
F	Constante de Faraday
Q	Cociente de la reacción correspondiente
j	Densidad de corriente del electrodo
j_0	Densidad de corriente de intercambio
z	Numero de electrodos involucrados en la reacción del ánodo
α_c	Coefficiente de transferencia de carga catódica
α_a	Coefficiente de transferencia de carga anódica
η	Sobrepotencial de activación
(B-V-M)	Ecuación de Butler-Volmer-Monod
V_{celda}	Voltaje de salida de una celda
V_c	Potencial del cátodo
V_a	Potencial del ánodo
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico

η_{con}	Sobrepotencial de la concentración
V^0	Potencial termodinámico teórico
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
CCMs	Celdas de combustión microbiana
DQO	Demanda química de oxígeno

BIBLIOGRAFIA

ABUL, A., 2015. Microbial fuel cells : design, control-oriented modeling, and experimental results. , pp. 95.

AHN, Y., et.al, 2014. Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater. *Journal of Power Sources* [en línea], vol. 249, pp. 440-445. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.10.081. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.081>.

BADALAMENTI, J.P., KRAJMALNIK-BROWN, R. y TORRES, I., 2013. Generation of High Current Densities by Pure Cultures of Anode- Respiring. , vol. 4, no. 3, pp. 1-8. DOI 10.1128/mBio.00144-13.Editor.

BOURDAKOS, N., 2012. Construction and Characterization of Microbial Fuel Cells Using a Defined Co-culture of *G. sulfurreducens* and *E. coli*. *University of Toronto*, pp. 1-108.

CALDER, M.A., 2007. Modeling of a Microbial Fuel Cell. , no. August, pp. 110.

COMSOL, S., 2014. Introduction to COMSOL Multiphysics by example. , pp. 1-6.

DALAK, E., 2012. Evaluation of Unified Numerical and Experimental Methods for Improving Microbial Electrochemical Technologies (MXCs). , pp. 91.

ENGINEERING, N. y PUBLISHED, A., 2012. Anode Substrates for Microbial Fuel Cells IMECE2012-87781. pp. 91 ,

GOPALAKRISHNAN, K., VAN LEEUWEN, J. (Hans) y BROWN, R.C., 2012. *Sustainable Bioenergy and Bioproducts: Value Added Engineering Applications 001*. S.l.: s.n. ISBN 9781447123231.

JUNG, S. y REGAN, J.M., 2007. Comparison of anode bacterial communities and performance

in microbial fuel cells with different electron donors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 77, no. 2, pp. 393-402. ISSN 01757598. DOI 10.1007/s00253-007-1162-y.

KASHYAP, D., et.al., 2014. Application of electrochemical impedance spectroscopy in bio-fuel cell characterization: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 39, no. 35, pp. 20159-20170. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.10.003. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.003>.

LIU, Z., et.al., 2009. Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 45, no. 3, pp. 185-191. ISSN 1369703X. DOI 10.1016/j.bej.2009.03.011.

LOGAN, B.E., et.al., 2006. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 17, pp. 5181-5192. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/es0605016.

LOGAN, B.E., LIU, H. y CHENG, S., 2005. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 14, pp. 5488-5493. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/es050316c.

NAJAFPOUR, G.D., et.al., 2009. Low Voltage Power Generation in aBiofuel Cell Using Anaerobic Cultures. *World Applied Sciences Journal* [en línea], vol. 6, no. 11, pp. 1585-1588. ISSN 1818-4952. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/6c83/f862acd75d110f448b877ce7d8572fd4048f.pdf>.

PANT, D., VAN BOGAERT, G., DIELS, L. y VANBROEKHOVEN, K., 2010. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 101, no. 6, pp. 1533-1543. ISSN 09608524. DOI 10.1016/j.biortech.2009.10.017. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.017>.

PARK, I.H., et.al., 2014. Enhanced electrical contact of microbes using Fe₃O₄/CNT nanocomposite anode in mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics* [en línea], vol. 58, pp. 75-80. ISSN 18734235. DOI 10.1016/j.bios.2014.02.044. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.02.044>.

PICIOREANU, C., et.al., 2010. Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry* [en línea], vol. 78, no. 1, pp. 8-24. ISSN 15675394. DOI 10.1016/j.bioelechem.2009.04.009. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.04.009>.

