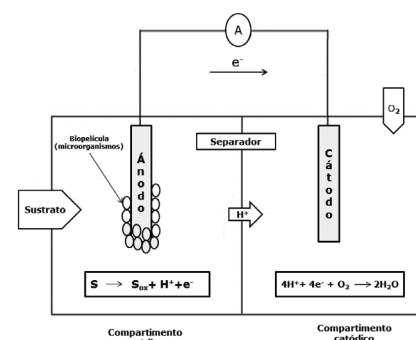


Avances recientes en modelado y simulación de pilas de combustible microbianas

RECENT PROGRESS IN MODELING AND SIMULATION OF MICROBIAL FUEL CELL

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/7082> | Recibido: 22/01/2014 • Aceptado: 20/08/2014

Victor Manuel Ortiz-Martínez¹, María José Salar-García¹, Antonia Pérez-de los Ríos², Francisco José Hernández-Fernández¹, Sergio Sánchez-Segado¹, José Alberto Egea-Larrosa³, Luis Javier Lozano-Blanco¹

¹ Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Campus Muralla del Mar, C/ Doctor Fleming S/N, E-30202 Cartagena, Murcia, victor.ortizmartinez@hotmail.com, salar.mj@gmail.com.

² Universidad de Murcia, Departamento de Ingeniería Química, Campus de Espinardo, E-30071 Murcia.

³ Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Matemática Aplicada y Estadística, Campus Muralla del Mar, C/ Doctor Fleming S/N, E-30202 Cartagena, Murcia.

ABSTRACT

• Microbial Fuel Cells offer promising prospects on the renewable energy field as they make it possible to produce electrical power and treat the wastewater, which is used as fuel, simultaneously. The interest for the study and development of this technology has significantly increased from the eighties to nowadays. Since then many scientific efforts have been made in order to optimize these devices by focusing on experimental work. In contrast, the modeling and optimization of MFCs have taken more time to attract researchers' attention and only recently more works on modeling have proliferated. The current article is aimed at looking into the state of the modeling and simulation of MFCs owing to their importance in the understanding and optimization of this technology. To that end, we have carried out a review of the most prominent models released up to now and classified them. Eventually, we will discuss the outcomes obtained by the application of these models to different MFC set-ups, whose main components and fuel input vary from case to case and let us gather worthy information on the performance of this type of cells.

• **Keywords:** Renewable Energy, Microbial Fuel Cell, Modeling, Simulation, Optimization.

RESUMEN

Las Pilas de Combustible Microbianas (MFCs) ofrecen perspectivas prometedoras en el campo de las energías renovables por permitir de forma simultánea la producción de energía eléctrica y el tratamiento de agua residual empleada como combustible. El interés por el estudio y desarrollo de esta tecnología aumentó de manera significativa a partir de los años ochenta. Desde entonces son muchos los esfuerzos científicos que se han centrado en su optimización por medio de trabajos experimentales. La modelización y simulación de MFCs, en cambio, ha tardado más tiempo en recibir la atención de investigadores y sólo recientemente han proliferado los trabajos en este campo.

El presente artículo tiene por objeto ofrecer una visión global sobre los trabajos más destacados de modelización y simulación de MFCs por su importancia en la comprensión del funcionamiento de estas pilas y la búsqueda de una mejora de su eficiencia. Para ello se lleva a cabo una revisión y clasificación de los modelos más representativos publicados hasta el momento y una discusión de los resultados más importantes, que nos permiten obtener información relevante sobre esta tecnología.

Palabras clave: Energía Renovable, Pila de Combustible Microbiana, Modelización, Simulación, Optimización.

1. INTRODUCCIÓN

Las Pilas de Combustible Microbianas (en adelante MFCs) emplean microorganismos para transformar la energía química presente en un combustible en energía eléctrica. Si se utiliza agua residual como combustible se produce al mismo tiempo su tratamiento y depuración, obteniéndose una doble ventaja [1, 2]. Este proceso tiene lugar por la oxidación del sustrato en el ánodo gracias a la acción de bacterias electroactivas, dando lugar a una corriente eléctrica si se conecta externamente el ánodo y el cátodo [3].

Actualmente, la aplicación a gran escala de esta tecnología es inviable debido a su ineficiencia: las densidades de potencia alcanzadas son bajas y los costes de material y diseño elevados [4]. Esto supone una motivación extra para la comunidad científica a la hora de hacerla técnicamente viable. La mayoría de trabajos publicados sobre MFCs están basados en estudios experimentales [5]. Sólo en las dos últimas décadas ha surgido un mayor interés por centrar esfuerzos en la modelización y simulación de MFCs.

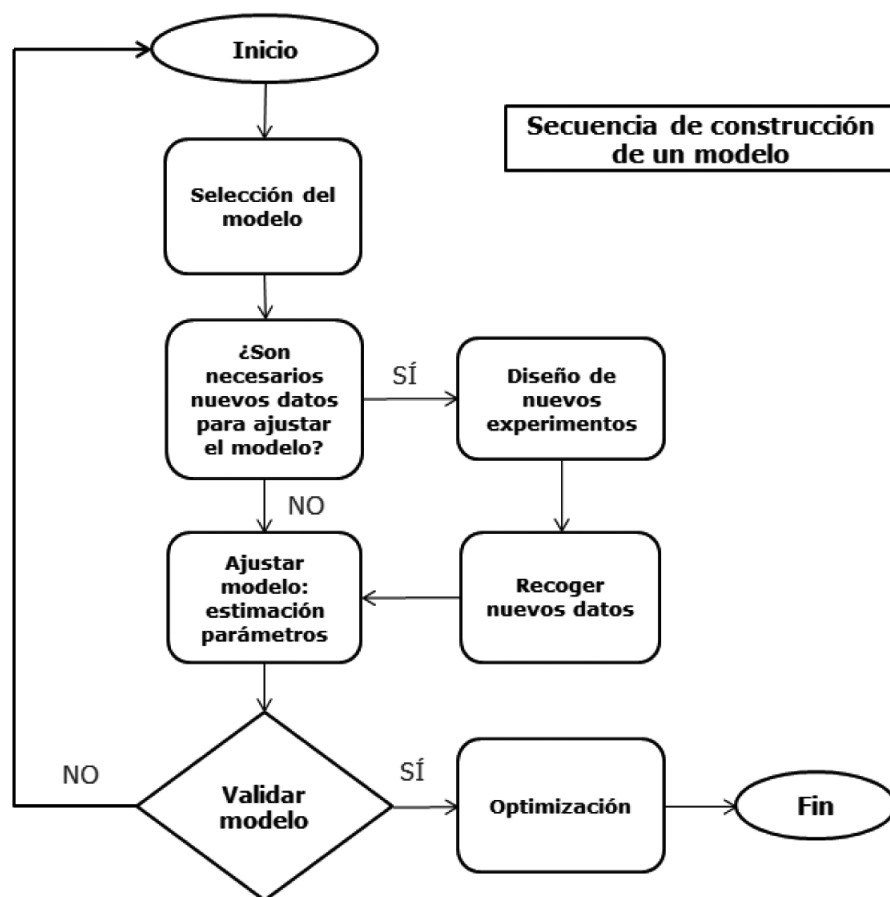


Fig. 1: Secuencia de construcción de un modelo, Spiegel [6]

importante ahorro en tiempo y costes de experimentación, obteniendo así información valiosa para la optimización de esta tecnología [5]. En la Fig. 1 se muestra la secuencia típica para la construcción de un modelo [6].

2. MODELIZACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

Los fenómenos que tienen lugar en las MFCs son numerosos y complejos, interviniendo diferentes procesos biológicos, físico-químicos y electroquímicos [7]. El objetivo de un modelo es reproducir el comportamiento de un sistema mediante un conjunto de leyes y ecuaciones, por lo que la complejidad y naturaleza dinámica de las MFCs suponen una limitación importante. La Fig. 2 recoge el esquema general de una MFC de doble cámara.

La complejidad de un modelo depende de la dimensión escogida así como del grado de detalle de los procesos y simplificaciones o supuestos que se establezcan. La robustez del modelo será respaldada por su capacidad de predicción, llegando a un compromiso entre tiempo de cálculo, complejidad del modelo y precisión en los resultados.

Por otro lado hay que señalar la disparidad de configuraciones que aparecen en la bibliografía y condiciones de operación bajo las que operan. Como ejemplo, en los estudios más tempranos [8] hay configuraciones que utilizan un mediador químico para hacer posible la transferencia de electrones del sustrato al ánodo, mientras que en los más recientes [9] éste es reemplazado por bacterias electroactivas. En este trabajo los modelos se clasifican en: (i) modelos centrados en el estudio del ánodo (ii) modelos globales que consideran tanto el ánodo como el cátodo (iii) modelos específicos para un determinado componente o fenómeno.

La Tabla I muestra, a modo de resumen, los tipos de modelos y las leyes y enunciados observados en la literatura.

La Tabla II recoge el enunciado general de las ecuaciones más empleadas en la construcción de modelos de MFCs. Su aplicación está sujeta a la configuración concreta de cada sistema así como de las especies químicas presentes.

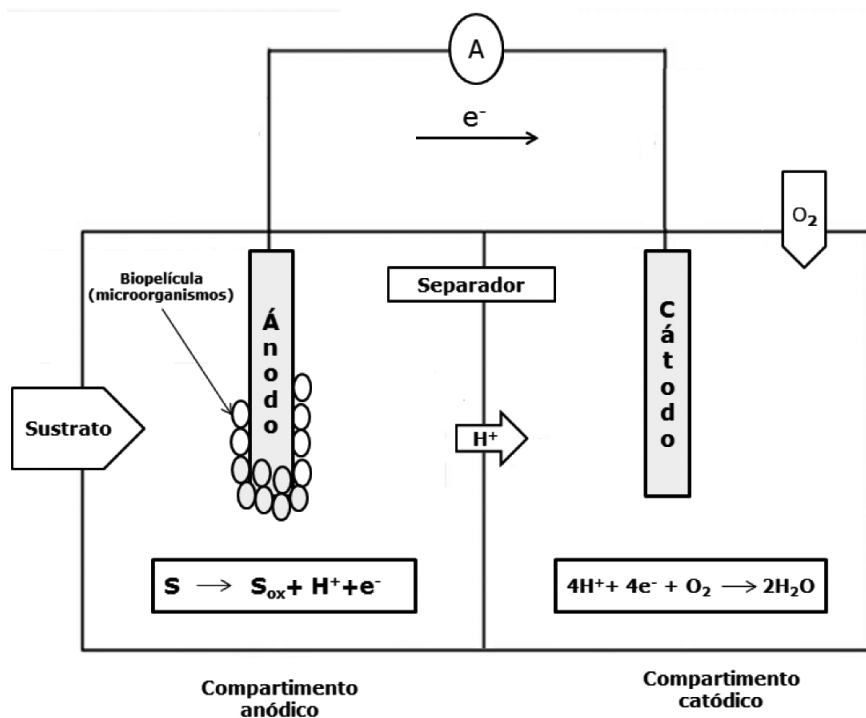


Fig. 2: Esquema Pila Combustible Microbiana de doble cámara

La simulación bajo diferentes condiciones de operación permite contemplar el estudio de múltiples escenarios con un

Tipos de modelos y leyes empleadas para la modelización de MFCs	Tipos de modelo	Centrados en el ánodo, globales y componentes.
	Dimensión del modelo	1-D, 2-D ó 3-D
	Comportamiento del sistema	Dinámico / Estado estacionario
	Fases de estado a considerar	Gas, líquido y/o líquido-gas.
	Crecimiento biopelícula y cinética del sistema	Ecuación de Monod; Bulter-Volmer; Ecuación de Tafel; Cinética compleja
	Transporte de masa	Nernst-Planck; Ley de Fick; Maxwell-Stefan y otros.
	Comportamiento electroquímico	Ley de Ohm, Butler-Volmer, Nernst y otros.
	Grado de simplificación	Ley de los gases ideales, caídas óhmicas, concentración uniforme, tipo de flujo, etc.

Tabla I: Modelos en la literatura

Ecuación de Monod	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$ μ: velocidad específica de crecimiento de microorganismos; $\mu_{\max}$: velocidad máxima de crecimiento de microorganismos; S: concentración del sustrato; K_s: valor de S cuando $\mu/\mu_{\max} = 0,5$.
Ecuación de Bulter-Volmer	$i = i_0 \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - i_0 \cdot \exp \left[-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right]$ i: densidad de corriente; i_0: densidad de corriente de intercambio; E: potencial de electrodo; E_{eq}: potencial de equilibrio; T: Temperatura ; n: número de electrones que intervienen en la reacción; F: constante de Faraday; R: constante de los gases ideales ; α: coeficiente de transferencia de carga.
Ecuación de Tafel	$E - E_{eq} = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \cdot \ln \frac{i}{i_0}$ i: densidad de corriente; i_0: densidad de corriente de intercambio; E: potencial de electrodo; E_{eq}: potencial de equilibrio; T: Temperatura ; n: número de electrones que intervienen en la reacción; F: constante de Faraday; R: constante de los gases ideales ; α: coeficiente de transferencia de carga.
Ecuación Nernst	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$ E: potencial corregido del electrodo; E^0: potencial en condiciones estándar; R: constante de los gases ideales; T: temperatura; n: número electrones que participan en la reacción; F: constante de Faraday; Q: cociente de reacción (Dado: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, entonces $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$)
Ecuación Nernst-Planck	$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D \nabla c - uc + \frac{Dze}{k_B T} c (\nabla \phi + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}) \right]$ t: tiempo; D: difusividad de las especies químicas; c: concentración de las especies químicas; u: velocidad de flujo; z: valencia de las especies iónicas; e: carga elemental; k_B: constante de Boltzmann; T: temperatura.
Ley de Fick	$\mathbf{j} = -D \cdot \nabla c$ j: flujo de difusión; D: difusividad; c: concentración.
Maxwell-Stefan	$\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \nabla \ln a_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\chi_i \chi_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_i c_j}{c^2 \mathfrak{D}_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j}{c_j} - \frac{\vec{J}_i}{c_i} \right)$ χ: fracción molar; μ: potencial químico; a: actividad; i, j: índices componentes i, j; n: número de componentes; $\mathfrak{D}_{ij}$: coeficiente de difusión Maxwell-Stefan; $\vec{v}_i$: velocidad de difusión para el componente i; c_i: concentración molar del componente i; c: concentración molar total; $\vec{J}_i$: Flujo del componente i.
Ley de Ohm	$V = I \cdot R$ V: voltaje; I: intensidad de corriente; R: resistencia.

Tabla II: Enunciado general de las ecuaciones más empleadas en modelado de MFCs.

3. PRINCIPALES MODELOS DESARROLLADOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

El primer modelo sobre MFCs que aparece en la literatura pertenece a Zhang et al. [8]. Este primer modelo unidimensional está basado en una configuración de doble cámara operando en carga discontinua (residuo marino fermentado). El compartimento anódico incluye un mediador químico [2-hidroxil-1,4-naftoquinona, HNQ] que cede los electrones resultantes de la oxidación del sustrato al ánodo. El modelo considera que el factor limitante del proceso es el ánodo y, por tanto, basa en él la modelización de todo el dispositivo.

En aras de la simplicidad, se asumen algunos supuestos que serán comunes en modelos posteriores. Por ejemplo, todos los procesos de transporte de materia en el ánodo y el cátodo son lo suficientemente rápidos en comparación con las reacciones bioquímicas y redox como para considerar una concentración uniforme de todas la especies [10]. Las ecuaciones principales que se emplean son (i) ecuaciones de balance de materia atendiendo a la cinética de las reacciones redox del sustrato y del mediador químico en el ánodo, incluyendo las ecuaciones de *Monod* (ii) ecuación para el cálculo de corriente producida mediante la ley de *Faraday* y (iii) comportamiento electroquímico modelizado por la ecuación de *Nernst* combinada con la ecuación de *Tafel* para el cálculo de sobrepotencial de la pila.

Validado el modelo, se estudia la relación entre intensidad producida y distintas variables de proceso tales como concentración óptima de sustrato y de mediador químico. Éste último es de elevado coste y alta toxicidad, requiriendo un empleo mínimo. Aunque la simplicidad del modelo no permite analizar en profundidad otros fenómenos, es suficiente para establecer decisiones de operación y control, y sirve de punto de partida para clasificar el resto de modelos de la literatura.

3.1. MODELOS CENTRADOS EN EL ÁNODO

Bajo este título son clasificados los modelos que consideran el ánodo como factor limitante, esto es, idealmente todos los protones y electrones generados en el ánodo son consumidos en la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo, de manera que la producción de energía depende enteramente de la actividad anódica. El modelo anterior pertenece a este grupo y también la mayoría de modelos publicados.

No es hasta 2007 cuando aparecen nuevos trabajos. Entre ellos, el modelo de Picioreanu et al. [11] es desde todo punto de vista más complejo que el anterior, ya que se desarrolla en dos y tres dimensiones. El modelo está centrado en la explicación del comportamiento electroactivo de los microorganismos presentes en el ánodo. En un paso posterior, Picioreanu et al. [12] integran este modelo con el de digestión anaerobia de IWA ADM1 [13], que tiene en cuenta la competencia entre bacterias metanogénicas y anodofilicas.

El modelo inicialmente propuesto por Picioreanu et al. [11] describe el compartimento anódico de una pila alimentada continuamente con acetato. El modelo está dividido en dos apartados o submodelos, según la propia terminología de los autores: i) submodelo electroquímico y ii) submodelo de la biopelícula y de las especies en disolución del ánodo. En la Fig. 3 se presenta el esquema de funcionamiento de una MFC para este modelo.

El submodelo electroquímico se basa en el cálculo de densidad de corriente eléctrica sobre la superficie del electrodo a partir de la ecuación de *Bulter-Volmer* [14], que tiene en cuenta la reacción de reducción del mediador y las concentraciones de las especies implicadas:

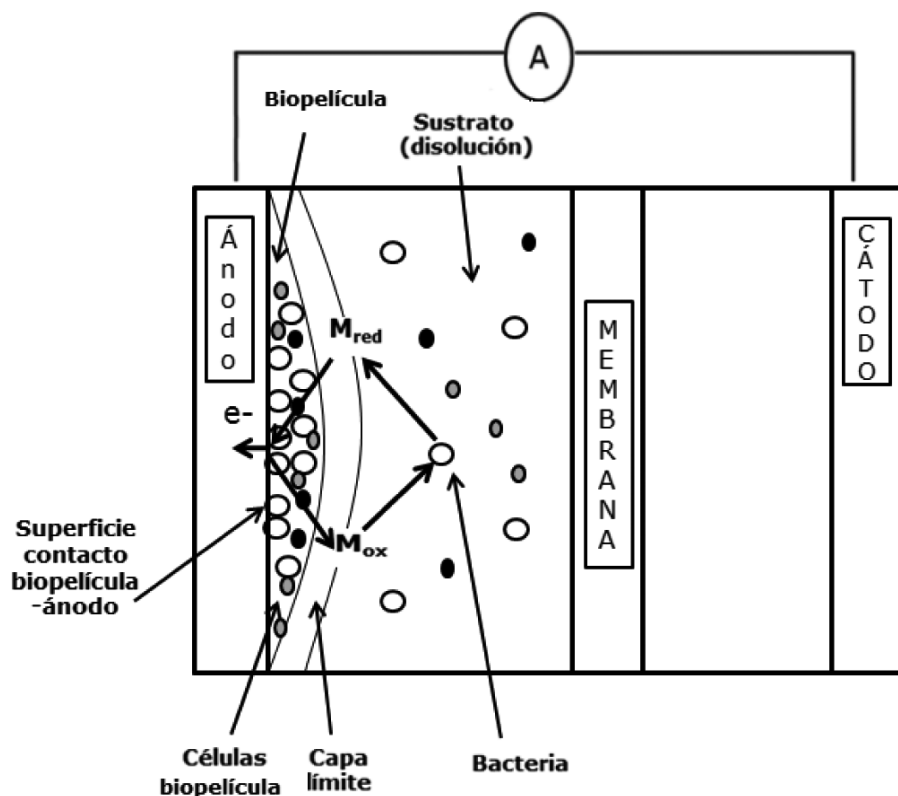


Fig. 3: Esquema de funcionamiento de una MFC para el modelo Picioreanu et al. [11, 12]

Respecto al estudio de la biopelícula y fase líquida del ánodo (con *células en suspensión*), el modelo ofrece un análisis detallado de las especies en juego, la reacción de oxidación del sustrato y el crecimiento de microorganismos anodofilicos. Asimismo, son planteados los balances de materia para ambas regiones. Otra novedad en relación al modelo de Zhang et al. [8] es la introducción de la variable pH que, entre otras cosas, afecta a la velocidad de oxidación del mediador químico.

El trabajo presenta un primer estudio unidimensional de los perfiles de evolución de variables clave para distintos escenarios: intensidad de corriente, crecimiento de la biopelícula, biomasa en suspensión, etc. En un segundo paso, realiza una simulación 2D considerando como referencia espacial la superficie del electrodo y una simulación 3D incorporando la evolución temporal que permite estudiar la formación de la biopelícula de forma dinámica.

Entre las condiciones de operación estudiadas, destaca el valor de resistencia externa, favoreciéndose el funcionamiento de la pila a valores bajos.

Como se ha adelantado, Picioreanu et al. [12] integra el modelo bioquímico de digestión anaerobia de IWA (ADM1) -adaptándolo al sustrato empleado y la presencia de mediador químico- con el modelo que se acaba de exponer. Con esta combinación se tiene en cuenta la competencia entre bacterias anodofilas y metanogénicas. Las primeras degradan la materia orgánica mediante oxidación anodofílica liberando protones y electrones que favorecen la producción de energía, mientras que las segundas degradan la materia produciendo metano y contrarrestando la eficiencia eléctrica de la pila [13]. Se confirma lo estudiado con el modelo anterior: valores de resistencia externa bajos favorecen la producción de bacterias anodofilas frente a las metanogénicas.

Posteriormente, Picioreanu et al. [15] proponen otra extensión del modelo inicial [11] con una doble perspectiva macro-balances de masas para la disolución anódica y biomasa- y micro, que incluye la ecuación de *Nernst-Planck* aplicada a los flujos de iones junto con los balances de carga, en lugar de un balance a nivel molecular por difusión únicamente. El objetivo es estimar la distribución del valor de pH en la geometría de la pila (2D), ya que la acidificación del ánodo es uno de los factores limitantes más importantes.

Otro de los modelos destacados es el de Marcus et al. [16] que propone un modelo unidimensional y dinámico para el estudio de la biopelícula del ánodo. Este estudio no contempla el empleo de un mediador químico, la transferencia de electrones se realiza directamente desde el sustrato por medio de la biopelícula al ánodo, gracias a la acción de microorganismos electroactivos como la *Geobacter sulfurreducens* [17]. Esta biopelícula, que crece sobre la superficie anódica, consta de una parte conductora y otra inactiva.

El modelo incluye (i) la velocidad de producción de electrones relacionada con la velocidad de degradación del sustrato mediante la combinación de las ecuaciones de *Monod* y *Nernst*, (ii) los balances de masa que tienen en cuenta los fenómenos de difusión para la parte activa del sustrato, la parte inactiva de biomasa y el transporte de electrones, (iv) la ley de Ohm para el cálculo de densidad de corriente y (v) potencial local mínimo necesario para mantener el biopelícula en estado estacionario.

El modelo de Marcus et al. [16] es de gran interés por su aportación a la comprensión del mecanismo de transferencia de electrones al ánodo, puesto que este factor tiene relación directa con la producción de corriente eléctrica, permitiendo analizar su valor en función de parámetros tales como la concentración del sustrato empleado, valores de potencial localizado, la conductividad de la biopelícula, su espesor y el gradiente de concentración de las especies implicadas.

Merkey y Chopp [18] desarrollan un modelo multidimensional 2D a partir del modelo de Marcus et al. [16] para explicar la relación entre potencia producida y factores como la geometría de la pila y parámetros operacionales. El modelo considera tres regiones de estudio fundamentales: la solución sustrato (zona líquida), biopelícula y electrodo sólido. Las zonas de intersección entre las regiones principales del ánodo son las de interfase líquido-biopelícula y biopelícula ánodo, que estudiadas separadamente incrementan la complejidad del modelo y lo completan. La complejidad matemática de este enfoque necesita un análisis pormenorizado y es ejemplo de la evolución de la tipología de modelos que aparecen en la literatura. Tanto el modelo de Marcus como esta versión extendida presentan, debido a esta complejidad, una alta robustez.

Basado también en el modelo de Marcus aparece un novedoso trabajo de Sedaqatvand et al. [19] que consiste en una versión extendida de aquél combinado con un Algoritmo Genético para determinar ciertos parámetros de diseño para una MFC dada. La configuración a la que se aplica es de tipo anular y cámara simple.

Con la implementación del Algoritmo Genético se busca minimizar la diferencia entre los datos obtenidos vía simulación y datos experimentales (función objetivo) mediante el ajuste de tres parámetros de valores no conocidos relacionados con la conductividad de la biopelícula, la densidad de bacterias activas y el potencial de la pila. La validación de dichos parámetros son corroborados con valores publicados en la literatura. Con la introducción de este tipo de algoritmos, se evita la determinación de parámetros de ajuste por experimentación.

Pinto et al. [20] publican un modelo unidimensional para una configuración de cámara simple alimentado con acetato y nutrientes en modo continuo y un separador tipo *J-Cloth*. El modelo tiene en cuenta el fenómeno de metanogénesis. En la Fig. 4 aparecen los dos tipos de procesos que se obtienen de la digestión del sustrato, diferenciando entre bacterias anodofili-

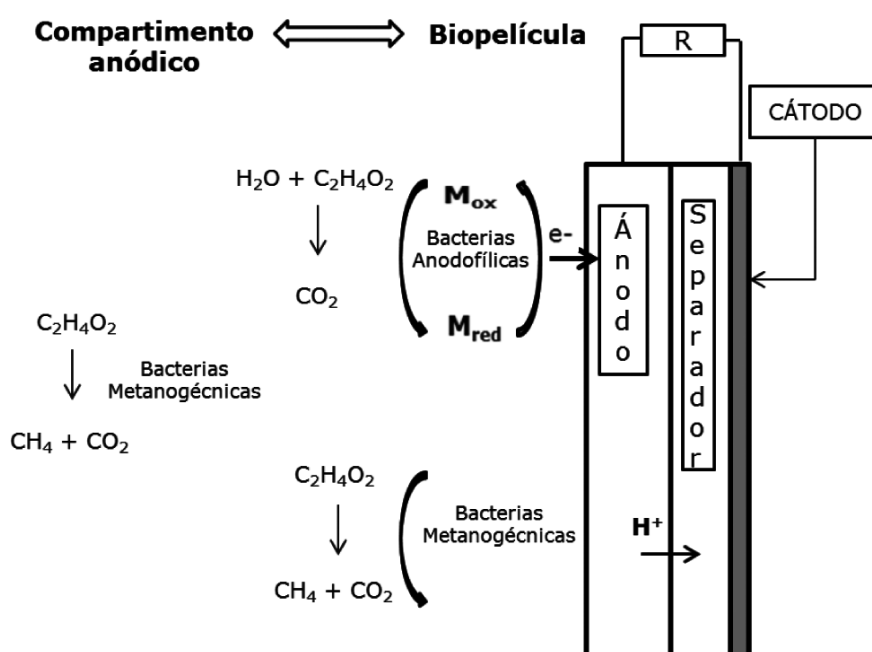


Fig. 4: Esquema de digestión del acetato en MFCs

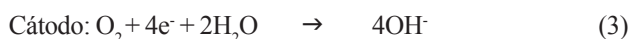
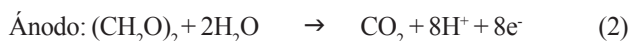
cas y metanogénicas. El planteamiento del modelo es claro: (i) balance de materia en el ánodo para el sustrato y la población de microorganismos anodofilicos y metanogénicos (ii) balance de materia intracelular, para las especies oxidada y reducida de las bacterias que transfieren los electrones, (iii) cinética descrita por las ecuaciones de *Monod* y (iv) modelo electroquímico empleando la ley de *Ohm*, la ecuación de *Nernst* y el balance de pérdidas de tensión, incluyendo la ecuación de *Bulter-Volmer* para el cálculo de pérdidas por activación.

Del estudio de los diferentes casos simulados se concluye que el crecimiento de la población de bacterias anodofilicas depende del valor de resistencia externa, dándose un rendimiento óptimo cuando la resistencia externa es igual a la resistencia interna de la pila. Por otra parte, la concentración del sustrato no debe ser ni muy baja –por defecto de combustible– ni muy alta, ya que en ese caso el crecimiento de la población de bacterias metanogénicas sería muy elevado.

El modelo de Pinto et al. [20] posee un planteamiento más general que el de Markus et al. [16], específicamente diseñado para analizar la región de la biopelícula y entender el proceso de transferencia de electrones de éste al ánodo.

3.2. MODELOS GLOBALES

Los modelos globales son aquellos que estudian tanto el ánodo como el cátodo para simular el comportamiento de la pila, sin presuponer que la reacción anódica es el factor limitante del sistema. Este tipo de modelos tiene mucha menos presencia en la literatura que los anteriores y como ejemplo representativo se estudia, en primer lugar, el de Zeng et al. [21]. Este trabajo modeliza una configuración de doble cámara empleando acetato como combustible y *Nafion 117®* como separador. Las reacciones modelizadas son:



Estas reacciones son descritas desde un punto de vista electroquímico y cinético combinando las ecuaciones de *Monod* y *Bulter-Volmer*. El modelo no tiene en cuenta de forma explícita la participación de protones H^+ en la reacción catódica en aras de la simplicidad. Además, considera que otras especies tipo M^+ (ej. Na^+ , K^+) pueden pasar al cátodo.

Los compartimentos anódico y catódico son modelizados como reactores continuamente agitados. El valor de densidad de corriente de la pila se calcula relacionándola con el flujo de iones M^+ a través de la membrana. Con el balance de cargas en el ánodo y cátodo, y teniendo en cuenta los sobrepotenciales de ambos, se calcula el voltaje final, completándose así el modelo eléctrico.

El planteamiento anterior engloba un conjunto de parámetros entre los que se cuentan constantes, geometría de la pila, variables de operación y un conjunto de seis parámetros de ajuste estimados con datos experimentales (parámetros cinéticos de las reacciones en el ánodo y el cátodo, y coeficientes de transferencia de carga en éstos).

Entre los resultados se obtiene que la potencia producida es más sensible, por este orden, a la variación de la concentración de combustible, el coeficiente de transferencia de carga

catódico y la constante cinética de la reacción anódica. También que la reacción catódica es uno de los factores limitantes más significativos, lo que contrasta con los modelos del apartado anterior, que consideran que la reacción del ánodo es el factor limitante del sistema. La limitación más notoria de este modelo es que no se puede estudiar ni predecir el comportamiento de la biopelícula.

En este grupo también encontramos el trabajo de Oliveira et al. [9] que presenta un modelo unidimensional que, además de englobar los procesos de transferencia de masa y de carga, formación de la biopelícula y estudio de las reacciones bioelectroquímicas, tiene en cuenta los procesos de transferencia de calor. El modelo está aplicado a una MFC de doble cámara alimentada con acetato.

Desde el punto de vista del balance de materia, el planteamiento es similar a otros trabajos que analizan el compartimento anódico como un reactor tipo CSTR. El balance de materia es relacionado con los gradientes de concentración mediante la ley de difusión de *Fick*. También, como en otros modelos, la intensidad es relacionada con el ratio de oxidación del sustrato, incluyéndose las ecuaciones de *Monod* y de *Tafel* para describir el proceso de degradación biológica y las reacciones electroquímicas. Paralelamente, la modelización del cátodo se basa en la ecuación de reducción del oxígeno.

Como ya se ha apuntado, el modelo incluye un estudio de transferencia de calor para el ánodo y el cátodo mediante balance de energía (calor aportado por las reacciones electroquímicas, energías de activación, etc). Con ello es posible obtener perfiles de temperatura a lo largo de la celda. Comparado con el modelo de Zeng et al. [21], el de Oliveira resulta más preciso, en términos de correlación entre datos experimentales y simulados, al menos a medias y bajas densidades de corriente, por la inclusión del estudio de transferencia de calor. También aquí se concluye que el cátodo es el factor limitante más significativo de la pila: el sobrepotencial, que se incrementa cuando lo hace la densidad de corriente, es más elevado para el cátodo que para el ánodo.

Existen otros trabajos que analizan las pilas de combustible desde un punto de vista global, por ejemplo, Calder et al. [22] que implementan el sistema en un programa de simulación, *Fluent*, que ofrece un paquete integrado para seleccionar las leyes que describen los fenómenos de las pilas y así modelizar el sistema. Este modelo está basado en una configuración de doble cámara alimentado con ácido láctico, la bacteria *Shewanella oneidensis MR-1* y como separador *Nafion 117®*. Alineándose con los modelos del primer grupo, asume que el factor limitante del sistema es la reacción del ánodo. Este trabajo es interesante por su amplio estudio de los fenómenos de difusión y la forma en que afectan al comportamiento de la pila. El modelo no es tan relevante desde el punto de vista de los resultados por su baja robustez, pero es ejemplo del tipo de las herramientas informáticas que se pueden utilizar para llevar a cabo la modelización de pilas de combustible.

3.3. MODELOS DE COMPONENTES

Además de modelos que intentan simular el comportamiento de una MFC desde un punto de vista completo, ya sea considerando el ánodo la parte central que sirve para modelizar el resto de la pila o considerando ésta desde un punto de vista global, aparece en la literatura algún ejemplo aislado

de modelo que estudia de manera específica un determinado fenómeno o componente clave del sistema.

Este es el caso del trabajo presentado por Harnish et al. [23] que modeliza el mecanismo de transporte a través de una membrana de intercambio iónico, *Nafion 117*[®]. El sistema responde a una configuración de doble cámara con electrodos de platino en el ánodo y el cátodo. El sistema integra, además, dos electrodos medidores de pH que permiten monitorizar su valor en ambas cámaras y dos capilares Luggin conectados a 2 electrodos de referencia Ag/AgCl vía solución de KCl, situados ambos a 1 mm de la membrana, para medir la polarización de la misma. El modelo pretende reproducir el intercambio de especies iónicas a través del separador y estudiar los valores de pH y polarización en torno a la membrana.

El modelo describe el paso de iones a través de la membrana por medio de la ecuación de *Nernst-Planck* aplicada a cada especie, en términos de densidad de flujo. Esta ecuación posee dos términos correspondiente a los mecanismos de transporte de difusión y migración. En el siguiente esquema se representan las especies que se mueven del ánodo al cátodo y viceversa según el presente modelo.

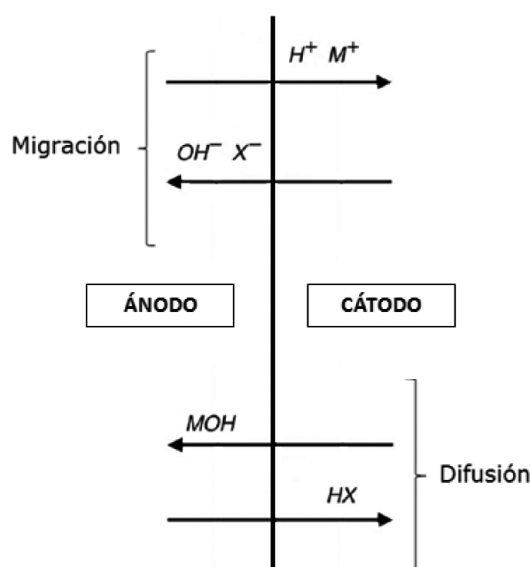


Fig. 5: Intercambio iónico a través de membrana, Harnish et al. [23]

La polarización de la membrana está asociada a un valor de resistencia que desfavorece el transporte de iones y, por tanto, el rendimiento eléctrico de la pila. A efectos prácticos se concluye que el uso de electrolitos muy concentrados en el ánodo y en el cátodo incrementa la diferencia de pH entre ambos compartimentos y a su vez a la resistencia de la membrana. Esta es la principal limitación que viene asociada al uso de separadores convencionales en MFCs.

Este tipo de modelo puede motivar el estudio de otros factores clave, por ejemplo, la distancia entre electrodos, que resulta de vital importancia para la eficiencia de estos dispositivos.

3.4. OTRAS TÉCNICAS PREDICTIVAS PARA MFCs

Junto a los modelos antes descritos aparecen otras técnicas

predictivas que se han aplicado recientemente en el estudio de MFCs. Es el caso del trabajo de Stratford et al. [24] que estudia el poder de predicción de varios indicadores de la variedad y abundancia de la población microbiana del ánodo en relación a la potencia obtenida en la pila. Estos indicadores son el índice de *Shannon* (biodiversidad específica), el índice de *Simpson* (dominancia) y la riqueza de la población microbiana (número de especies), aplicándose tanto a la población bacteriana que forma parte de la biopelícula como a la que está en suspensión. Para llevar a cabo el estudio se emplean varias réplicas de MFCs de cámara simple en modo continuo. La relación entre la potencia de la pila y cada uno de los índices se obtiene mediante un modelo de regresión lineal que también estudia la co-linealidad. En general, la diversidad de la población bacteriana del ánodo es favorable en términos de potencia, siendo el índice de *Shannon* el que presenta el coeficiente de correlación más elevado. En cambio, la biodiversidad de la población bacteriana en suspensión no tiene un efecto significativo sobre el valor de potencia, deduciéndose que sólo las especies de la biopelícula participan en la transferencia de electrones.

Garg et al. [25] aplican tres métodos de *Inteligencia Artificial* para modelizar el comportamiento de MFCs: programación genética multi-gen, redes de neuronas artificiales y regresión de soporte vectorial. Estos algoritmos son utilizados para modelizar y estudiar la respuesta de comportamiento del voltaje frente a los factores temperatura y concentración de sulfato ferroso (medio) a distintos estados de operación (antes y después del arranque). Entre las técnicas citadas, la programación genética presenta una elevada precisión en la reproducción de datos experimentales y permite una mayor flexibilidad y ahorro en tiempo, siendo capaz de reflejar la no linealidad y dinamismo del sistema, aunque no permite analizar en profundidad los procesos internos como en los modelos anteriores. Estas técnicas se presentan, por tanto, como una poderosa herramienta para el estudio de parámetros de MFCs. Las instrucciones y definición de estos algoritmos requieren un estudio separado y son mencionadas aquí como técnicas innovadoras para el análisis de MFCs.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este trabajo se ofrece una visión global sobre la modelización y simulación de MFCs. Los modelos más representativos publicados hasta el momento han sido analizados y clasificados de acuerdo a su planteamiento. Todavía son pocos los modelos que aparecen recogidos en la literatura en comparación con el número de trabajos experimentales disponibles, de hecho, alguno de los modelos más recientes son continuistas o están basados en los primeros modelos propuestos que aparecen en la bibliografía. Sin embargo, ha habido una notable evolución en la complejidad y diversidad de estos modelos, tanto en el número de dimensión, como en los fenómenos abarcados y variables de estudio. También se ha descrito el uso de nuevas técnicas predictivas aplicadas a MFCs. Se ha demostrado que la modelización es una eficiente herramienta para la optimización de MFCs. Se espera un incremento en el número de modelos en próximos años que ayuden a entender mejor esta tecnología y, por tanto, a mejorar su eficiencia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (MICINN), ref. CICYT ENE2011-25188, el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), ref. DPI2011-28112-C04-04 y la Fundación Séneca ref. 15260/PI/10. V.M. Ortiz-Martínez (becario FPU AP2012-5444) y M.J. Salar-García (becaria FPI BES-2012-055350) agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación recibida para la realización de sus Tesis Doctorales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Liu H, Ramnarayanan R, Logan BE. "Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell". *Environ Sci Technol*. Vol.28-7 p.2281-2285. (doi:10.1021/es034923g)
- [2] Rabaey K, Verstraete W. "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation". *Trends in Biotechnology*. Vol.23-6 (2005) p.291-298. (doi:10.1016/j.tibtech.2005.04.008)
- [3] Du Z, Li H, Gu T. "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy". *Biotechnology Advances*. Vol.25-5 (2007) p.464-482. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.004)
- [4] Salar-García MJ, Ortiz-Martínez VM, de los Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Sánchez-Segado S, Lozano-Blanco LJ. "Pilas de Combustible Microbianas: factores clave para su diseño". *DYNA Energía y Sostenibilidad*. Vol 3-1 (doi: http://dx.doi.org/10.6036/ES7081)
- [5] Oliveira VB, Simões M, Melo LF et al. "Overview on the developments of microbial fuel cells". *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 73 (2013) p.53- 64. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.01.012)
- [6] Spiegel, C. "PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab". Elsevier Science & Technology Books, 2008. ISBN: 9780123742599.
- [7] Logan BE, Hamelers B, Rozendal R et al. "Microbial fuel cells: methodology and technology". *Environmental Science and Technology*. Vol.40-17 (2006) p.5181-5192. (doi:10.1021/es0605016)
- [8] Zhang X-C, Halme A. "Modeling of a microbial fuel cell process". *Biotechnology Letters*. Vol.17-8 (1995) p.809-814. (doi:10.1007/BF00129009)
- [9] Oliveira VB, Simões M, Melo LF et al. "A 1D mathematical model for a microbial fuel cell". *Energy*. Vol. 61 (2013) p.463-471. (doi:10.1016/j.energy.2013.08.055)
- [10] Halme A, Zahng X-C. Research reports of Automation Technol. Lab. in Helsinki U. of Techno. 12, 1995.
- [11] Picioreanu C, Head IM, Katuri KP et al. "A computational model for biofilm-based microbial fuel cells". *Water Research*. Vol.41-13 (2007) p.2921-2940. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.009)
- [12] Picioreanu C, Katuri KP, Head IM et al. "Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion". *Water Science and Technology*. Vol.57-7 (2008) p.965-971. (doi: http://dx.doi.org/10.2166/wst.2008.095)
- [13] Batstone DJ, Keller J, Angelidaki I et al. "Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)". IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. London: IWA Publishing, 2002. ISBN: 9781900222785
- [14] Newman JS, Thomas-Alyea KE. "Electrochemical systems", second ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991. ISBN: 9780132487580.
- [15] Picioreanu C, van Loosdrecht M, Curtis T et al. "Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance". *Bioelectrochemistry*. Vol. 78 (2010) p.8-24. (doi:10.1016/j.bioelechem.2009.04.009)
- [16] Marcus AK, Torres CI, Rittmann BE. "Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell". *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 98 (2007) p.1171-1182. (doi: http://dx.doi.org/10.1002/bit.21533).
- [17] Bond DR, Lovley DR. "Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes". *Applied and Environmental Microbiology*. Vol.69 (2003) p.1548-1555. (doi: http://dx.doi.org/10.1128/AEM.69.3.1548-1555.2003)
- [18] Merkey BV, Chopp DL. "The Performance of a Microbial Fuel Cell Depends Strongly on Anode Geometry: A Multidimensional Modeling Study". *Bulletin of Mathematical Biology*. Vol.74 (2012) p.834-857. (doi: http://dx.doi.org/10.1007/s11538-011-9690-0)
- [19] Sedaqatvand R, Nasr Esfahany M, Behzad T et al. "Parameter estimation and characterization of a single-chamber microbial fuel cell for dairy wastewater treatment". *Bioresource Technology*. Vol. 146 (2013) p. 247-253. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.054)
- [20] Pinto RP, Srinivasan B, Manuel M-F et al. "A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell". *Bioresource Technology*. Vol.101-14 (2010) p.5256-5265. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.122)
- [21] Zeng Y, Fung Choo Y, Kim BH et al. "Modeling and simulation of two-chamber microbial fuel cell". *Journal of Power Sources*. Vol.195 (2010) p.79-89. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.101)
- [22] Calder, MA. "Modeling of a Microbial Fuel Cell". Norwegian University of Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering, 2007.
- [23] Harnisch F, Warmbier R, Schneider R et al. "Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems". *Bioelectrochemistry*. Vol. 75 (2009) p.136-141. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.03.001)
- [24] Stratford JP, Beecroft NJ, Robert CT et al. "Anodic microbial community diversity as a predictor of the power output of microbial fuel cells". *Bioresource Technology*. Vol. 156 (2014) p.84-91. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.041)
- [25] Garg A, Vijayaraghavan V, Mahapatra SS et al. "Performance evaluation of microbial fuel cell by artificial intelligence methods". *Expert Systems with Applications*. Vol. 41 (2014) p.1389-1399. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2013.08.038)