RAHIMNEJAD, M., et.al., 2015. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexandria Engineering Journal* [en línea], vol. 54, no. 3, pp. 745-756. ISSN 11100168. DOI 10.1016/j.aej.2015.03.031. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.031>.

SCHRÖDER, U., 2007. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 21, pp. 2619-2629. ISSN 14639076. DOI 10.1039/b703627m.

SCOTT, K., et.al., 2007. Application of modified carbon anodes in microbial fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 85, no. 5 B, pp. 481-488. ISSN 09575820. DOI 10.1205/psep07018.

SINGH, D., et.al., 2010. Microbial fuel cells: A green technology for power generation. *Annals of Biological Research* [en línea], vol. 1, no. 3, pp. 128-138. ISSN 0976-1233. Disponible en: <http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>.

TOMMASI, T. y LOMBARDELLI, G., 2017. Energy sustainability of Microbial Fuel Cell (MFC): A case study. *Journal of Power Sources* [en línea], vol. 356, pp. 438-447. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.03.122. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.122>.

VIRDIS, B., et.al., 2008. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. *Water Research*, vol. 42, no. 12, pp. 3013-3024. ISSN 00431354. DOI 10.1016/j.watres.2008.03.017.

WATANABE, K., 2008. Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [en línea], vol. 106, no. 6, pp.

528-536. ISSN 13891723. DOI 10.1263/jbb.106.528. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1263/jbb.106.528>.

WEI, J., LIANG, P. y HUANG, X., 2011. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 102, no. 20, pp. 9335-9344. ISSN 09608524. DOI 10.1016/j.biortech.2011.07.019. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.019>.

XIA, C., ZHANG, D., PEDRYCZ, W., ZHU, Y. y GUO, Y., 2018a. Models for Microbial Fuel Cells: A critical review. *Journal of Power Sources*, vol. 373, no. October, pp. 119-131. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.11.001.

XIA, C., et.al., 2018b. Models for Microbial Fuel Cells: A critical review. *Journal of Power Sources* [en línea], vol. 373, no. July 2017, pp. 119-131. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.11.001. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.001>.

YAO, S., et.al., 2016. A two-dimensional, two-phase mass transport model for microbial fuel cells. *Electrochimica Acta* [en línea], vol. 212, pp. 201-211. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2016.06.167. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.167>.

YU, F., CHEN, W. y ZHANG, D., 2016. The Research of Simulation on Eddy Current Separation Process Based on MATLAB and COMSOL. *Procedia CIRP* [en línea], vol. 56, pp. 520-523. ISSN 22128271. DOI 10.1016/j.procir.2016.10.102. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.10.102>.

ZENG, Y., et.al., 2010. Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 79-89. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2009.06.101.

ZHOU, M., et.al., 2011. An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources* [en línea], vol. 196, no. 10, pp. 4427-4435. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.01.012. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.012>.

ANEXOS

ANEXO A. CONVERSIÓN DE BIOMASA

```
%Programa para calcular la conversion de biomasa, sustrato
%Donde
%- umax= tasa de crecimiento maximo de utilizacion del sustrato
% - x1 =concentracion del sustrato
% - K = concentracion media dada de la tasa maxima dada.
% - b = coeficiente de descomposicion endogena
% - u = tasa de crecimiento especifico de biomasa
% - x20 = concentracion de la biomasa inicial
%Para resolver la ecuacion anteriormente mencionada tenemos que calcular
%(u), con la ecuacion:
%-----u=umax(S/(K+S))-b
umax=[0.7]; % 1/d
b=[0.4]; % 1/d
K=[17]; % mg/L
S= [50] ; % mg/L
u= umax*(S/(K+S))-b
%calculo de la conversion del sustrato
% ----x1=-qmax(xAc/(K+Ac))*xBio+u(S0-xAc)
% se supone que x1= S dado que se encuentra en estado estacionario
qmax=[3]; %1/d
xAc=[S]; %mg/L
xBio=[1.5]; %mg/L
S0=[60]; %mg/L
x1=-qmax*(xAc/(K+xAc))*xBio+u*(S0-xAc)
%calculo de la biomasa consumida
% -----x2=[umax*(x1/(K+x1))-b-u]*x20
x2=(umax*(x1/(K+x1))-b-u)*xBio
```

ANEXO B. VELOCIDAD DE REACCIÓN

```
%Velocidad de reaccion del ánodo
%---r1=k1*exp((aF/RT)*na)*(Cac/(Kac+Cac))*X
%Donde:
k1=[7.21e-8];
a=[0.014];
F=[96485.14];
R=[8.314];
na=[0.6];
Cg1=[1];
Kg1=[7.12e-10];
X=[1.5];
T=[298.15];
r1=k1*exp(((a*F)/(R*T))*na)*(Cg1/(Kg1+Cg1))*X
%Velocidad de reaccion del catodo
%--r2=-k2*(Co2/(Ko2+Co2))*exp((B-1)*(F/(R*T))*nc)
%Donde
%sabiendo que B=1-a^2
B=1-a^2;
Co2=[0.3125];
k2=[1.11e-3];
Ko2=[8.44e-4];
nc=[1.5];
r2=-k2*(Co2/(Ko2+Co2))*exp((B-1)*(F/(R*T))*nc)
```

ANEXO C . VOLTAJE TEÓRICO MONOD

```
function [VR] = VMFCMA(i0)
%Esta funcion calcula el voltaje teorico en el anodo de una camara
anodica,
%cuando la concentracion del sustrato es 1M acetato
T=283:1:298;
E0=0.187;
A=0.012;
R=[8.314];
F=[96485];
jmax=1.2;
K=20;
n=8;
x1=1.929;
x2=1.19;
x3=3.858;
x4=17.36;
IR=1;
Rmin=0.1;
Rmax=1;
V1 = E0-[(R*T)/(n*F)]*log(x1/[(x3^6)*(x4^24)])-
([(R*T)/(n*F)]*(jmax*(x1/(K+x1)))/i0)+(Rmin+(Rmax-Rmin)*exp(-
(K*x2)))*A*jmax*(x1/(K+x1))+((R*T)/(n*F))*log(1-
((A*jmax)*(x1/(K+x1))/IR))
% Calculo de la camara catodica que es al aire
%tiene las siguientes condiciones:
E1=[1.23];
Co=[0.3125];
CH1= [0.3125];
V2 = E1-((R*T)/(n*F))*log(1/((Co^2)*(CH1^8)))
VT=V2-V1;
VT=VT
plot(T,VT,'r'), grid
xlabel('Temperatura(K)');
ylabel('Voltaje producido(V)');
end
```

ANEXO D. CÁLCULO VOLTAJE TEÓRICO NERNST

Acetato

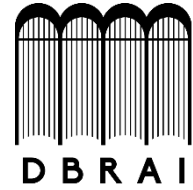
```
function [VR] = VMFC2(E0)
%Esta funcion calcula el voltaje teorico en el anodo de una camara
anodica,
%cuando la concentracion del sustrato es 1M
T=283:1:298;
Ca=1;
n=8;
Chc=0.3;
CH=0.3;
R=[8.314];
F=[96485];
V1 = E0 - ((R*T) / (n*F)) * log(Ca / ((Chc^2) * (CH^9)))
% Calculo de la camara catodica que es al aire
%tiene las siguientes condiciones:
E1=[1.23];
Co=[0.3125];
CH1= [0.3125];
V2 = E1 - ((R*T) / (n*F)) * log(1 / ((Co^2) * (CH1^8)))
VT=V2-V1
plot(T,VT,'r'), grid
xlabel('Temperatura(K)');
ylabel('Voltaje producido(V)');
end
```

glucosa

```
function [VR] = Vteoricol(E0)
%Esta funcion calcula el voltaje teorico en el anodo de una camara
anodica,
%cuando la concentracion del sustrato es 1M
T=283:1:298;
n=24;
Cc=1;
Cd=0.42;
CH=0.42;
R=[8.314];
F=[96485];
V1 = E0 - ((R*T) / (n*F)) * log(Cc / ((Cd^6) * (CH^24)))
% Calculo de la camara catodica que es al aire
%tiene las siguientes condiciones:
E1=[1.23];
Co=[0.3125];
CH1= [0.3125];
V2 = E1 - ((R*T) / (n*F)) * log(1 / ((Co^2) * (CH1^8)))
VT=V2-V1
plot(T,VT,'r'), grid
xlabel('Temperatura(K)');
ylabel('Voltaje producido(V)');
end
```



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO**



**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS
PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN**

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 0/ 02 / 2020

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Luis Miguel Añilema Buñay
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniero Químico
f. Analista de Biblioteca responsable: