

PROYECTO INTEGRADOR PROFESIONAL



FACULTAD DE INGENIERÍA

Determinación de la función de transferencia de una celda de combustible microbiana

Alumna: María Fernanda Romero Ramayo

DIRECTOR: Dra. Marcela Gatti

Co-DIRECTOR: Dr. Rubén Milocco

CARRERA: INGENIERÍA QUÍMICA

Departamento de Química
Agosto 2018

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi mamá y a mi papá por brindarme su apoyo y cariño a lo largo de toda la carrera; a mis hermanas Ángeles y Graciela que al igual que mis papás los amo con todo mi corazón, ellos nunca dejaron que baje los brazos y me alentaron para que siempre siga adelante.

Quiero agradecer a mis amigas de la vida, Ema, Jime y Jesi, que a pesar de que no nos podíamos ver tan seguido, debido a que cada una tomo un camino diferente, cada vez que nos lográbamos juntar me daba cuenta que nuestra amistad, a pesar de los años siempre se mantuvo intacta.

Quiero agradecer a mis amigas de la facultad, Joma, Carli, Lau y Patri, que en estos años entre risas, charlas, mates y largas horas de estudio las llegue a conocer y querer; siempre nos apoyamos para no bajar los brazos y seguir firme con el estudio. También a Fabi y a Gabi, que también me brindaron su apoyo en el último tramo de la carrera.

Quiero agradecer a mi directora de tesis la Dra. Marcela Gatti, que me brindo su confianza para llevar a cabo este proyecto, su constante apoyo, sus indicaciones y orientaciones fueron indispensables en el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | |
|--|-------------|
| AGRADECIMIENTOS | i |
| ÍNDICE DE CONTENIDOS | ii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | v |
| ÍNDICE DE TABLAS | viii |
| LISTA DE SÍMBOLOS | ix |
| RESUMEN | x |
| ABSTRACT | xi |
| 1. Introducción | 12 |
| 1.1. Principio de funcionamiento de una celda de combustible microbiana | 12 |
| 1.2. Tipos de configuraciones de las celdas de combustible microbianas | 14 |
| 1.2.1. Celdas con un compartimento | 14 |
| 1.2.2. Celdas con dos compartimentos | 15 |
| 1.3. Elementos de la celda de combustible microbiana | 17 |
| 1.3.1. Ánodo..... | 17 |
| 1.3.2. Cátodo | 17 |
| 1.3.3. Membranas y separadores (transporte químico a través de estas) | 18 |
| 1.4. Ventajas y desventajas de las CCMs | 20 |
| 1.5. Microorganismos electroactivos..... | 21 |
| 1.5.1. Mecanismo de transferencia de electrones | 21 |
| 1.6. Voltaje y sobrepotencial de la celda de combustible microbiana | 23 |
| 1.7. Modelo matemático | 25 |
| 2. Espectroscopía de la impedancia electroquímica | 28 |
| 2.1. Fundamentos teóricos | 28 |
| 2.2. Representación gráfica de la impedancia | 29 |
| 2.3. Elementos del circuito eléctrico | 30 |
| 2.3.1. Impedancia de Warburg | 33 |
| 2.4. Parámetros electroquímicos relevantes para la impedancia electroquímica | 33 |
| 2.4.1. Resistencia interna | 35 |
| 2.5. Función de transferencia | 36 |
| 2.5.1. Ventajas del conocimiento de la Función de transferencia | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 3. Objetivos | 38 |
| 3.1. Objetivo general | 38 |
| 3.2. Objetivos específicos | 38 |
| 4. Materiales y métodos | 39 |
| 4.1. CCM | 39 |
| 4.2. Medio de cultivo sintético..... | 41 |
| 4.2.1. Solución de acetato de sodio | 41 |
| 4.2.2. Metales traza..... | 42 |
| 4.2.3. Extracto de levadura..... | 43 |
| 4.3. Siembra | 43 |
| 4.4. Temperatura | 43 |
| 4.5. PH..... | 44 |
| 4.6. Puesta en marcha y seguimiento..... | 45 |
| 4.7. Mediciones | 45 |
| 4.7.1. Medición de la respuesta temporal de la CCM..... | 45 |
| 4.7.1.1. Configuración del circuito: Medición de la respuesta temporal del voltaje..... | 46 |
| 4.7.1.2. Cálculos que se realizan con los datos de voltaje..... | 48 |
| 4.7.2. Medición de la impedancia electroquímica | 49 |
| 4.7.2.1. Técnica de la espectroscopía de la impedancia electroquímica | 51 |
| 4.7.3 Metodología a seguir para obtener la función de transferencia de la CCM y sus parámetros | 53 |
| 5. Resultados | 54 |
| 5.1. Etapa 1: Selección de un modelo de bajo orden que interprete los principales procesos que se desarrollan en la CCM. | 54 |
| 5.2. Etapa 2: Obtención de la función de transferencia de la CCM a partir del modelo..... | 57 |
| 5.3. Etapa 3: Identificación de los parámetros del modelo a partir de la respuesta temporal de la CCM..... | 61 |
| 5.3.1. Puesta en marcha | 61 |
| 5.3.2. Registro de la respuesta temporal de la CCM..... | 62 |
| 5.3.3. Identificación de los parámetros del modelo | 63 |
| 5.4. Etapa 4: Obtención de la respuesta en frecuencia de la CCM..... | 69 |
| 5.5. Etapa 5: Comparación de la respuesta en frecuencia obtenida a partir del modelo y la obtenida experimentalmente en la etapa 4..... | 80 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 5.5.1. | Análisis de sensibilidad..... | 82 |
| 5.5.2. | Aproximación de la función de transferencia..... | 87 |
| 6. | Conclusiones..... | 91 |
| | Bibliografía..... | 93 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1-1: Diagrama esquemático de una celda de combustible microbiana con dos cámaras..... | 13 |
| Figura 1-2: Sistema de cubo de cátodo aireado pasivamente, de una cámara. (A) montado y (B) desmontado con todas las partes excepto los tapones para los orificios de llenado superiores..... | 15 |
| Figura 1-3: Diagrama esquemático de una celda de combustible microbiana, configuración H..... | 16 |
| Figura 1-4: Esquema de una celda de combustible microbiana con puente salino. | 16 |
| Figura 1-5: Imágenes de (A) gránulos de grafito de 1,5 a 5 mm de diámetro; (B) pincel grafito de 5 cm de diámetro y 7 cm de largo con una superficie específica de $7170 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ de volumen de cepillo; (C) pincel de grafito más pequeño de 2,5 cm de diámetro y 2,5 cm | 18 |
| Figura 1-6: Diferentes membranas utilizadas en las CCMs: (A) membrana de intercambio catiónico (CMI- 7000, Membranes International, Inc.); (B) membrana de intercambio aniónico (AMI-7001, Membranes International, Inc.); (C) Nafion 117 (Ion Power, Inc.).. | 20 |
| Figura 1-7: Características de una curva de polarización, mostrando regiones en las que diferentes tipos de las pérdidas reducen la corriente. | 25 |
| Figura 2-1: Representación de la EIE datos en (A) un diagrama de Nyquist, y el conjunto (B) y (C) el diagrama de Bode..... | 30 |
| Figura 2-2: Circuitos equivalentes. (A) Circuito equivalente Randles; (B) Circuito equivalente de control mixto. | 32 |
| Figura 2-3: Gráfico de Nyquist de la impedancia de la CCM | 33 |
| Figura 2-4: Gráfica de Nyquist de la impedancia de la CCM, indicando los procesos controlantes..... | 35 |
| Figura 4-1: Dimensiones de la CCM | 39 |
| Figura 4-2: CCM con el dispositivo de intercambio de protones. | 40 |
| Figura 4-3: Electrodo de grafito unidos al alambre de cobre..... | 40 |
| Figura 4-4: Imagen del ánodo y cátodo de la CCM..... | 41 |
| Figura 4-5: Fotografía del sedimento extraído del río. | 43 |
| Figura 4-6: Esquema de medición de datos de voltaje. (A) CCM. (B) Pertinaz de islas. (C) Plaqueta de adquisición. (D) Computadora..... | 46 |
| Figura 4-7: Pertinaz de isla. 1.R=60,2 Ω ; 2.R=106,6 Ω ; 3.R=242,4 Ω ; 4.R=0,47K Ω ; 5.R=0,68K Ω ; 6.R=0,99K Ω ; 7.R=1,188K Ω ; 8.R=1,5K Ω ; 9.R=2,65K Ω ; 10.R=3,24K Ω ; 11.R=4,66K Ω ; 12.R=9,9K Ω ; 13.R=38,2K Ω ; 14.R=100,8K Ω | 47 |
| Figura 4-8: Placa de adquisición RS232/485 | 47 |
| Figura 4-9: Fuente externa, RIGOL DG4102..... | 50 |
| Figura 4-10: Osciloscopio Hantek, modelo DSO5102BMV | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 4-11: Diagrama del circuito eléctrico del esquema de medición..... | 51 |
| Figura 4-12: Esquema de medición: Método 1. (A) CCM. (B) Osciloscopio. (C) Fuente de voltaje | 52 |
| Figura 4-13: Esquema de medición: Método 2. (A) CCM. (B) Fuente de voltaje. (C)Plaqueta de adquisición. (D) PC..... | 53 |
| Figura 5-1: Biopelícula formada en el ánodo durante la puesta en marcha. | 61 |
| Figura 5-2: Valores de VCA obtenidos durante la puesta en marcha de la CCM..... | 62 |
| Figura 5-3: V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 64 |
| Figura 5-4: Registro inverso de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 64 |
| Figura 5-5: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 65 |
| Figura 5-6: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 65 |
| Figura 5-7: Registro directo de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 66 |
| Figura 5-8: Registro inverso de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 66 |
| Figura 5-9: Registro directo de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 67 |
| Figura 5-10: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 67 |
| Figura 5-11: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (--): Voltaje experimental de la CCM, V [^] (-): Voltaje estimado con el modelo | 68 |
| Figura 5-12: Circuito empleado en la obtención de la impedancia electroquímica | 69 |
| Figura 5-13: Imagen que se observa en el osciloscopio..... | 72 |
| Figura 5-14: Diagrama de Nyquist. Con una resistencia R1=R3= 986Ω y un voltaje Vg= 1,24 V..... | 75 |
| Figura 5-15: Diagrama de Nyquist. Con una resistencia R1=R3= 986Ω y un voltaje Vg=0,8 V | 75 |
| Figura 5-16: Voltaje en función del tiempo | 76 |
| Figura 5-17: Gráfica de Nyquist, empleando los siguientes voltajes: Rojo: Vg=1,24V y Azul: Vg=0,8 V | 79 |
| Figura 5-18: Gráfica de Nyquist de la función de transferencia obtenida a partir del modelo. | 81 |
| Figura 5-19: Gráfica de Nyquist con parámetros T1=100, T2=1000000, T3=1 y T4=2000. | 83 |
| Figura 5-20: Gráfica de Nyquist. Verde T1=100. Rojo T1=300, Celeste T1=500. Violeta T1=700 | 83 |

| | |
|--|----|
| Figura 5-21: Gráfica de Nyquist. Violeta T1=5. Celeste T1=10. Rojo T1=20. Verde T1=30. Azul T1=50..... | 84 |
| Figura 5-22: Gráfica de Nyquist. Violeta T3=50. Celeste T3=30. Rojo T3=10. Verde T3=5. Azul T3=1..... | 85 |
| Figura 5-23: Gráfica de Nyquist. Azul T3=1. Rojo T3=0,1. Verde T3=0,5. Celeste T3=0,09. Violeta. T3=0,05. Verde claro T3=0,01..... | 85 |
| Figura 5-24: Gráfica de Nyquist experimental y estimada con una resistencia R1 =R3=986Ω, Vg= 0,8V. | 87 |
| Figura 5-25: Gráfica de Nyquist experimental y estimada, obtenidas en las mismas condiciones, con una resistencia R1=R3= 986Ω, Vg= 1,24 V..... | 88 |
| Figura 5-26: Gráfica de Nyquist experimental y estimada obtenida con una resistencia R1=R3=217 Ω , Vg=0,8V | 88 |
| Figura 5-27: Diagrama de Nyquist de la función de transferencia con los parámetros estimados | 89 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 4-1: Cantidad en gramos de las sales para preparar 500 ml de la solución de minerales. | 42 |
| Tabla 5-1: Valores de los parámetros del modelo e intervalo de confianza. | 68 |
| Tabla 5-2: Datos que se obtienen con el Método 1, empleando un voltaje $V_g=1,24$ V en la fuente..... | 73 |
| Tabla 5-3: Datos que se obtienen con el Método 1, empleando un voltaje $V_g= 0,8$ V en la fuente..... | 74 |
| Tabla 5-4: Datos que se obtienen con el Método 2, empleando un voltaje $V_g=1,24$ V | 77 |
| Tabla 5-5: Datos que se obtienen con el Método 2, empleando un voltaje $V_g= 0,8$ V | 78 |
| Tabla 5-6: Datos promedios de la amplitud y la media de la fuente de voltaje (V_g), la salida (V) y el punto intermedio (X)..... | 82 |
| Tabla 5-7: Puntos donde se intersecan el semicírculo grande y el pequeño para diversos valores de T_1 y T_3 | 86 |
| Tabla 5-8: Parámetros de la función de transferencia obtenida por estimación de los mismos. | 89 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------|--|
| <i>AGV</i> | Ácidos grasos volátiles |
| <i>c</i> | Capacidad de la doble capa |
| <i>CCM</i> | Celda de combustible microbiana |
| <i>D</i> | Difusividad efectiva |
| <i>DP</i> | Densidad de potencia |
| <i>EIE</i> | Espectroscopia de la impedancia electroquímica |
| <i>f</i> | Frecuencia |
| <i>HAc</i> | Ácido acético |
| <i>I</i> | Corriente que circula por la celda |
| <i>J</i> | Densidad de corriente |
| <i>MIP</i> | Membrana de intercambio de protones |
| ω | Frecuencia angular |
| <i>PBS</i> | Solución buffer fosfato |
| <i>Re</i> | Resistencia externa |
| <i>Rint</i> | Resistencia interna |
| <i>V</i> | Voltaje entre los bornes |
| <i>VCA</i> | Voltaje de circuito abierto |
| <i>Z</i> | Impedancia electroquímica |

RESUMEN

Las celdas de combustible microbianas (CCMs), proporcionan a los ingenieros una tecnología innovadora para recuperar energía en forma de electricidad desde compuestos biodegradables (Logan, 2008). El objetivo de este trabajo, es la obtención de la función de transferencia de una CCM. Con dicha función es posible desarrollar sistemas sencillos de control, lo cual permite avanzar en la implementación a mayor escala del proceso. Para cumplir con el objetivo, se propone la puesta en marcha, operación y mantenimiento de una CCM de dos cámaras con cátodo aireado.

En primer lugar, se realizó la puesta en marcha de la CCM y luego la operación de la misma con el propósito de alcanzar un comportamiento estable. Los electrodos empleados en la CCM fueron: para el ánodo, grafito y para el cátodo, una lámina de grafito con un recubrimiento de 0,5mg de Pt catalítico en una de sus caras. El dispositivo utilizado para permitir el intercambio de protones fue una membrana polimérica de intercambio de protones (MIP) extraída de una batería de celular.

Con el objetivo de determinar la función de transferencia, se aplicó la técnica de la espectroscopia de la impedancia electroquímica (EIE). Para ello se construyó un circuito en paralelo con la celda de forma tal que se mantuviera el punto de operación de la celda en condiciones aproximadamente constantes. La EIE consiste en aplicar voltajes en forma sinusoidal con diferentes frecuencias y medir la amplitud y desfase de la respuesta de la celda.

A partir de los resultados obtenidos se obtuvo una función de transferencia, con dos polos y dos ceros, que permitió relacionar la entrada (corriente) con la salida (voltaje). Los parámetros de ésta se obtuvieron a partir de los datos que ofrecen las gráficas de Nyquist y los de la respuesta temporal.

Palabras claves: *Celda de combustible microbiana, Espectroscopia de la impedancia electroquímica.*

ABSTRACT

The microbial fuel cells (MFCs) provide to the engineers with an innovative technology to recover energy in the form of electricity from biodegradable compounds (Logan, 2008). The objective of this work is to obtain the transfer function of a MFC. With this function it is possible to develop simple control systems, which allows to advance the implementation of the process on a larger scale. To fulfill the objective, the start-up, operation and maintenance of a MFC with two chambers with aerated cathode is proposed.

In the first place, the start-up of the MFC was carried out and then the operation of the same in order to achieve a stable behavior. The electrodes used in the MFC were: for the anode, graphite and for the cathode, a graphite sheet with a coating of 0,5mg of catalytic Pt on one of its faces. The device used to allow the exchange of protons was a polymeric proton exchange membrane (PEM) extracted from a cell phone battery.

In order to determine the transfer function, the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied. To this end, a circuit was built in parallel with the cell in such a way that the operating point of the cell was maintained under approximately constant conditions. The EIS consists of applying voltage in sinusoidal form with different frequencies and measuring the amplitude and phase shift of the cell response.

From the results obtained, it was a transfer function, with two poles and two zeros, that allowed to relate the input (current) with the output (voltage). The parameters of the model were obtained from the data offered by the Nyquist graphs and those of the temporal response.

Keywords: *Microbial fuel cell, Electrochemical impedance spectroscopy.*

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

La celda de combustible microbiana, es un dispositivo que utiliza bacterias para oxidar la materia orgánica y generar electricidad.

Las CCMs son una tecnología emergente, que podrían contribuir a solucionar dos de los problemas más críticos que afronta la sociedad actual: la crisis energética, y la disponibilidad de agua no contaminada (Logan, 2008).

En países desarrollados se investigan tecnologías como ésta, debido a que son potencialmente útiles para procesos de eliminación de materia orgánica, biorremediación y generación alternativa de energía. Existe una gran diversidad de sustratos y microorganismos que podrían contribuir al desarrollo de las CCMs. Los microorganismos pueden provenir de lodos anaeróbicos de plantas depuradoras, material de desecho de rellenos sanitarios, sedimentos de ríos o sedimentos marinos, entre otros (Logan, 2008).

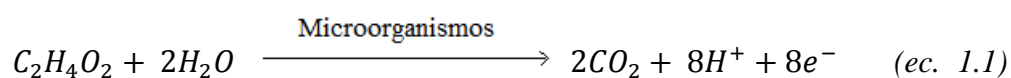
1.1. Principio de funcionamiento de una celda de combustible microbiana

Una CCM típicamente está compuesta por dos cámaras, una anaeróbica y otra aeróbica, (ver Figura 1-1). En cada una de las cámaras se coloca un electrodo, el ánodo en la cámara anaeróbica, donde las bacterias crecen; y el cátodo en la cámara aeróbica, donde los electrones reaccionan con el catolito. El oxígeno en la cámara anódica inhibirá la generación de electricidad, por lo que el sistema debe ser diseñado para mantener las bacterias separadas del oxígeno. Esta separación se logra colocando una membrana que permite la transferencia de cargas entre los electrodos (Logan, 2008).

Los microorganismos en el ánodo oxidan la materia orgánica (ejemplo: ácido acético), generando protones (H^+) y electrones (e^-), los electrones alcanzan el cátodo a través de un circuito externo y los protones atraviesan la membrana para alcanzar la cámara catódica. En esta zona se completa la reacción global mediante la reducción del oxígeno.

La ecuación (ec. 1.1), representa una reacción típica con ácido acético como sustrato.

Reacción en el ánodo



En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno para formar agua, (ver ec 1.2):

Reacción en el cátodo

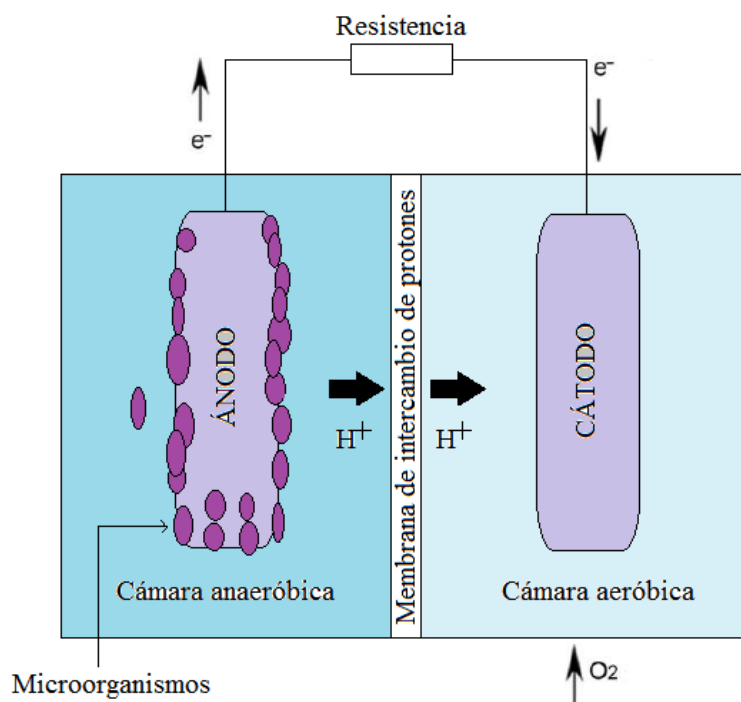
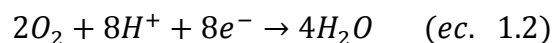


Figura 1-1: Diagrama esquemático de una celda de combustible microbiana con dos cámaras.

1.2. Tipos de configuraciones de las celdas de combustible microbianas

A continuación, se describen dos configuraciones de las CCMs ampliamente mencionadas en la bibliografía.

1.2.1. Celdas con un compartimento

Un tipo de CCM con un compartimento, consiste de un sistema que cuenta con un cátodo aireado pasivamente, que combina una membrana de intercambio iónico y un electrodo de cátodo en un conjunto de electrodo-membrana. Normalmente, produce mayores potenciales que las celdas con dos compartimentos, esto se debe a que no presenta una membrana de intercambio polimérica (MIP) (Logan, 2008). También, proporciona otra ventaja significativa comparada con un sistema de dos compartimentos, en el sentido de que no requiere una aireación forzada en la cámara del cátodo. Como consecuencia, la mayoría de las configuraciones de la CCM, que apuntan a aplicaciones a escala de campo, tienden a basarse en un diseño de cámara única / cátodo aireado pasivamente.

La primera CCM de cátodo aireado pasivamente, fue reportado por Sell et al. (1989) (Logan, 2008), pero este estudio fue aparentemente desconocido para muchos investigadores de las CCMs, ya que este documento no fue citado en los primeros estudios de cátodo aéreo.

Un diseño útil y simple, para examinar los factores que afectan la producción de energía en las CCMs, fue un reactor de cátodo aireado pasivamente desarrollado en Penn State, este se puede observar en la Figura 1-2 (A y B).

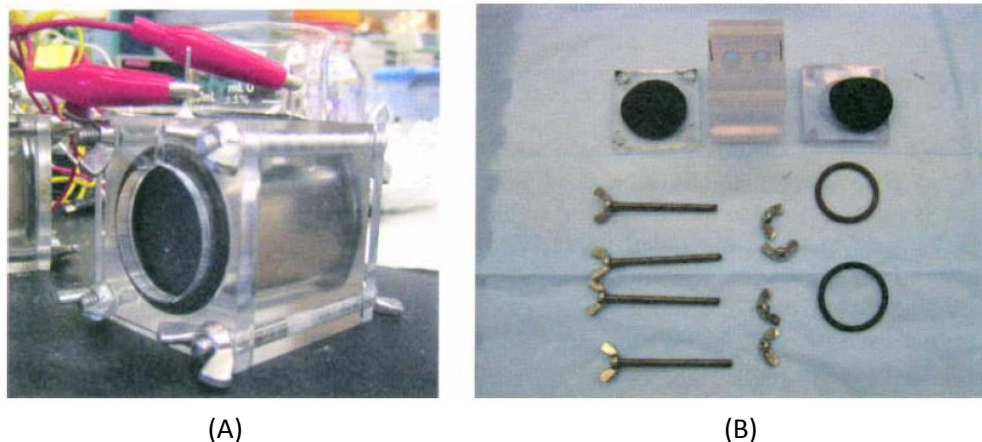


Figura 1-2: Sistema de cubo de cátodo aireado pasivamente, de una cámara. (A) montado y (B) desmontado con todas las partes excepto los tapones para los orificios de llenado superiores

1.2.2. Celdas con dos compartimentos

El diseño de una celda con dos compartimentos, consta de dos cámaras separadas por una MIP. Muchos investigadores, usan estos sistemas para investigar la producción de energía (Bond y col, 2002, Min y col, 2005a).

En los sistemas con configuración tipo H, el tamaño y la eficiencia de transferencia de protones de la MIP, que conecta las cámaras, generalmente limita la producción de energía. En la Figura 1-3 se esquematiza una CCM con esta configuración. Debido a que la MIP es permeable al oxígeno, al sustrato y a otros productos químicos en la solución, proporcionar una MIP más grande a veces ayuda a aumentar la generación de energía, pero puede disminuir la eficiencia Coulómbica debido a la pérdida de sustrato o a una mayor transferencia de oxígeno a la cámara anódica.

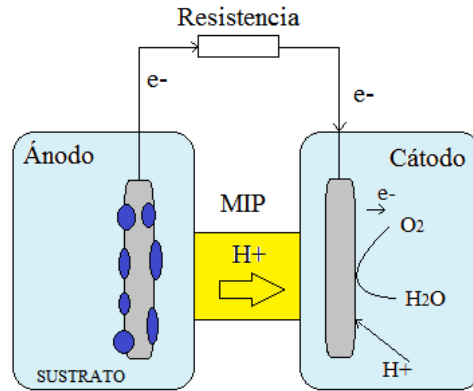


Figura 1-3: Diagrama esquemático de una celda de combustible microbiana, configuración H.

Diferentes autores, propusieron una serie de modificaciones a las configuraciones existentes para aumentar las densidades de potencia y mantener una producción de corriente constante. Algunos de los mejores diseños conocidos, incluyen un flujo ascendente de tipo tubular (Rabaey y col., 2005), un diseño de placa plana (Min y Logan, 2004), un apilado de CCMs (Aelterman y col., 2006) y un tubo en U (Zuo y col., 2008).

Min y col. (2005) utilizaron un puente salino, que consistía en un tubo lleno de agar saturado de KCl, (ver Figura 1-4). Los orificios del tubo en U se tapan con bolas de algodón, para evitar que el agar de KCl fluya hacia los recipientes, al tiempo que permite el paso de cationes.

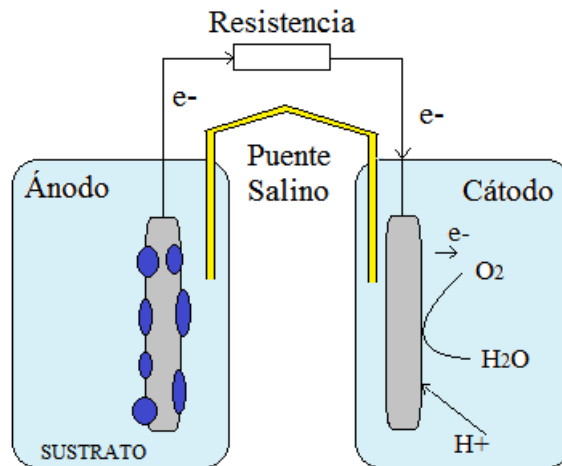


Figura 1-4: Esquema de una celda de combustible microbiana con puente salino.

Las celdas con puente salino suelen producir una cantidad muy pequeña de energía, debido a la elevada resistencia interna (Min y col. (2005)).

1.3. Elementos de la celda de combustible microbiana

Los elementos de la celda de combustible microbiana (CCM) son: el ánodo, el cátodo y la membrana o separador.

1.3.1. Ánodo

Los requisitos que debe reunir el material anódico son: altamente conductivo, no corrosivo, con gran área superficial específica (área por volumen), alta porosidad, de bajo costo, de fácil fabricación y escalado a tamaños más grandes. De estas propiedades, una de las más importantes es que el material debe ser eléctricamente conductivo (Logan, 2008). Una simple prueba con un voltímetro es suficiente para hacer una primera evaluación del material, midiendo la resistencia del material sobre una distancia. Por ejemplo cobre, 0,1 Ω/cm ; papel de carbón, 0,8 Ω/cm ; fibra de grafito, 1,6 Ω/cm ; tela de carbón, 2,2 Ω/cm ; y lámina de polímero conductor, 130 Ω/cm . Aunque el material sea un buen conductor, puede no ser adecuado, debido a que también se debe considerar como el material afecta la habilidad de la bacteria para transferir (por medio de cables, mediadores o por contacto directo) los electrones a la superficie.

1.3.2. Cátodo

El diseño del cátodo es el mayor reto para hacer que una CCM sea una tecnología útil y escalable. La reacción química que ocurre en el cátodo presenta una gran complejidad porque los electrones, los protones y el oxígeno deben encontrarse todos en un catalizador en una reacción trifásica (catalizador sólido, el aire y el agua). El catalizador debe estar sobre la superficie conductora, pero este debe ser expuesto tanto al agua como al aire, para que los electrones y los protones en las diferentes fases, puedan alcanzar el mismo punto. Los mismos materiales que han sido descritos anteriormente para usar como ánodo, también pueden emplearse para el cátodo. Estudios han usado papel, tela de carbón, grafito,

grafito tejido, gránulos de grafito, cepillos, etc. En la Figura 1-5 se muestra las diversas formas de emplear al grafito como electrodo.

La principal diferencia cuando estos materiales son usados como cátodo, es que un catalizador está usualmente presente (ejemplo, Pt para la reducción del oxígeno), (Logan, 2008). La fase sólida y el catalizador líquido han sido utilizados, creando un amplio rango de materiales posibles y químicos para facilitar la generación de corriente.

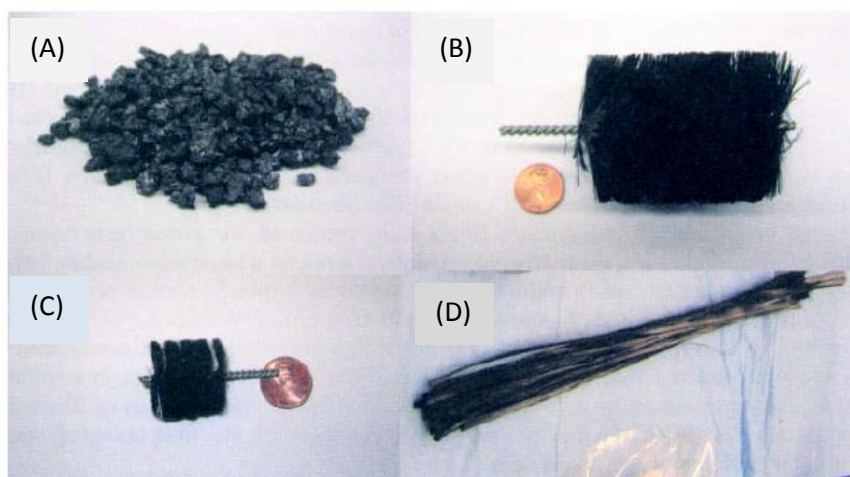


Figura 1-5: Imágenes de (A) gránulos de grafito de 1,5 a 5 mm de diámetro; (B) pincel grafito de 5 cm de diámetro y 7 cm de largo con una superficie específica de $7170 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ de volumen de cepillo; (C) pincel de grafito más pequeño de 2,5 cm de diámetro y 2,5 cm

1.3.3. Membranas y separadores (transporte químico a través de estas)

Las membranas son usadas principalmente en las CCMs con dos cámaras, como un método para mantener los líquidos de las cámaras anódica y catódica separados. Estas membranas, necesitan ser permeables para que los protones producidos en el ánodo puedan migrar al cátodo. Las membranas también pueden servir como una barrera, para la transferencia de otras especies en la cámara. Por ejemplo, pueden utilizarse para reducir el flujo de sustrato no deseado desde el ánodo al cátodo, y el oxígeno desde el cátodo al ánodo mejorando la eficiencia Coulómbica. Aún, en una CCM de una cámara, las membranas pueden ser útiles para aislar el catalizador del cátodo. Las desventajas de las membranas en

las CCMs son sus altos costos, y que estas disminuyen el rendimiento del sistema. El efecto adverso de las membranas sobre el rendimiento, suele ser el resultado de un aumento de la resistencia interna.

En la Figura 1-6 se muestra las diferentes membranas utilizadas en las CCMs, en la Figura 1-6 A se muestra una membrana de intercambio catiónico, en la Figura 1-6 B una membrana de intercambio aniónico. Dentro de las membranas de intercambio catiónico, la más comúnmente usada es la Nafion 117 (Dupont Corp.), esta se muestra en la Figura 1-6 C. El código 117 distingue el espesor de la membrana (0,019 cm), de otros espesores. La Nafion es también referida como MIP (membrana de intercambio de protones), sobre la base que está diseñada para transferir protones (H^+), pero en una CCM conduce otras especies cargadas positivamente (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , y Mg^{+2}), que están presentes en concentraciones 10^5 veces más que los protones en solución (es decir, 10^{-7} M a pH neutro). El transporte competitivo de cationes y protones, afecta significativamente el rendimiento de la CCM. Cuando se degrada el sustrato, los protones se producen en el ánodo y se consumen en el cátodo. Si los protones no pueden migrar lo suficientemente rápido desde el ánodo al cátodo, el pH decrecerá en el ánodo y aumentará en el cátodo, mientras que el balance de carga es mantenido por la migración de otros cationes. La disminución del pH en el ánodo, afecta la respiración bacteriana y por lo tanto la generación de corriente. En el cátodo, el pH puede aumentar rápidamente, lo que puede conducir a un transporte de protones limitando la transferencia de masa al catalizador. Una solución buffer, puede compensar estos cambios de pH en una CCM de dos cámaras, pero no está claro hasta qué punto los cambios de pH localizados en la biopelícula pueden afectar la generación de energía.

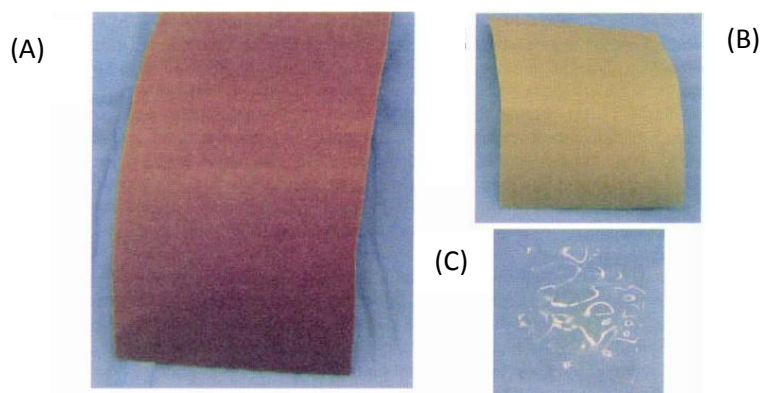


Figura 1-6: Diferentes membranas utilizadas en las CCMs: (A) membrana de intercambio catiónico (CMI- 7000, Membranes International, Inc.); (B) membrana de intercambio aniónico (AMI-7001, Membranes International, Inc.); (C) Nafion 117 (Ion Power, Inc.).

1.4. Ventajas y desventajas de las CCMs

Las CCMs tienen numerosas ventajas si las comparamos con las fuentes de energía convencionales. Las ventajas más importantes de las CCMs son las siguientes:

- ✓ Operan eficientemente a temperatura ambiente, e incluso a bajas temperaturas.
- ✓ Producen menor cantidad de CO₂ que cualquier otra tecnología actual que utilice combustibles fósiles para generar energía, por lo que las pocas emisiones de este gas no requieren ningún tipo de tratamiento.
- ✓ No necesitan aporte de energía, siempre que el cátodo abiótico sea aireado pasivamente o sea un biocátodo.
- ✓ La potencia de salida de estos dispositivos es enorme, en diversos trabajos se ha demostrado su efectividad (Rabaey et al., 2003, Du et al., 2007), lo que ha creado grandes expectativas en la comunidad científica.
- ✓ Es posible producir energía limpia a partir de los residuos orgánicos presentes en las aguas residuales domésticas e industriales. De esta manera, simultáneamente con la producción de energía, se consigue una depuración de las aguas contaminadas. (Dolly M. Revelo, Nelson H. Hurtado y Jaime O. Ruiz (2013)). Adicionalmente, se pueden utilizar otros aceptores de electrones además del oxígeno.

Como desventaja, la densidad de potencia producida por estos sistemas suele estar limitada por la alta resistencia interna y las pérdidas en los electrodos, lo que resulta ser una gran problemática de las CCMs. La resistencia interna de estas celdas es el resultado de la suma de resistencias aportadas por: el electrolito, los electrodos, la membrana de intercambio de protones, la biopelícula, entre otros.

1.5. Microorganismos electroactivos

El comportamiento de los microorganismos en las CCMs, puede implicar varios procesos complejos. Esta complejidad será más evidente en el uso de comunidades microbianas mixtas, que están presentes en la mayoría de las corrientes de desechos. Qué especies y cómo estas pueblan el ánodo, tendrá una gran influencia en el tratamiento de residuos, así como en la generación de energía. Además de los microorganismos que pueden transferir electrones al ánodo, la presencia de otros microorganismos puede influir en el rendimiento de la CCM, tanto positiva como negativamente.

1.5.1. Mecanismo de transferencia de electrones

Son tres los principales mecanismos que explican cómo los microorganismos liberan los electrones al electrodo: 1) Transferencia directa de electrones al ánodo, 2) Transferencia con ayuda de mediadores externos y 3) Transferencia por medio de los nanocables bacterianos o *pili*.

1) **Transferencia directa de electrones al ánodo:** Esta transferencia, comprende el conjunto de mecanismos por los cuales los electrones pueden transferirse directamente al electrodo. Este mecanismo es empleado por los microorganismos electrógenos, los cuales crecen a partir de la oxidación de compuestos orgánicos a CO₂ y con la transferencia directa de electrones al ánodo de la CCM. Esto ha estado relacionado siempre con la presencia de citocromos tipo C. Entre los más estudiados, se encuentran *Geobacter* y *Rhodoferrax*.

2) **Transferencia con ayuda de mediadores externos:** Un mediador es un compuesto que puede entrar en la célula a través de la membrana en un estado oxidado, y

en el interior de los microorganismos se reduce al aceptar electrones, luego sale a través de la membrana en estado reducido, y liberan los electrones al ánodo. Este proceso cíclico, acelera la velocidad de transferencia de electrones, y aumenta la potencia de salida en las CCMs. Estos mediadores juegan un papel fundamental en la transferencia de electrones, principalmente, en aquellos microorganismos que son incapaces de transferir electrones al ánodo directamente. El mediador debería poseer las siguientes características (Du et al., 2007): atravesar la membrana celular fácilmente, tomar los electrones a partir de la cadena transportadora, poseer una alta velocidad de reacción con el electrodo, tener una buena solubilidad en el anolito, ser no biodegradables ni tóxicos para los microorganismos, de bajo costo y que tengan un potencial de reducción lo más cercano posible al del componente biológico, para mantener una adecuada transferencia de electrones.

3) **Transferencia por medio de los nanocables bacterianos (pili):** El último mecanismo, se refiere a la formación de nanocables bacterianos o pili, que entran en contacto con el electrodo, a través del cual se transfieren los electrones. En estudios recientes se ha descubierto la presencia de nanocables o pilis en algunos microorganismos electrogénos. Estos pilis se han identificado en diferentes tipos de bacterias como: *G. sulfurreducens*, *Shewanella oneidensis* y una cianobacteria fototrófica *Synechocystis*. Los nanocables son los responsables del mantenimiento de la biopelícula mediante la coordinación de una comunidad electrónica cooperativa, agregando e interconectando las células en una red capaz de distribuir eficazmente los electrones. Los nanocables permiten la participación activa de las células situadas no sólo en la superficie del electrodo, sino que también en los límites exteriores de la biopelícula.

Estos pilis son los encargados de realizar la conexión eléctrica entre la célula y el electrodo y deben estar en contacto directo con el ánodo de la CCM o formando una red entre las células para facilitar la transferencia de electrones a través del biopelícula lo mejor posible.

1.6. Voltaje y sobrepotencial de la celda de combustible microbiana

Cuando la CCM se conecta a una resistencia externa R_e (también llamada “carga”), la Ley de Ohm provee el voltaje de la CCM, V_{celda} .

$$V_{celda} = IR_e \quad (\text{ec. 1.3})$$

Donde I es la corriente que circula por la CCM.

El voltaje real de la CCM decrece desde el potencial de equilibrio, E_{celda} (el máximo impuesto por la termodinámica), por una serie de pérdidas irreversibles

$$V_{celda} = E_{celda} - \text{pérdidas} \quad (\text{ec. 1.4})$$

El potencial de equilibrio de una celda E_{celda} , se expresa por la diferencia entre los potenciales de equilibrio del cátodo y el ánodo.

Las pérdidas, llamadas sobrepotencial o polarización son originadas principalmente por tres fuentes: (1) sobrepotencial de activación (η_{act}), (2) sobrepotencial óhmico (η_{ohm}) y (3) sobrepotencial de concentración (η_{conc}).

Los sobrepotenciales de activación y concentración, ocurren separadamente tanto en el ánodo como en el cátodo. Si tanto el electrolito como los electrodos de la CCM siguen la Ley de Ohm entonces:

$$\eta_{ohm} = IR_{int} \quad (\text{ec. 1.5})$$

Las pérdidas óhmicas ocurren, debido a la resistencia en el electrolito al flujo de iones electrolito, y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo.

Obteniéndose:

$$V_{celda} = E_{cát} - (\eta_{cát,act} + \eta_{cát,conc}) - E_{áno} - (\eta_{áno,act} + \eta_{áno,conc}) - IR_{int} \quad (\text{ec. 1.6})$$

Las pérdidas de activación se deben a la energía perdida (como calor) para iniciar las reacciones de oxidación o reducción, y la energía perdida debido a la transferencia de un electrón a la superficie del ánodo. Estas pérdidas, son especialmente evidentes a bajas densidades de corriente. Se pueden reducir utilizando catalizadores en el cátodo (por ejemplo empleando Pt, este tiene una energía de activación menor en la reacción del oxígeno para producir agua en la cámara catódica), diferentes bacterias en el ánodo, o mejorando la transferencia de electrones entre las bacterias y el ánodo.

Las pérdidas de concentración o por transferencia de masa, aumentan cuando el flujo de los reactivos o productos al electrodo, son insuficientes, y por lo tanto limitan la velocidad de la reacción. En el ánodo, el flujo de sustrato al mismo es aún un problema en la operación de la CCM, ya que hay poca evidencia de que se hayan logrado máximas densidades de potencia basados en el flujo de sustrato a la superficie. Sin embargo, el flujo de los protones desde el ánodo puede ser un problema, debido a que la acumulación de los protones disminuirá el pH local adversamente, afectando la cinética bacteriana. Se han observado también aumentos en el pH en la masa de líquido cerca del ánodo, y disminuciones de pH dentro de la biopelícula. La transferencia de masa limitada por la transferencia de protones al cátodo también puede limitar la generación de energía, dando lugar a un pH elevado en el cátodo.

Por lo tanto, es importante mantener suficiente capacidad de amortiguación (empleando un buffer) en el sistema, y minimizar la acumulación de material (la agitación y el burbujeo pueden ayudar a reducir el gradiente de concentración en una CCM). Sin embargo, estas técnicas requieren de bombas y compresores, y su requerimiento de energía es por lo general más grande que la energía liberada por la CCM. De este modo, el balance entre la energía de salida y la energía consumida de una CCM, deberían ser cuidadosamente considerados.

Un análisis de la curva de polarización de una CCM, que se obtiene al graficar en el eje x la densidad de corriente en (mA/cm^2), y en el eje y el voltaje en (V), puede indicar que existen varias de las pérdidas incluidas en la ecuación (*ec. 1.6*), que pueden contribuir a la caída de potencial, como se muestra en la Figura 1-7.

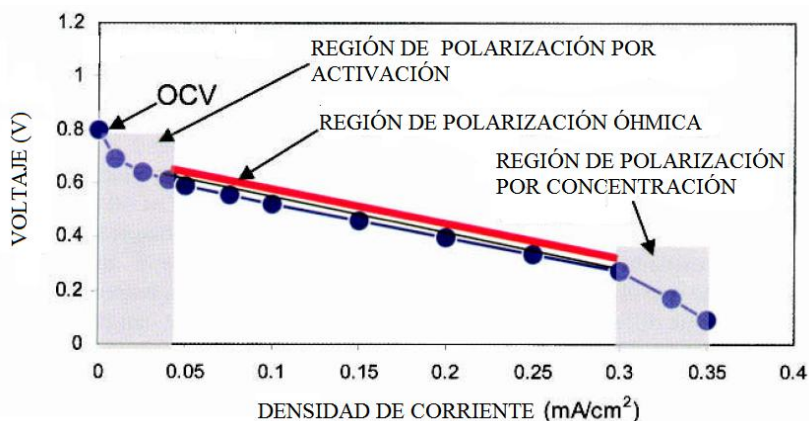


Figura 1-7: Características de una curva de polarización, mostrando regiones en las que diferentes tipos de las pérdidas reducen la corriente.

1.7. Modelo matemático

Dado que la CCM es un sistema multifásico, que involucra simultáneamente diversos procesos como la transferencia de masa, cargas y energía, el desarrollo de un modelo matemático puede contribuir a la comprensión global del mismo

El primer modelo matemático fue propuesto por Zhang y Halme (1995). El mismo, predice la corriente en función de la concentración de sustrato para una resistencia externa dada. Además, considera que en la transferencia de electrones interviene un mediador externo, y establece la dependencia entre la potencia de salida y la concentración del mediador. El modelo se desarrolla sólo para fines de monitoreo y control.

Piciooreanu y col. (2007), presentaron el primer modelo de biopelícula del ánodo de una celda de combustible microbiana, basado en su experiencia en trabajos previos. Este modelo considera los procesos electroquímicos, biológicos y de transferencia de materia que ocurren en la celda.

Marcus y col. (2007) desarrollaron un modelo dinámico unidimensional con una descripción detallada de las reacciones bioelectroquímicas de una CCM sin mediador, basándose en principios de equilibrio de masa, la ley de Ohm y una innovadora expresión de Nernst-Monod que describe la velocidad de oxidación del electrodo donador. En el

desarrollo de este modelo, se explica el funcionamiento de la CCM basado en la biopelícula, y considera una hipotética propiedad de conducción eléctrica de la misma, en lugar de mediadores difusibles. Además, distingue la biomasa anódica activa y no activa.

Por su parte, Wen y col. (2009), describieron un modelo electroquímico sencillo de una CCM basado en la curva de polarización, que puede ser utilizado para cuantificar las diversas pérdidas de voltaje en diferentes condiciones de funcionamiento.

Zeng y col. (2010) desarrollaron un modelo unidimensional y analítico de una CCM de dos cámaras. El modelo integra las reacciones bioquímicas, las expresiones de Butler-Volmer y balances de masa/carga, y simula el comportamiento tanto estacionario y dinámico de la CCM, incluyendo voltaje, densidad de potencia, concentración de combustible, y la influencia de diversos parámetros sobre la generación de energía. El modelo propuesto puede servir como un marco para el modelado de otros tipos de CCMs, contribuyendo al desarrollo y la ampliación de celdas más eficientes. Sin embargo, el principal inconveniente de este trabajo es que no se consideró la formación de una biopelícula en la superficie del ánodo. Dada la importancia de este hecho, se han publicado recientemente modelos computacionales para la CCM basados en la presencia de la biopelícula (Oliveira y col., 2013), siendo compleja la aplicación práctica de los mismos.

En la misma línea, Boghani y col. (2013), propusieron un modelo sencillo que consistió en una función de transferencia de primer orden. Si bien este modelo es sencillo y de fácil implementación, los parámetros obtenidos no permitieron describir el comportamiento dinámico de la celda en todos los puntos de operación, poniendo en evidencia la no-linealidad de la celda.

Gatti y Milocco, (2017), propusieron un modelo que interpreta en forma adecuada el comportamiento transitorio y en estado estacionario de la CCM, basado en la ley de Butler-Volmer que relaciona la corriente faradaica con la concentración de sustrato y el sobrepotencial; las leyes de Fick para describir el transporte de materia por difusión molecular en la biopelícula y la acumulación de carga en la doble capa electrodo-electrolito.

Es importante destacar que la mayoría de los modelos desarrollados para la CCM y revisados en ésta sección, sólo consideran los fenómenos que ocurren en la zona del ánodo.

De los modelos mencionados previamente, se necesita uno que sea de orden reducido, y además interprete en forma adecuada el sistema dinámico. De los modelos revisados, se considera que una propuesta que cumple estas expectativas es el propuesto por Gatti y Milocco (2017).

Capítulo 2

Espectroscopía de la impedancia electroquímica

2. Espectroscopía de la impedancia electroquímica

La espectroscopía de la impedancia electroquímica es una técnica eficiente, no intrusiva y semi-cuantitativa, para caracterizar el desempeño de sistemas bio-electroquímicos, tales como las CCMs.

2.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopía de la impedancia electroquímica (EIE), es un método para estudiar los procesos químicos y físicos que ocurren en la solución, en la interfase (sólido-líquido, sólido-sólido) y las fases sólidas, separando los diferentes fenómenos de pérdidas de voltaje que ocurren. Esto se logra imponiendo una pequeña amplitud de voltaje de corriente alterna en el sistema (ya sea en el electrodo o en la celda completa) midiendo la respuesta a lo largo de la celda: magnitud y desplazamiento de fase de la respuesta. En principio, utiliza un gran espectro de tiempos de escala sobre los diferentes procesos, tales como la transferencia de carga y la transferencia de masa, examinando sus contribuciones a la impedancia.

La impedancia electroquímica, se mide normalmente usando una señal de excitación pequeña (alrededor de 10mV pico a pico), de modo que la respuesta de la celda se mantenga en un entorno acotado describiendo un comportamiento lineal. En un sistema lineal (o pseudolineal), la respuesta a una señal sinusoidal de entrada, es también una señal sinusoidal de la misma frecuencia pero de diferente amplitud y desfasada respecto a la entrada. La señal de excitación, expresada como una función del tiempo, tiene la forma:

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde $E(t)$ es el potencial en el tiempo, E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial (expresada en rad/s). La frecuencia expresada en hertz, f , está dada por:

$$f = \omega / 2\pi \quad (\text{ec. 2.2})$$

En un sistema lineal, la señal de la respuesta, $I(t)$, está desplazado en la fase (φ) y tiene una amplitud I_0

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (\text{ec. 2.3})$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm da la impedancia del sistema como:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (\text{ec. 2.4})$$

2.2. Representación gráfica de la impedancia

La magnitud y el ángulo de fase de la impedancia compleja, puede ser representada fácilmente con la ayuda de un diagrama fasor, que representa la magnitud del vector impedancia como $|Z|$ y el ángulo de fase como φ .

La magnitud de la impedancia puede ser expresada en términos de los componentes real e imaginario, como se observa en la siguiente ecuación:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (\text{ec. 2.5})$$

Donde Z_r es la componente real de Z y Z_j es la componente compleja de Z . El ángulo de fase puede obtenerse como:

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (\text{ec. 2.6})$$

Hay dos representaciones gráficas comúnmente usadas en EIE: el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode, como se muestra en la Figura 2-1. La expresión para $Z(\omega)$

está compuesto por una parte real y otra imaginaria. En el diagrama de Nyquist, la parte real se representa sobre el eje x y la parte imaginaria se representa sobre el eje y . Nótese que en este diagrama el eje y es negativo, y que cada punto sobre el gráfico del Nyquist representa la impedancia a una frecuencia. Los datos a baja frecuencia, están sobre el lado derecho del gráfico, y las frecuencias más altas están en el lado izquierdo.

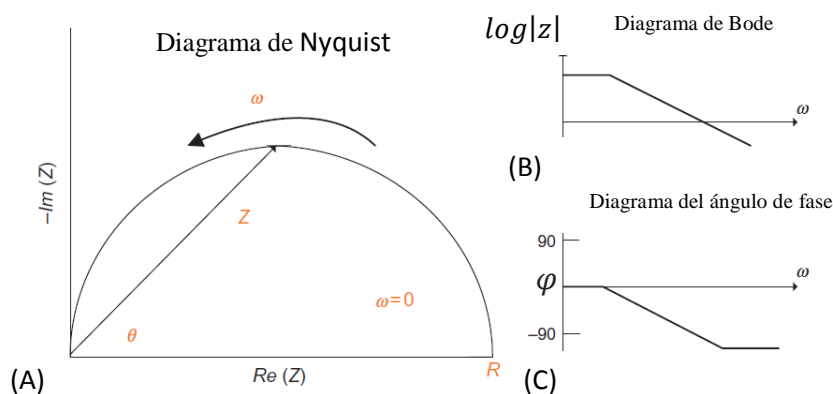


Figura 2-1: Representación de la EIE datos en (A) un diagrama de Nyquist, y el conjunto (B) y (C) el diagrama de Bode

La principal debilidad de un diagrama de Nyquist, es que no indica el valor de la frecuencia al que se obtiene la respuesta del sistema. Un diagrama de Bode, presenta la información de frecuencia, como gráficos de la magnitud y ángulo de fase del vector impedancia frente a la frecuencia.

2.3. Elementos del circuito eléctrico

Los espectros de impedancia obtenidos con la técnica de la EIE, permiten la interpretación de las características electroquímicas de la CCM, a través del uso de un modelo apropiado de un circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los elementos del circuito en los modelos son elementos eléctricos pasivos, tales como resistencias,

capacitancias, los llamados elementos de Warburg e inductores (Narendran Sekar y Ramaraja P Ramasamy (2013)).

La resistencia no tiene ningún componente imaginario. La corriente está en fase con el voltaje. Tanto la corriente como la impedancia son independientes de la frecuencia.

Por el contrario, un capacitor no tiene componente real. Su componente imaginario es una función de la capacitancia y la frecuencia. La corriente se adelanta a la tensión. La capacitancia varía inversamente con la frecuencia, y por tanto a altas frecuencias actúa como un cortocircuito; su impedancia tiende a cero. En las frecuencias bajas un capacitor actúa como un circuito abierto, y la impedancia tiende hacia infinito.

El tercer componente eléctrico pasivo es el inductor. Como en un capacitor, la corriente a través de un inductor estará siempre desfasada 90° con la caída de tensión a través de ella. Sin embargo, el cambio de fase está en la dirección opuesta; la corriente se retarda detrás del voltaje. Además, a medida que aumenta la frecuencia, aumenta la impedancia de un inductor, actuando como un cortocircuito en las frecuencias bajas, y como una impedancia grande en las altas frecuencias. La inductancia se utiliza raramente en circuitos equivalentes electroquímicos, aunque puede aparecer en los espectros obtenidos experimentalmente.

Los circuitos equivalentes más complicados, pueden ser subcircuitos más simples de combinaciones de configuraciones en serie o en paralelo, ver Figura 2-2.

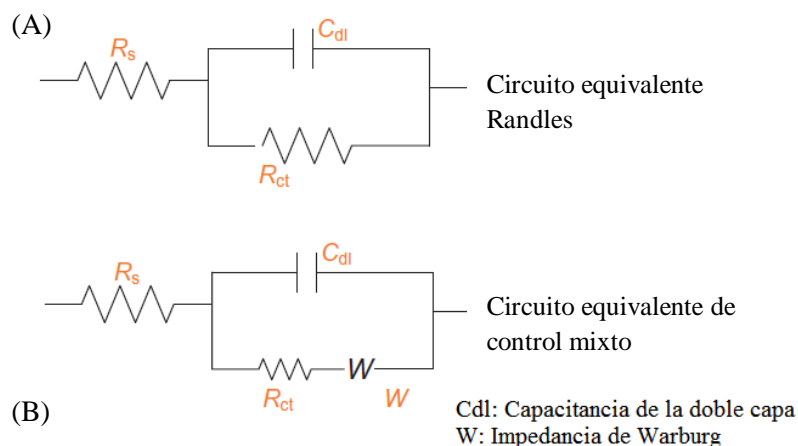


Figura 2-2: Circuitos equivalentes. (A) Circuito equivalente Randles; (B) Circuito equivalente de control mixto.

La Figura 2-1, muestra el diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico de una resistencia en paralelo con un capacitor y todo el circuito en serie con una resistencia, el circuito equivalente de este, se muestra en la Figura 2-2 (A). El semicírculo es característico de un sistema RC, o de un primer orden. El circuito es a menudo usado para representar el comportamiento de la interfase electrodo/electrolito en una celda electroquímica. Los gráficos de la impedancia electroquímica en general contienen varios semicírculos, solo una parte del semicírculo se muestra, como se puede apreciar en la Figura 2-3. En la EIE una suposición importante es que la respuesta debe ser lineal en condiciones de estado estacionario o pseudo-estacionario, y por supuesto dentro del rango corriente/voltaje del equipamiento electrónico utilizado para la prueba.

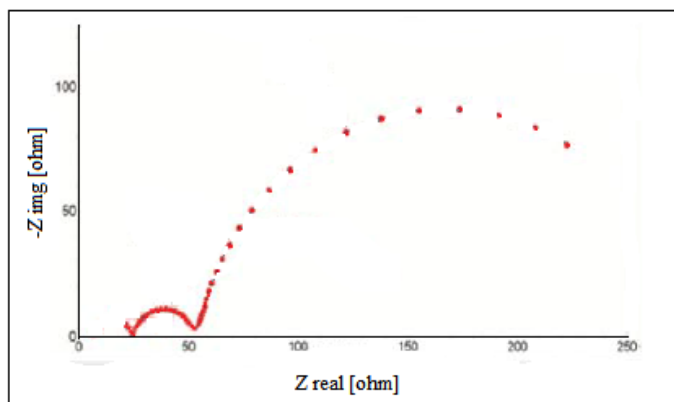


Figura 2-3: Gráfico de Nyquist de la impedancia de la CCM

2.3.1. Impedancia de Warburg

La velocidad de una reacción electroquímica, puede ser fuertemente influenciada por la difusión de los reactantes o los productos en la superficie del electrodo. Cuando los efectos de la difusión dominan completamente el mecanismo de reacción electroquímica, la impedancia es llamada la *impedancia de Warburg*. Para la reacción electroquímica controlada por la difusión, la corriente está 45° fuera de fase con el potencial impuesto. Con esta relación de fase, los componentes real e imaginario son iguales para todas las frecuencias. No hay un equivalente eléctrico para la impedancia de Warburg, la cual aparece como una línea de 45° sobre el gráfico de Nyquist. La representación del circuito equivalente puede verse en la Figura 2-2 (B).

2.4. Parámetros electroquímicos relevantes para la impedancia electroquímica

a) *Resistencia del electrolito*: en una celda electroquímica, la resistencia ofrecida por la solución iónica (electrolito) es un factor importante que contribuye a la impedancia total de la celda. La resistencia de la solución iónica depende del tipo de iones, de la concentración iónica, la temperatura y la geometría del área proyectada a través de la cual se transporta la corriente.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{ec. 2.7})$$

Donde ρ es la resistividad de la solución, l es la longitud y A es el área proyectada del objeto que contiene la solución. Los microorganismos en solución, también contribuyen a la resistencia del electrolito (Narendran Sekar y Ramaraja P Ramasamy (2013)).

b) *Capacitancia de la doble capa*: Una separación de carga o una capa eléctrica doble existe en cualquier interfase en el sistema polarizado, tales como la interfase entre el electrodo y el anolito, las membranas de intercambio de iones, etc, siendo equivalente a un capacitor en un circuito eléctrico. Por su parte, la capacitancia de la doble capa depende de varios factores tales como: la polarización del electrodo, la concentración iónica, la temperatura, los tipos de iones, las capas oxidadas, rugosidad del electrodo, etc.

c) *Resistencia de polarización*: Se dice que el electrodo está polarizado, si el potencial aplicado al electrodo es diferente del potencial de equilibrio de la reacción electroquímica en el electrodo polarizado, conduciendo a la oxidación /reducción de las especies en la superficie del electrodo.

d) *Resistencia a la transferencia de carga*: La transferencia del electrón de las especies iónicas en solución al metal sólido, es llamado reacción de transferencia de carga, la cual depende del tipo de reacción, la temperatura, la concentración de los reactantes y el potencial.

e) *Difusión*: La difusión juega el rol más importante en el proceso de transferencia de masa desde el electrolito a través de la biopelícula. Los sustratos tienen que difundir a través de la biopelícula, oxidarse y los productos formados tienen que volver a difundir al electrolito.

La Figura 2-4 muestra una gráfica de Nyquist de la impedancia electroquímica de una CCM. Como puede verse en esta figura, la difusión es apreciable solo a bajas frecuencias de corriente, mientras que a frecuencias más altas la impedancia debido a la difusión es despreciable, ya que los reactantes no tendrían suficiente tiempo para moverse para que se lleve a cabo la reacción en la superficie.

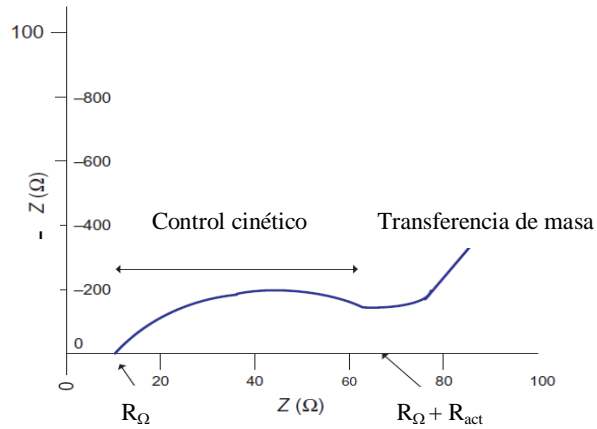


Figura 2-4: Gráfica de Nyquist de la impedancia de la CCM, indicando los procesos controlantes.

2.4.1. Resistencia interna

La potencia total de salida de la CCM, está limitada por su elevada resistencia interna, la cual necesita el análisis de varios componentes de la resistencia interna y sus contribuciones a la resistencia interna total.

Se puede escribir:

$$R_{int} = R_{\Omega} + R_{act}^a + R_{act}^c + R_{conc}^a + R_{conc}^c \quad (ec. 2.8)$$

Donde R_{Ω} es la resistencia óhmica, debida a la solución electrolítica, la membrana de intercambio de protones y otras conexiones. R_{act} es la resistencia de pérdidas de activación limitadas por transferencia de carga; y R_{conc} es la resistencia de pérdidas de concentración limitadas por difusión. La resistencia de transferencia de carga es la principal limitación cinética, debido a velocidades de reacción lentas, tanto en el ánodo como en el cátodo (Stott, 2016). La transferencia de carga en la interfase, afecta también al transporte masivo del reactivo y el producto; incorporando así resistencias de difusión limitada. Tanto la resistencia de transferencia de carga como la resistencia de difusión, se producen en la interfase entre la superficie del electrodo y el electrolito circundante.

Los diversos factores que afectan la resistencia interna de la CCM incluyen diferentes tipos de sustratos utilizados en la cámara del ánodo, tipos de aceptores de

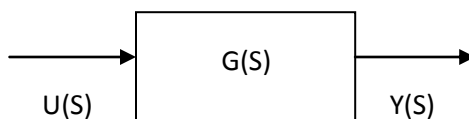
electrones, mediadores, concentración de buffers electrolíticos, la geometría y el diseño del reactor, entre otros.

2.5. Función de transferencia

Diversos investigadores emplearon la técnica de la EIE para poder caracterizar a las CCMs. En este sentido, podemos citar a *M. Stöckl y col. (2016)*, quienes emplearon dicha técnica para caracterizar al sistema bioelectroquímico, determinando así las resistencias que contribuyen a la *R_{int}*; *Annemiek ter Heijne y col. (2015)* estudiaron la performance de los ánodos bajo diferentes condiciones experimentales; *Aswin K. Manohar y col. (2008)* realizaron sus aportes al evaluar el comportamiento electroquímico del ánodo y el cátodo; *Salar-García y col. (2015)*, quienes determinaron la *R_{int}* de la CCM; *Surajbhan Sevda y col. (2015)*, autores que estudiaron el efecto del tiempo de residencia hidráulico en las propiedades eléctricas de la CCM operada en modo continuo; entre otros.

La técnica de la EIE no solo permite obtener la *R_{int}*, y sus contribuciones o caracterizar a los sistemas electroquímicos, también puede emplearse para determinar la función de transferencia de una CCM, siendo la misma la que permitirá alcanzar el objetivo propuesto en el presente trabajo.

La función de transferencia $G(S)$ de un sistema lineal e invariante en el tiempo (LTI), se define como la relación entre la salida transformada y la entrada transformada, cuando se consideran condiciones iniciales nulas.



Entonces:

$$G(S) = Y(S)/U(S) \quad (\text{ec. 2.9})$$

Como se mencionó anteriormente lo que se obtiene con la técnica de la EIE es la impedancia electroquímica, esta última se define como un subconjunto de funciones de transferencia, debido a que la parte real es positiva.

2.5.1. Ventajas del conocimiento de la Función de transferencia

Las ventajas del conocimiento de la función de transferencia son:

- Es una representación compacta de un sistema lineal como un cociente de polinomios en s .
- Permite predecir la forma de las señales sin necesidad de resolver la ecuación diferencial.
- Tiene una interpretación rápida en la frecuencia $s=j\omega$.
- Es una propiedad del sistema, independiente de la magnitud y la naturaleza de la señal de entrada.

Las celdas de combustible microbianas están sometidas a diferentes perturbaciones externas, siendo de suma importancia el conocimiento de la función de transferencia para actuar frente a estas; un claro ejemplo puede ser la variación de la carga eléctrica conectada en bornes de la celda. De esta forma, las modificaciones en la carga provocan variaciones en la corriente suministrada por la celda y para soportar esta nueva carga debe producirse un reajuste de las variables que definen el punto de operación. También se podría manipular la entrada para obtener una salida deseada; por ejemplo, se podría controlar la concentración de sustrato en la cámara anódica que maximice la potencia liberada, manipulando el caudal de alimento que ingresa a la cámara.

Capítulo 3

Objetivos

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

El objetivo general del trabajo propuesto es obtener la función de transferencia de una celda de combustible microbiana (CCM).

3.2. Objetivos específicos

Para llevar a cabo el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1- Puesta en marcha, operación y mantenimiento de la CCM.
- 2- Propuesta de una metodología para obtener la función de transferencia de la CCM.
- 3- Obtención de la respuesta temporal de la CCM frente a cambios en escalón de la corriente.
- 4- Obtención de la EIE de la CCM.
- 5- Empleo de un modelo de orden reducido que represente los procesos dinámicos involucrados.
- 6- Obtención de la función de transferencia a partir del modelo.
- 7- Identificación de los parámetros del modelo a partir de la respuesta temporal de la CCM y de la EIE.

Capítulo 4

Materiales y métodos

En este capítulo se presentan los materiales empleados, y las metodologías recomendadas en la bibliografía que se utilizan en este trabajo.

4. Materiales y métodos

Para lograr los objetivos propuestos, se emplea una celda de combustible de dos compartimentos de un volumen total de 400 ml.

4.1. CCM

La celda que se opera está construida con un vidrio de 5 mm de espesor, cuyas dimensiones son las siguientes: 12,5 cm de largo, 6 cm de alto y 8 cm de profundidad, como se puede apreciar en la Figura 4-1.

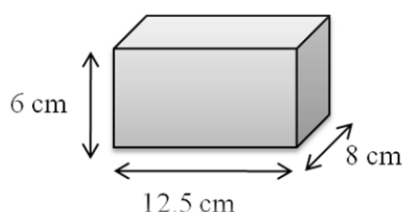


Figura 4-1: Dimensiones de la CCM

Esta CCM, se construyó en trabajos PIP anteriores, podemos citar a los trabajos realizados por Abraham Jomalí, 2017 y Lupica Sergio, 2017.

La celda posee una membrana de intercambio polimérica (MIP), para el transporte de protones de la cámara anódica a la cámara catódica. La membrana utilizada es la Nafion 117. Esta se encuentra presionada entre dos placas de PVC espumado, las cuales tienen dos

aberturas que forman un área de 14 cm² cada una y permite que la membrana quede expuesta tanto a la cámara anódica como a la catódica. Este ensamble está incorporado en el medio de la celda, dejando un volumen de 200 ml para cada compartimento. La Figura 4-2 muestra la configuración de la celda empleada.



Figura 4-2: CCM con el dispositivo de intercambio de protones.

El material de carbono, con diferentes configuraciones frecuentemente se emplea como ánodo en una CCM, debido a que tiene estabilidad química en el inoculo microbiano, tiene alta conductividad, gran área superficial y es de bajo costo (Logan y col., 2007; Liu y col., 2005; Cheng y Logan, 2007; Zhang y col., 2009; Rabaey y col., 2005; Aelterman y col., 2008). En la CCM que se opera, se utilizó como electrodo anódico, 16 electrodos de grafito conectados en serie, que se encuentran unidos con alambre de cobre y aislados con cinta termocontraíble, como se puede ver en la Figura 4-3.



Figura 4-3: Electrodos de grafito unidos al alambre de cobre.

El electrodo catódico utilizado en la CCM, es una lámina de grafito con recubrimiento de platino en unas de sus caras, con un contenido de 0,5 mg de platino catalítico por cm^2 , cuyas dimensiones son: 5 cm de largo y 4 cm de alto.

Otro parámetro que influye en la liberación de potencia, es la distancia entre los electrodos anódico y catódico, en la CCM que se operó, esta distancia es de 3 cm.

En la Figura 4-4, se puede observar la configuración de la celda empleada.



Figura 4-4: Imagen del ánodo y cátodo de la CCM.

4.2. Medio de cultivo sintético

En las celdas de combustible microbianas (CCMs), el sustrato se considera uno de los factores biológicos más importantes que afectan la generación de electricidad (Liu, Logan y col., 2004). En la CCM las soluciones que se adicionan en la cámara anódica para el sustrato son: acetato de sodio (principal fuente de carbono), solución de minerales y extracto de levaduras. Además, se emplea una solución buffer fosfato (PBS) con una concentración 50 mM enriquecido con cloruro de amonio (NH_4Cl), 4,58 g/l; $\text{NaPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2,45 g/L; NH_4Cl 0,31 g/L; KCl 0,13 g/L. En la cámara catódica se empleó la solución PBS: Na_2HPO_4 , 4,58 g/L; $\text{Na}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 2,45g/L.

4.2.1. Solución de acetato de sodio

El ácido acético se emplea comúnmente como sustrato modelo cuando se necesita comparar condiciones de operación, nuevos componentes y diseños de la CCM, debido a

que presenta una fuente de alimento fácilmente asimilable por los microorganismos a temperatura ambiente. El ácido acético es un sustrato simple, y se utiliza ampliamente como fuente de carbono para inducir a las bacterias electroquímicamente activas a llevar a cabo sus reacciones metabólicas y a reducir el tiempo de aclimatación (Bond y col., 2005). Además, el ácido acético es el producto final de varias rutas metabólicas para fuentes de carbono más complejas (Biffinger y Ringeisen, 2008).

Durante el desarrollo del experimento se adiciona en la cámara anódica acetato de sodio (CH_3COONa) a una concentración de 500 ppm.

4.2.2. Metales traza

Los metales trazas se conocen como micronutrientes, y se requieren en cantidades mínimas para apoyar el crecimiento y optimizar la función de un organismo. Para el desarrollo de la experiencia, se prepararon 500 ml de solución de minerales con el contenido en sales que se indica en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1: Cantidad en gramos de las sales para preparar 500 ml de la solución de minerales.

| Sales | Cantidad [gr] | Sales | Cantidad [gr] |
|---|----------------------|--|----------------------|
| EDTA | 1,145 | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,136 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 3,065 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,005 |
| NaCl | 0,5 | $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0,005 |
| $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0,25 | H_3BO_3 | 0,005 |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,05 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,012 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,05 | $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,0125 |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,05 | Na_2MoO_4 | 0,0125 |

Por cada 100 ml de medio de cultivo se adicionan 1,25 ml de solución de minerales trazas.

4.2.3. Extracto de levadura

El extracto de levadura, es otra fuente de alimento para los microorganismos. Este extracto es muy soluble en agua y le aporta a las bacterias un alto contenido en proteínas, vitaminas, carbohidratos, minerales y fibras. Para el desarrollo de la experiencia se utiliza una cantidad de 0,02 mg cada 100 ml del volumen de la cámara anódica.

4.3. Siembra

La celda se siembra con sedimento anaerobio del río Negro (Patagonia-Argentina). El sedimento se muestra de la orilla del río a una profundidad de 20 cm, para asegurar condiciones anaerobias.

Dada la elevada cantidad de arena y algas, como se aprecia en la Figura 4-5, se lleva a cabo un proceso de decantación para eliminar la arena, y posteriormente se eliminan las algas con la ayuda de una rejilla de malla fina.



Figura 4-5: Fotografía del sedimento extraído del río.

4.4. Temperatura

Al igual que los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales, el rendimiento del ánodo en una CCM se ve afectado por la temperatura. La mayoría de los digestores anaeróbicos operan en un rango mesofílico, cuando la temperatura disminuye,

las bacterias mesofílicas pasan por un largo proceso de selección y adaptación durante el cual su actividad se desacelera drásticamente.

En las CCMs el aumento de la temperatura mejora la cinética de la reducción del oxígeno y reduce la resistencia interna de la celda, lo que puede conducir a mayores densidades de corriente y mayor eficiencia Coulómbica. Con un aumento de la temperatura, la velocidad de la reacción bioquímica también puede aumentar, lo que resulta en un aumento de la tasa de crecimiento de la biomasa, debido a un aumento en la utilización del sustrato. Una mayor tasa de crecimiento podría conducir a una adhesión microbiana más rápida en el electrodo.

En este trabajo la CCM se mantuvo a temperatura constante ($24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

4.5. PH

Como se ha mencionado, en la CCM se emplea una membrana de intercambio de protones (MIP) para evitar el paso del oxígeno y sustrato entre las cámaras; el empleo de la MIP, hace que el transporte de protones por su seno sea más lento que la producción de protones en el ánodo y que su consumo en el cátodo, lo que puede ocasionar un gradiente de pH, especialmente en el arranque de la CCM. Sin embargo, como la diferencia de pH aumenta la fuerza directora de difusión protónica del ánodo al cátodo, se llega a un equilibrio dinámico de tal manera que no aumenta el gradiente de pH (Rodríguez Varela F.J., S. F. (2010)).

Para evitar el gradiente de pH en la celda, se emplean soluciones amortiguadoras y soluciones ácidas. La CCM opera típicamente a valores de pH entre 6 y 8 en la cámara del ánodo, y un pH neutro o más alto en la cámara del cátodo. Esto se debe a que el proceso microbiano anódico funciona bien alrededor del pH neutro, y la actividad microbiana disminuye a pH más alto o más bajo.

En el caso de la experiencia, se utiliza el buffer PBS para mantener el pH constante.

4.6. Puesta en marcha y seguimiento

El propósito de la puesta en marcha es lograr la formación de una biopelícula en la superficie del ánodo. El procedimiento de puesta en marcha se lleva a cabo de la siguiente forma:

La CCM se opera cíclicamente. En el primer ciclo se agrega en la cámara anódica residuo anaerobio y medio de cultivo sintético en relación 1:1. En el segundo ciclo y los siguientes se agrega solamente medio de cultivo. En cada ciclo se mide el voltaje de circuito abierto (VCA), aproximadamente durante cinco minutos, y el resto del ciclo se conecta la celda a una resistencia externa (R_e) de 1000 Ω . Cada ciclo se considera finalizado cuando el voltaje entre los bornes es menor a 10 mV. El recambio del medio de cultivo se lleva a cabo al finalizar el ciclo. Se considera que la celda alcanza el estado estacionario cuando se obtienen valores similares del VCA. En estado estacionario, la duración del ciclo es aproximadamente de tres días.

La cámara catódica se airea en forma permanente y se realiza el cambio del buffer al inicio de cada ciclo.

4.7. Mediciones

Cuando se considera que la CCM se encuentra en estado estacionario, se da inicio al muestreo de datos. En este apartado se explican las mediciones que se llevan a cabo para finalmente obtener la función de transferencia de la CCM.

4.7.1. Medición de la respuesta temporal de la CCM

Se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

- i)* se renueva el volumen de ambas cámaras.
- ii)* se mide el VCA durante un breve período de tiempo, hasta que el VCA alcance un valor estable (estado estacionario).
- iii)* se conecta el circuito a una resistencia externa.

iv) se imponen cambios de tipo escalón en la resistencia externa (R_e) empleando valores en el intervalo 100 a 40000 Ω .

v) se mide el voltaje V entre los bornes cada 5 seg.

Cada experimento dura como máximo 5 ~ 6 (hs). Para cada resistencia externa utilizada, se toma el dato promedio de voltaje en la zona donde no se observa variación del mismo, es decir cuando se han extinguido los transitorios. Con los datos de voltaje obtenidos para cada resistencia, se calcula la corriente que circula por la celda.

4.7.1.1. Configuración del circuito: Medición de la respuesta temporal del voltaje.

En la Figura 4-6 se muestra el diagrama esquemático de cómo está compuesto el esquema de medición. Para medir el voltaje, y así posteriormente obtener la respuesta temporal del sistema, los electrodos anódico y catódico de la CCM, se conectan a un pertinaz de isla, que se puede observar en la Figura 4-7, y en paralelo a una plaqueta comercial de adquisición de datos RS232/485 que se muestra en la Figura 4-8, esta posee las siguientes características: 16 entradas analógicas, 2 salidas analógicas, 16 entradas digitales, 4 salidas digitales y velocidad de muestreo programable hasta 30 kHz. Con esta plaqueta se registran los valores de voltaje cada 5 segundos y se envían y almacenan en la computadora empleando un programa en Matlab.

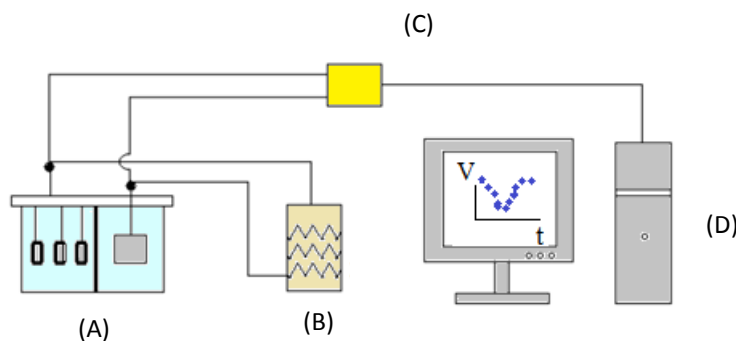


Figura 4-6: Esquema de medición de datos de voltaje. (A) CCM. (B) Pertinaz de islas. (C) Plaqueta de adquisición. (D) Computadora.

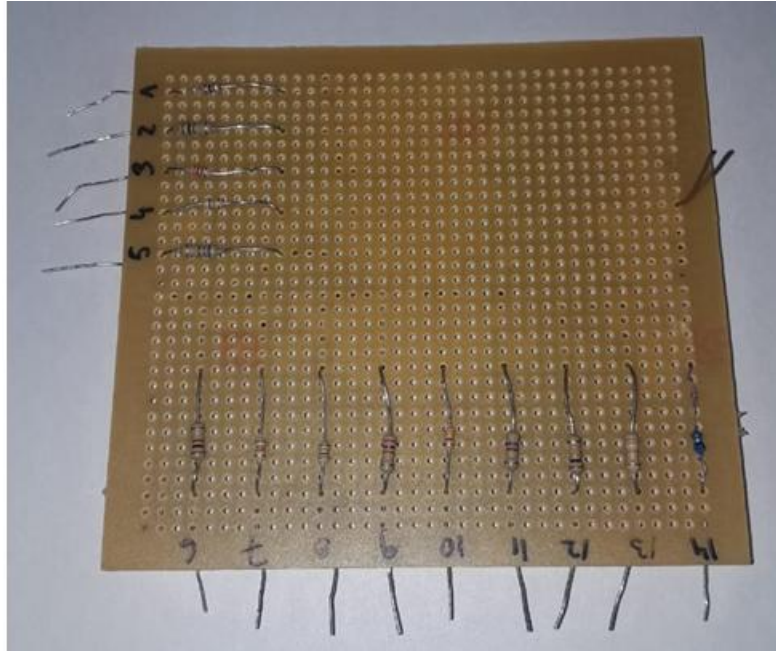


Figura 4-7: Pertinaz de isla. 1.R=60,2 Ω ; 2.R=106,6 Ω ; 3.R=242,4 Ω ; 4.R=0,47K Ω ; 5.R=0,68K Ω ;
6.R=0,99K Ω ; 7.R=1,188K Ω ; 8.R=1,5K Ω ; 9.R=2,65K Ω ; 10.R=3,24K Ω ; 11.R=4,66K Ω ;
12.R=9,9K Ω ; 13.R=38,2K Ω ; 14.R=100,8K Ω



Figura 4-8: Placa de adquisición RS232/485

4.7.1.2. Cálculos que se realizan con los datos de voltaje

Con los datos de voltaje obtenidos, se puede calcular la corriente que circula por la celda, la potencia, la densidad de corriente y la densidad de potencia, con las ecuaciones que se expresan a continuación.

4.7.1.2.1. Intensidad de corriente

La corriente producida en una CCM a escala laboratorio, se calcula midiendo el voltaje a través de la resistencia externa, como se indica en la ecuación.

$$I = V.1000/Re \quad (ec. 4.1)$$

Donde V es el voltaje entre los bornes de la CCM (V), Re es la resistencia externa (Ω) e I es la corriente que circula por la celda (mA).

4.7.1.2.2. Densidad de corriente

La densidad de corriente (J) [mA/m^2] resulta de dividir la corriente que se genera entre el área proyectada del ánodo (A, [m^2]), como se muestra en la ecuación.

$$J=V.1000/(Re.A) \quad (ec. 4.2)$$

4.7.1.2.3. Potencia

La potencia de salida de la CCM [mW] se calcula a partir del voltaje medido a través de la resistencia externa.

$$P=V^2.1000/Re \quad (ec. 4.3)$$

4.7.1.2.4. Densidad de potencia

La densidad de potencia [mW/m^2] resulta de dividir la potencia que se genera entre el área del ánodo, como se muestra en la ecuación.

$$DP = V^2 1000 / (ReA) \quad (ec. 4.4)$$

4.7.2. Medición de la impedancia electroquímica

Se lleva a cabo el siguiente procedimiento

i) se renueva el volumen de ambas cámaras.

ii) se mide el VCA durante un período de tiempo hasta que este alcance un valor estable (estado estacionario).

iii) se conecta la CCM a un conjunto de resistencias y a una fuente externa, marca RIGOL, modelo DG4102, que posee dos canales, una velocidad de muestreo 500 MSa/s, un rango de frecuencia de 1 μ Hz a 100 MHz que se muestra en la Figura 4-9. En este trabajo se implementan dos formas de medir la impedancia de la CCM que se identifican como Método 1 y Método 2. La diferencia entre los mismos es la forma de medir la entrada y la respuesta de la celda.

En el Método 1, se mide la entrada de la celda y la respuesta empleando un osciloscopio marca Hantek, modelo DSO5102BMV, que posee un ancho de banda de 100MHz, una velocidad de muestreo en tiempo real de 1GSa / s, longitud de registro hasta 2M y posee dos canales (CH1, CH2) este se observa en la Figura 4-10, la configuración del circuito se muestra en la Figura 4-11.

En el Método 2 se mide la entrada y salida de la celda mediante una plaqueta de adquisición que se comunica con una computadora, como se observa en la Figura 4-13. El programa utilizado para el registro es el programa Hantek.

iv) a la CCM se le impone un pequeño voltaje de corriente alterna (mediante la fuente).

v) para un valor dado de voltaje se varía la frecuencia, empleando valores en el intervalo de 1 a 10000 mHz).

vi) para una frecuencia dada, se observa las ondas en el osciloscopio, cuando se alcanza el estado estacionario, se toman fotos a las ondas; posteriormente estas se tratan en

un programa realizado en el editor de Matlab, (Método 1). En el Método 2, la placa de adquisición envía los datos de voltaje en función del tiempo al programa Hantek.

Cada experimento dura como máximo 3~4 (hs). Para cada frecuencia utilizada se recolecta los datos de las ondas sinusoidales (amplitud y desfase) cuando se extinguen los transitorios. Con los datos obtenidos para cada frecuencia se obtiene la parte real e imaginaria de la impedancia electroquímica, que representa un punto del diagrama de Nyquist.



Figura 4-9: Fuente externa, RIGOL DG4102



Figura 4-10: Osciloscopio Hantek, modelo DSO5102BMV

4.7.2.1. Técnica de la espectroscopía de la impedancia electroquímica

Para determinar la impedancia de la CCM, se aplica la técnica de la espectroscopía de la impedancia electroquímica (EIE), para ello se conecta en paralelo un conjunto de resistencias a la CCM. Este sistema de resistencias, permite cuantificar la corriente de entrada y el voltaje de salida de la CCM. Se asegura en el procedimiento un punto de operación en condiciones aproximadamente constantes. Luego se impone un voltaje de corriente alterna de amplitud pequeña, utilizando una fuente de voltaje.

Para cuantificar la entrada y salida de la celda se acopla a la CCM un circuito como el que se muestra en la Figura 4-11.

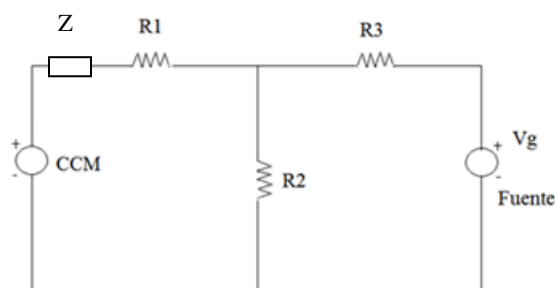


Figura 4-11: Diagrama del circuito eléctrico del esquema de medición.

Para determinar la impedancia electroquímica se emplean dos métodos, que se detallan a continuación:

Método 1: Se conecta la CCM a una fuente de voltaje y se emplea un osciloscopio; se aplica un voltaje y se varía la frecuencia, una vez alcanzado el estado estacionario se toman fotos (de las ondas observadas en el osciloscopio), que luego son tratadas en un programa realizado en el editor de Matlab. En la Figura 4-12 se puede observar el esquema de medición planteado.

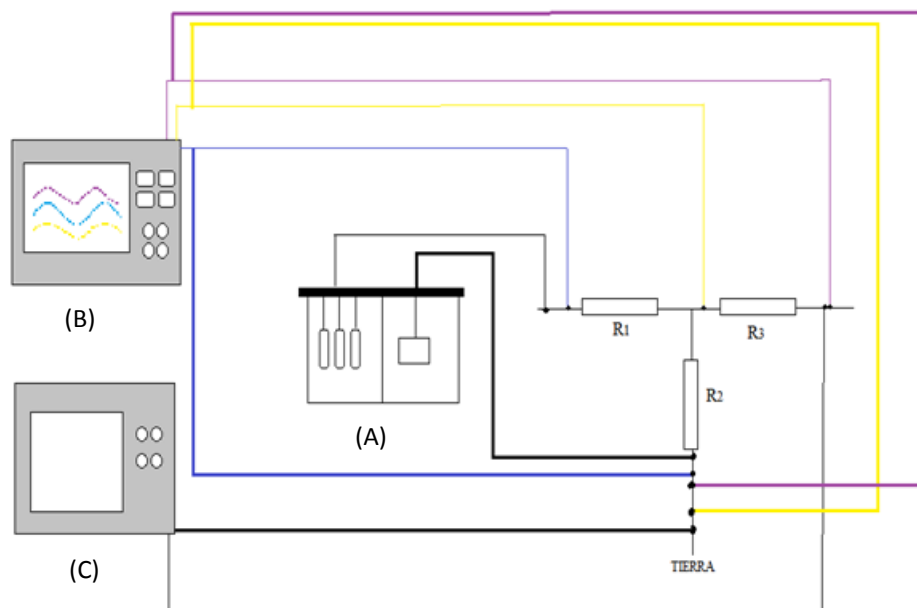


Figura 4-12: Esquema de medición: Método 1. (A) CCM. (B) Osciloscopio. (C) Fuente de voltaje

Método 2: Este método se puede observar en la Figura 4-13, se conecta la CCM a una fuente de voltaje y a una placa de adquisición, la cual registra los datos de voltaje cada 0,5 segundos; estos datos se envían al programa Hantek y posteriormente se tratan en Excel.

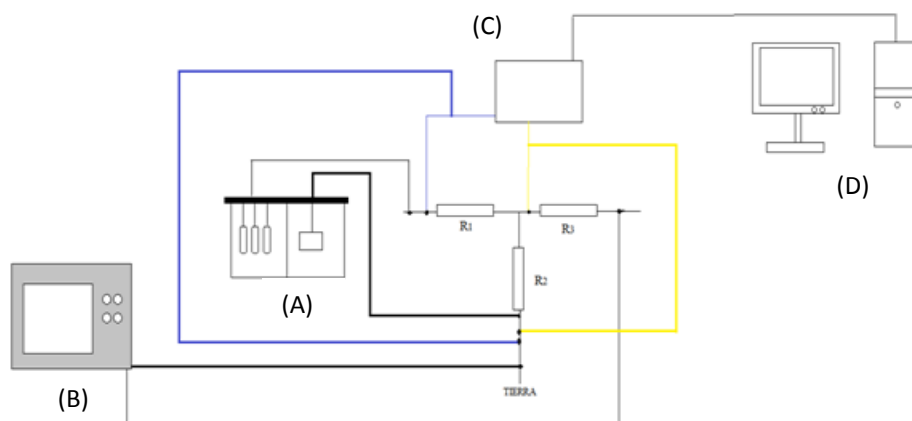


Figura 4-13: Esquema de medición: Método 2. (A) CCM. (B) Fuente de voltaje. (C) Plaqueta de adquisición. (D) PC.

4.7.3 Metodología a seguir para obtener la función de transferencia de la CCM y sus parámetros

En este apartado se explica la metodología a seguir para obtener la función de transferencia de la CCM. Los pasos se detallan a continuación:

Etapa 1: Búsqueda de un modelo de bajo orden que interprete los principales procesos que se desarrollan en la CCM.

Etapa 2: Obtención de la función de transferencia de la CCM a partir del modelo.

Etapa 3: Identificación de los parámetros del modelo a partir de la respuesta temporal de la CCM.

Etapa 4: Obtención de la respuesta en frecuencia de la CCM.

Etapa 5: Comparación de la respuesta en frecuencia obtenida a partir del modelo y la obtenida de la impedancia electroquímica.

Capítulo 5

Resultados

5. Resultados

En esta sección se exponen los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo. A continuación se detallan cada una de las etapas propuestas para alcanzar el objetivo general de obtener la función de transferencia de la CCM.

5.1. Etapa 1: Selección de un modelo de bajo orden que interprete los principales procesos que se desarrollan en la CCM.

Esta etapa consiste en la selección de un modelo de bajo orden, para ello se emplea el modelo propuesto por Gatti y Milocco (2017). A continuación se brinda un breve detalle del mismo.

Para la formulación del modelo de la CCM, se asume lo siguiente:

- En la zona anódica, se considera la existencia de dos partes: el seno de la solución y la biopelícula. En la primera, la concentración de sustrato es homogénea, y en la segunda, se considera la existencia de un gradiente de concentración.
- La única fuente de carbono es el acético, y es la única fuente limitante de sustrato.
- La dinámica del proceso, está gobernada por las reacciones electroquímicas que ocurren en la zona anódica. Se considera que la reacción, que ocurre en el cátodo no es limitante.
- En la biopelícula las bacterias se encuentran uniformemente distribuidas.
- El sustrato carbonoso difunde hacia el electrodo anódico a través de la biopelícula, siendo la difusión el mecanismo controlante del transporte de materia.

- Los electrones se transfieren desde las bacterias al ánodo con la ayuda de mediadores solubles, los cuales son producidos por las bacterias.
- Este modelo no considera efectos de saturación del sustrato.
- La temperatura y el pH son constantes.

Las ecuaciones del modelo son las siguientes:

La corriente faradaica I_f , se puede describir mediante la ecuación de Butler Volmer

$$I_f = \alpha_1 S e^{\beta_1 E_a} - \alpha_2 e^{\beta_2 E_a} \quad (ec. 5.1)$$

Donde α_1 y α_2 son constantes cinéticas de las especies reducidas y oxidadas en la interfase electroquímica, respectivamente; $\beta_1 = B_1 F/RT$ y $\beta_2 = B_2 F/RT$ son constantes. $B_1 \in (0,1)$ y $B_2 = 1 - B_1$ son factores de simetría cuyos valores se asumen $B_1 = B_2 = 0,5$; F es la constante de Faraday; R es la constante universal de los gases y T la temperatura. Obteniéndose: $\beta_1 = -19,3 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$ y $\beta_2 = 19,3 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$.

Se considera que la corriente anódica depende de la concentración de sustrato adimensional $S \in (0,1)$.

El potencial de la CCM está dado por la siguiente ecuación:

$$E_a = V + R_{int} I \quad (ec. 5.2)$$

Donde R_{int} , agrupa las pérdidas de voltaje, debido a sobrepotenciales en el ánodo y el cátodo y las pérdidas óhmicas del sistema. I es la corriente total que fluye a través de la CCM la cual está dada por la siguiente expresión.

$$I + I_c = I_f \quad (ec. 5.3)$$

Donde I_c es la corriente capacitiva, la cual depende de la diferencia de voltaje E_a , de acuerdo a la siguiente dinámica:

$$I_c = C \frac{d(E_c - E_a)}{dt}$$

Donde C , es la capacidad de la doble capa.

Los procesos de difusión, se describen mediante la Primera y la Segunda Ley de Fick. Según el modelo propuesto, para resolver estas ecuaciones se lleva a cabo una discretización espacial a lo largo de la variable espacial u por medio de considerar N capas de la biopelícula de espesor Δu . Por simplicidad, para el desarrollo de la función de transferencia en este trabajo, se supone que el número de capas es uno ($N=1$).

$$\frac{dS}{dt} = a(1 - S) - bI_f \quad (\text{ec. 5.4})$$

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1}{c} I_c \quad (\text{ec. 5.5})$$

Donde S es la concentración, $a = \frac{D}{\Delta u^2}$, D es la difusividad efectiva y $b = -\frac{1}{FA_r c \Delta u N_e}$, con A_r es el área del ánodo, c concentración máxima de sustrato y N_e es la relación mol de electrones/mol de acético involucrada en la reacción electroquímica.

5.2. Etapa 2: Obtención de la función de transferencia de la CCM a partir del modelo.

Para obtener de la función de transferencia, se emplea el modelo, que se describió anteriormente. En el estado estacionario:

$$\bar{E}_a = \bar{V} + R_{int}\bar{I}_f$$

$$I_c = 0 \text{ porque } \frac{dE_a}{dt} = 0$$

$$\rightarrow \bar{I} = \bar{I}_f$$

$$0 = a(1 - \bar{S}) - b\bar{I}_f \rightarrow b\bar{I}_f = a(1 - \bar{S}) = a - a\bar{S}$$

$$a\bar{S} = a - b\bar{I}_f \rightarrow \bar{S} = 1 - \frac{b}{a}\bar{I}_f$$

$$I_f \cong \bar{I}_f + \alpha_1 e^{\beta_1 \bar{E}_a} (S - \bar{S}) + \alpha_1 \bar{S} e^{\beta_1 \bar{E}_a} \beta_1 (E_a - \bar{E}_a) - \alpha_2 e^{\beta_2 \bar{E}_a} \beta_2 (E_a - \bar{E}_a)$$

Donde

$$\gamma_S = \alpha_1 e^{\beta_1 \bar{E}_a} \quad \text{y} \quad \gamma_a = \alpha_1 \beta_1 \bar{S} e^{\beta_1 \bar{E}_a} - \alpha_2 \beta_2 e^{\beta_2 \bar{E}_a}$$

Luego

$$\Delta I_f = I_f - \bar{I}_f = \gamma_S \Delta S_c + \gamma_a \Delta E_a$$

Donde $\Delta E_a = \Delta V + R_{int} \Delta I \rightarrow \Delta V = V - \bar{V}$ y $\Delta I = I - \bar{I} = I - \bar{I}_f$

Como $I + I_c = I_f$ en estado estacionario $\bar{I} = \bar{I}_f$

Resto

$$\Delta I + I_c = \Delta \bar{I}_f$$

$$\Delta I = \Delta \bar{I}_f - I_c$$

$$0 = a(1 - \bar{S}_c) - b\bar{I}_f$$

Donde S_c es la concentración

$$\begin{aligned} \frac{dS_a}{dt} &= a(1 - S_c) - a(a - \bar{S}_c) - bI_f + b\bar{I}_f = a - aS_c - a + a\bar{S}_c - b(I_f - \bar{I}_f) \\ &= -a(S_c - \bar{S}_c) - b(I_f - \bar{I}_f) \end{aligned}$$

$$\dot{\Delta S}_c = -a\Delta S_c - b\Delta I_f$$

$$\Delta \dot{E}_a = \frac{1}{C} I_c$$

Transformo

$$\Delta S_c(S)S = -a\Delta S_c(S) - b\Delta I_f(S)$$

$$\Delta E_a(S)S = \frac{1}{C} I_c(S)$$

$$\Delta I_f(S) = \gamma_s \Delta S_c(S) + \gamma_a \Delta E_a(S)$$

Donde

$$\Delta E_a = \Delta V(S) + R_{int} \Delta I(S) \quad *$$

$$\Delta I(S) + I_c(S) = \Delta I_f(S)$$

$$\Delta I(S) + CS\Delta E_a(S) = \Delta I_f(S)$$

$$\Delta I(S) + CS\Delta E_a(S) = \gamma_s \Delta S_c(S) + \gamma_a \Delta E_a(S)$$

$$\Delta S_c(S)S = -a\Delta S_c(S) - b(\Delta I(S) + CS\Delta E_a(S))$$

$$\Delta E_a(S) - R_{int} \Delta I(S) = \Delta V(S) \quad (ec. 5.6)$$

$$\Delta I(S) + CS\Delta E_a(S) - \gamma_1 \Delta S_c(S) - \gamma_a \Delta E_a(S) = 0 \quad (ec. 5.7)$$

$$\Delta S_c(S)S + a\Delta S_c(S) + b\Delta I(S) + bCS\Delta E_a(S) = 0 \quad (ec. 5.8)$$

De (ec. 5.8)

$$\Delta S_c(S)(S + a) = -b\Delta I(S) - bCS\Delta E_a(S)$$

$$\Delta S_c(S) = \frac{-b}{s+a} \Delta I(S) - \frac{bCS}{s+a} \Delta E_a(S) \quad (\text{ec. 5.9})$$

Reemplazo en (ec 5.7)

$$\Delta I(S) + CS\Delta E_a(S) + \frac{\gamma_s bCS}{S+a} \Delta E_a + \frac{\gamma_s b}{S+a} \Delta I(S) - \gamma_a \Delta E_a = 0$$

$$\Delta I(S) \left[1 + \frac{\gamma_s b}{S+a} \right] + \Delta E_a(S) \left[CS + \frac{\gamma_s bC}{S+a} - \gamma_a \right] = 0$$

Uso * o (ec. 5.6)

$$\Delta I(S) \left[1 + \frac{\gamma_s b}{S+a} \right] + [\Delta V(S) + R_{int} \Delta I(S)] \left[CS + \frac{\gamma_s bC}{S+a} - \gamma_a \right] = 0$$

$$\Delta I(S) \left[1 + \frac{\gamma_s b}{S+a} \right] + \Delta V(S) \left[CS + \frac{\gamma_s bC}{S+a} - \gamma_a \right] + R_{int} \left[CS + \frac{\gamma_s bC}{S+a} - \gamma_a \right] = 0$$

$$\Delta I(S) \left[1 + \frac{\gamma_s b}{S+a} + R_{int} CS + \frac{R_{int} \gamma_s bC}{S+a} - R_{int} \gamma_a \right] + \Delta V(S) \left[CS + \frac{\gamma_s bC}{S+a} - \gamma_a \right] = 0$$

$$\Delta I(S) \left[1 + \frac{\gamma_s b}{S+a} + R_{int} CS + \frac{R_{int} \gamma_s bC}{S+a} - R_{int} \gamma_a \right] = -\Delta V(S) \left[CS + \frac{\gamma_s bC}{S+a} - \gamma_a \right]$$

$$\frac{\left[1 + \frac{\gamma_s b}{S+a} + R_{int} CS + \frac{R_{int} \gamma_s bC}{S+a} - R_{int} \gamma_a \right]}{\left[-CS - \frac{\gamma_s bC}{S+a} + \gamma_a \right]} = \frac{\Delta V(S)}{\Delta I(S)}$$

Multiplico por $\frac{s+a}{s-a}$

$$\frac{\Delta V(S)}{\Delta I(S)} = \frac{S+a + \gamma_s b + R_{int} CS(S+a) + R_{int} \gamma_s bC - R_{int} \gamma_a (S+a)}{-CS(S+a) - \gamma_s bC + \gamma_a (S+a)}$$

Distribuyendo y reagrupando, se obtiene la siguiente función de transferencia:

$$\frac{\Delta V(S)}{\Delta I(S)} = \frac{R_{int} S^2 + \left(\frac{1 - R_{int} \gamma_a}{C} + R_{int} a + R_{int} b \gamma_s \right) S + \frac{(a + b \gamma_s - R_{int} \gamma_a a)}{C}}{-S^2 + \left(\frac{\gamma_a}{C} - a - b \gamma_s \right) S + \frac{a \gamma_a}{C}} \quad (\text{ec. 5.10})$$

La función de transferencia obtenida es de segundo orden con dos ceros. Se observa que la función de transferencia está compuesta de una serie de parámetros los cuales provienen del modelo. Para la identificación de los parámetros del modelo se utiliza la respuesta temporal de la CCM lo cual se explica en la siguiente etapa.

5.3. Etapa 3: Identificación de los parámetros del modelo a partir de la respuesta temporal de la CCM.

En esta sección se identifican los parámetros que componen la función de transferencia, que se determinó a partir del modelo en la sección anterior. Para identificar estos parámetros, se lleva a cabo la puesta en marcha de la CCM. Una vez que la CCM alcanza un comportamiento estacionario, se comienza con el registro de la respuesta temporal, que con la ayuda de un programa realizado en el editor de Matlab, nos permitirá estimar los parámetros del modelo.

5.3.1. Puesta en marcha

Como se explica en el Capítulo 4, la puesta en marcha se lleva a cabo con el objetivo de llevar la CCM a un comportamiento estacionario. Durante esta etapa, se busca que se desarrolle en el ánodo una biopelícula, como se puede apreciar en la Figura 5-1.



Figura 5-1: Biopelícula formada en el ánodo durante la puesta en marcha.

Para registrar la puesta en marcha, se toman valores de VCA y de la corriente que circula por la celda, cuando se emplea una resistencia de 1000Ω . En la Figura 5-2, se muestran los datos de VCA de la celda.

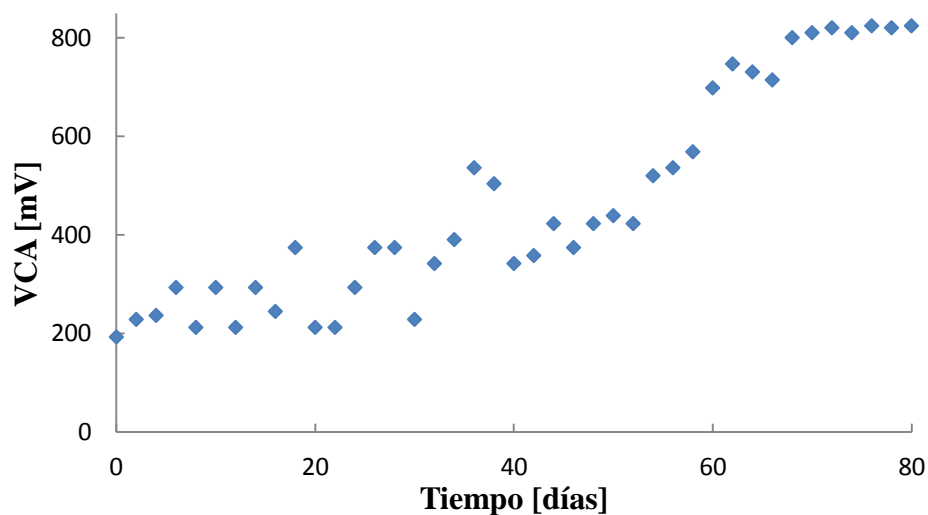


Figura 5-2: Valores de VCA obtenidos durante la puesta en marcha de la CCM

Como se observa en la Figura 5-2, después de los 60 días de operación, los valores que se obtienen de VCA empiezan a ser constantes, es decir se considera que la celda llega al estado estacionario, lo que permite comenzar con el muestreo de la CCM.

El VCA que se obtiene es:

$$\text{VCA} = 818 \pm 6 \text{ mV}$$

5.3.2. Registro de la respuesta temporal de la CCM

Como se mencionó en el capítulo anterior, antes de comenzar las mediciones, se renuevan completamente los líquidos de la cámara catódica y anódica, y una vez que el VCA se mantiene constante, se comienza con las mediciones. El procedimiento en forma detallada, se explica en la sección 4.7.1.

El registro comienza cuando la celda se encuentra a circuito abierto, el cual se monitorea un breve periodo de tiempo. Luego, se cierra el circuito con una resistencia externa, y se registra cada 5 segundos el voltaje entre los bornes. Cuando se observa que el voltaje se mantiene constante, se reemplaza la resistencia con otra de diferente carga. Este procedimiento se repite con diferentes resistencias.

En el desarrollo de la experiencia, se desarrollaron tres tipos de registros: bidireccional, directo e inverso:

Registro bidireccional: se mide el voltaje en abierto por un periodo de tiempo, luego se coloca una resistencia (la más elevada del camino a realizar), registrando el valor del voltaje generado. Cuando este valor permanece constante en el tiempo, se procede a cambiar la resistencia por una de menor carga. Una vez alcanzada la última resistencia (la de menor valor), se regresa empleando las resistencias en orden inverso.

Registro directo: se mide el voltaje en abierto, luego se coloca la resistencia más elevada del camino a realizar, registrando el valor del voltaje generado, cuando este valor permanece constante en el tiempo, se mide el voltaje en abierto y se cambia a una menor resistencia, hasta llegar a la más pequeña.

Registro inverso: este es igual al registro directo con la diferencia, que se comienza a registrar el voltaje generado con el valor de resistencia más pequeño, hasta llegar a la de mayor valor.

5.3.3. Identificación de los parámetros del modelo

Para obtener los parámetros del modelo, se emplea un programa realizado en el editor de Matlab, en el que se utilizan los datos de la respuesta temporal y las ecuaciones del modelo propuesto para estimarlos. El costo a minimizar es la suma del cuadrado de la diferencia entre los datos de voltaje muestreados y los datos de voltaje estimados por el modelo. La función de Matlab utilizada para la minimización del costo es `Fmincon.m`, la cual es una función que permite realizar una minimización condicionada al intervalo posible de variación de los parámetros. Se obtuvieron 9 registros, los cuales se muestran en las Figuras 5-3, 5-4, 5-5, 5-6, 5-7, 5-8, 5-9, 5-10 y 5-11.

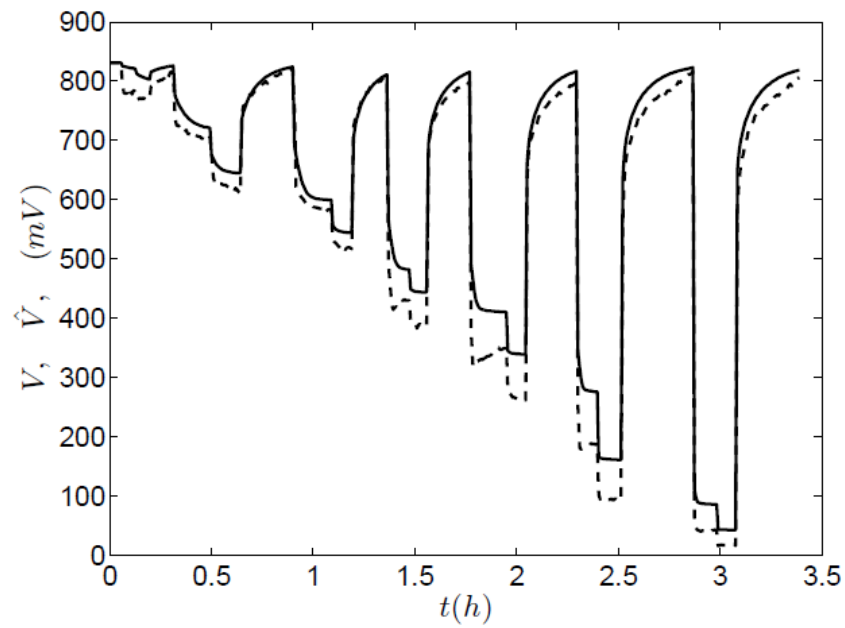


Figura 5-3: V (---): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (-): Voltaje estimado con el modelo

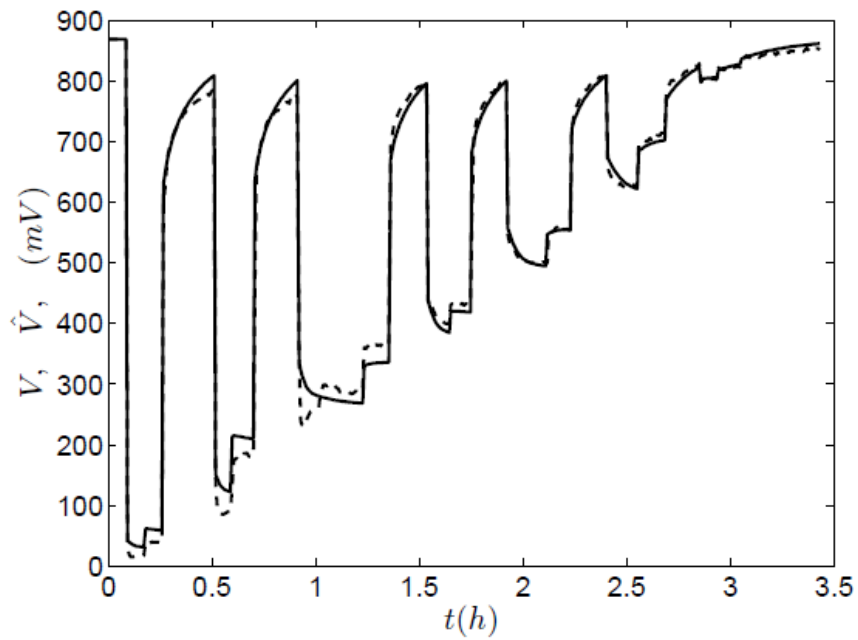


Figura 5-4: Registro inverso de la respuesta temporal de la CCM. V (---): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (-): Voltaje estimado con el modelo

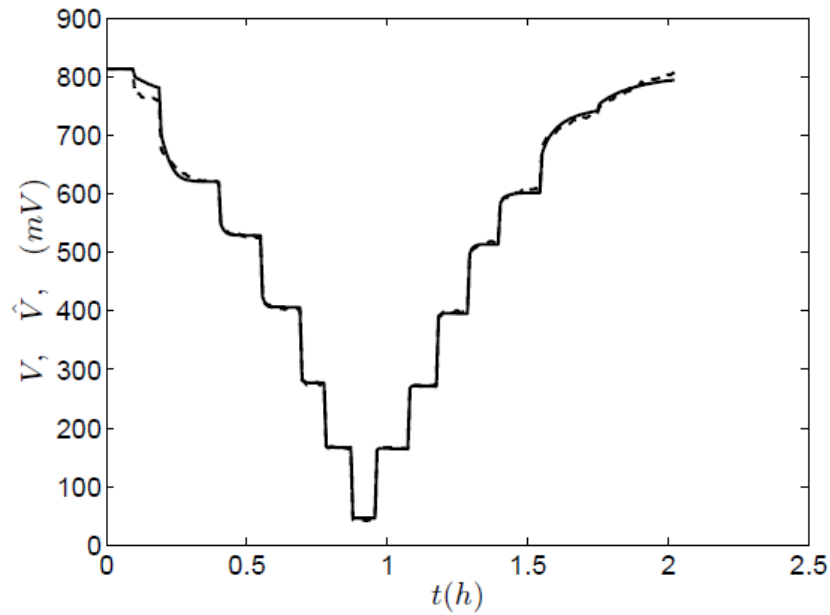


Figura 5-5: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (·-·): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (-): Voltaje estimado con el modelo

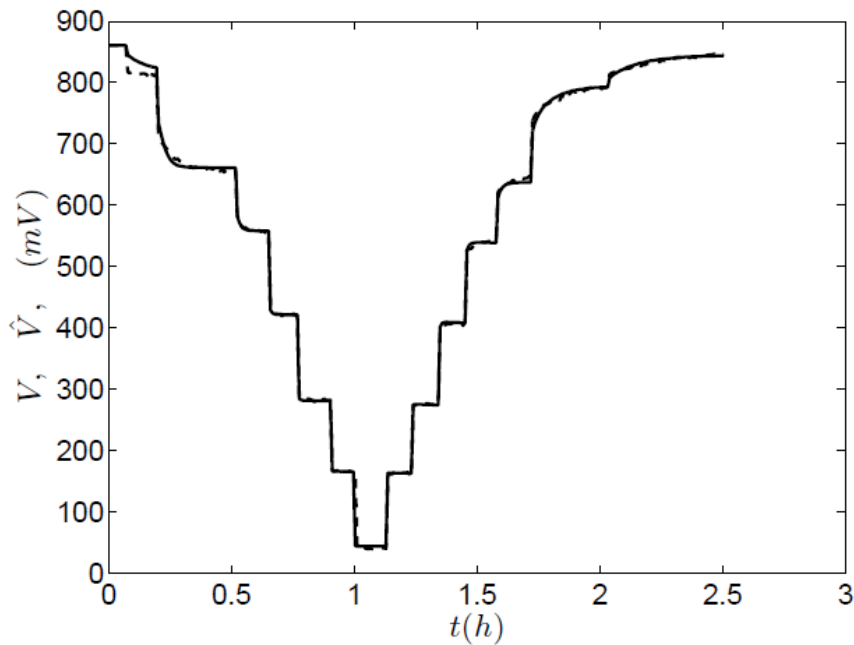


Figura 5-6: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (·-·): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (-): Voltaje estimado con el modelo

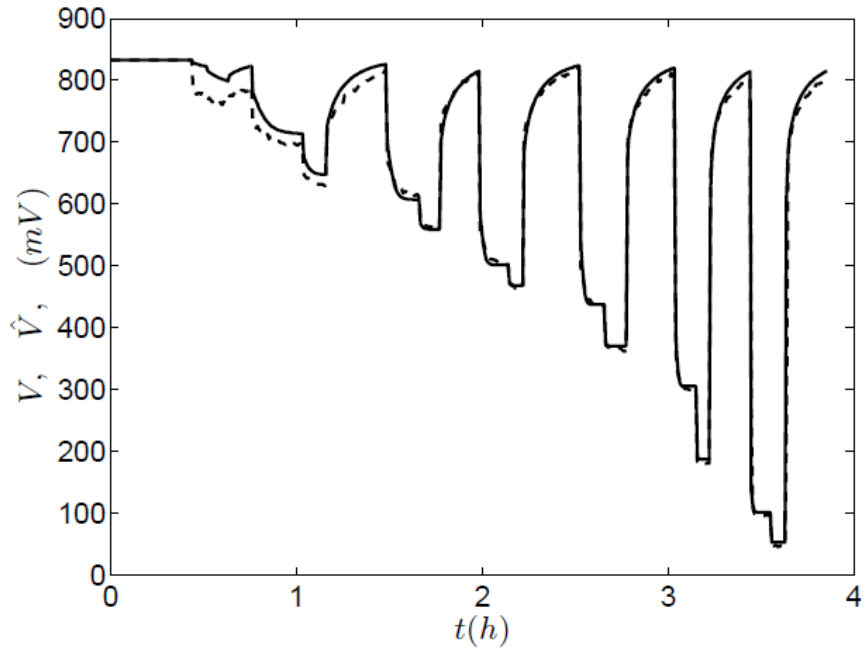


Figura 5-7: Registro directo de la respuesta temporal de la CCM. V (—): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (-): Voltaje estimado con el modelo

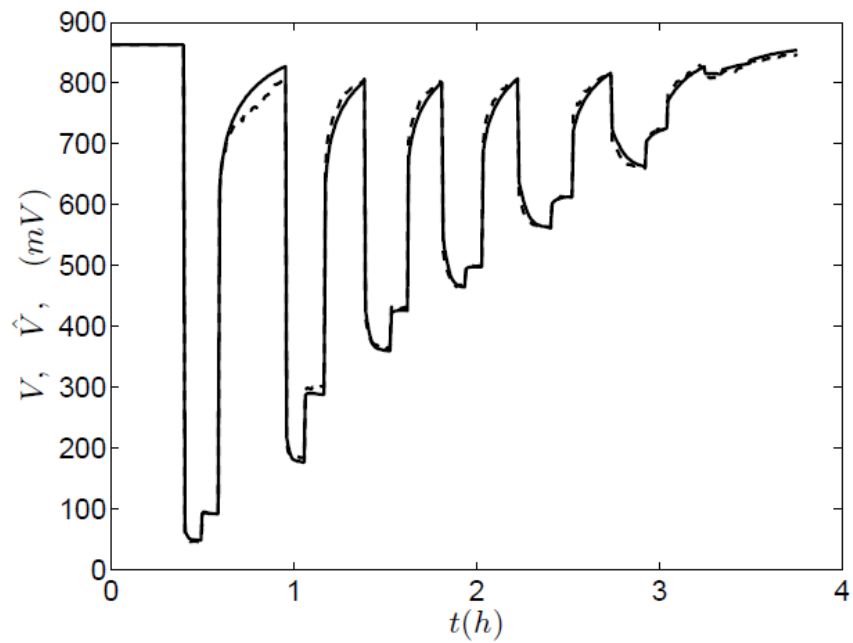


Figura 5-8: Registro inverso de la respuesta temporal de la CCM. V (—): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (-): Voltaje estimado con el modelo

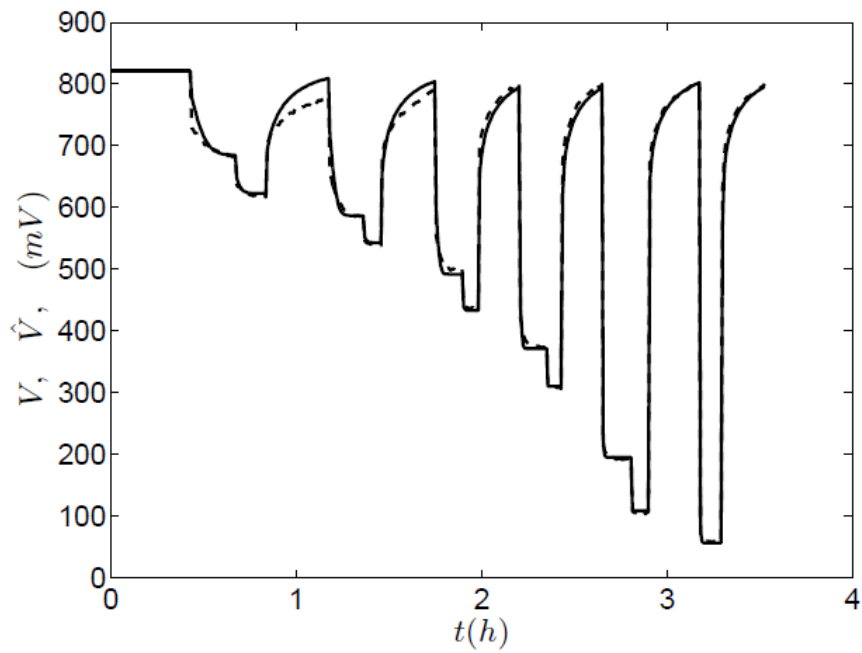


Figura 5-9: Registro directo de la respuesta temporal de la CCM. V (—): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (---): Voltaje estimado con el modelo

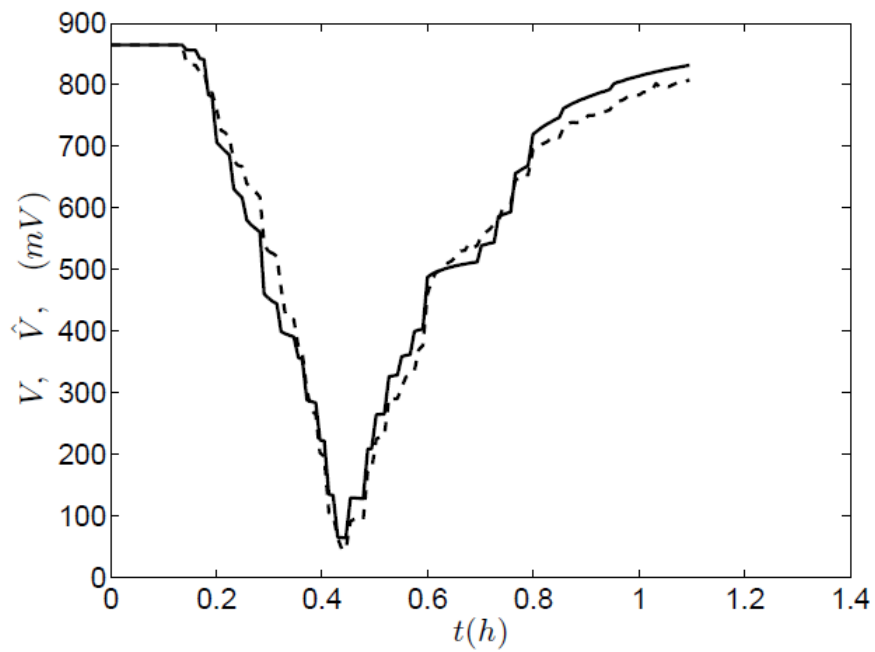


Figura 5-10: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V (—): Voltaje experimental de la CCM, \hat{V} (---): Voltaje estimado con el modelo

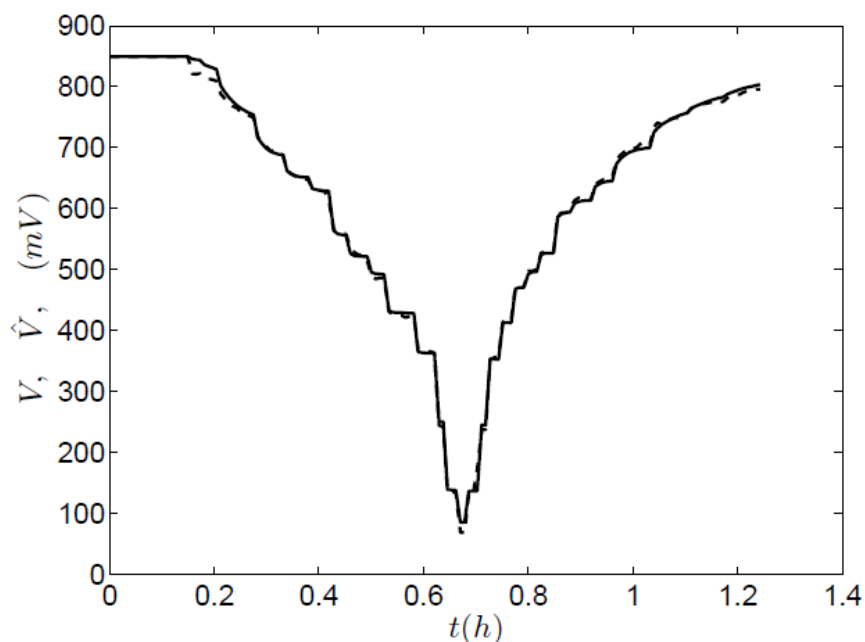


Figura 5-11: Registro bidireccional de la respuesta temporal de la CCM. V(--): Voltaje experimental de la CCM, V(-): Voltaje estimado con el modelo

De las Figuras 5-3 a la 5-11 se aprecia que el modelo utilizado permite representar en forma adecuada la respuesta temporal de la CCM. Tanto el comportamiento estacionario como el transitorio se pueden representar en forma favorable.

En la Tabla 5-3 se muestran los valores obtenidos y su intervalo de confianza del 95%. Los intervalos de confianza obtenidos son pequeños por lo que se tiene una estimación precisa.

Tabla 5-1: Valores de los parámetros del modelo e intervalo de confianza.

| Parámetros | Valores | Intervalo de confianza 95% |
|--------------------------|-----------------------|----------------------------|
| α_1 (mA) | $9,6 \cdot 10^4$ | $7,4 \cdot 10^3$ |
| α_2 (mA) | $5,85 \cdot 10^{-10}$ | $4,5 \cdot 10^{-9}$ |
| Rint (Ω) | 365 | 80 |
| C (F) | $1,75 \cdot 10^{-1}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| a (s^{-1}) | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| b ($mA s^{-1}$) | $-1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |

5.4. Etapa 4: Obtención de la respuesta en frecuencia de la CCM.

Para la obtención de la impedancia de la CCM (Z), se aplica la técnica de la espectroscopía de la impedancia electroquímica. Como mencionamos en el Capítulo 4, se conecta la CCM a un circuito y a una fuente de voltaje.

La impedancia se mide normalmente usando una señal de excitación pequeña, de modo que la respuesta de la celda sea pseudolineal. Además de garantizar condiciones de linealidad se garantiza la aplicabilidad de la ecuación de Butler Volmer.

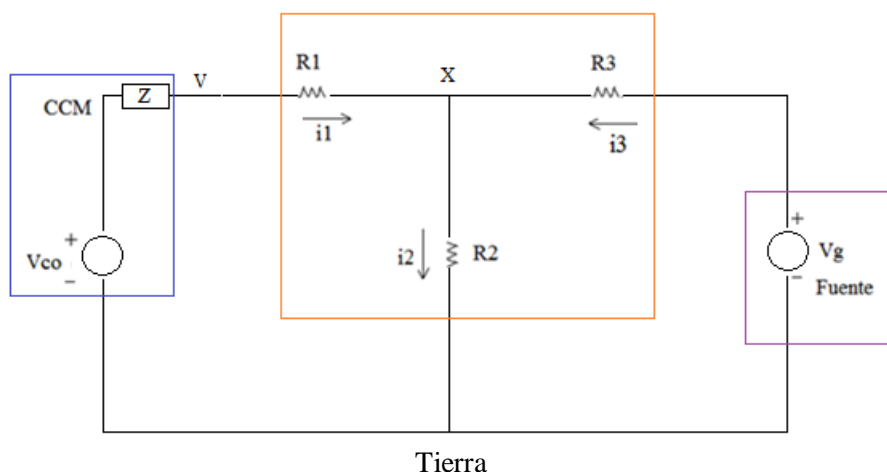


Figura 5-12: Circuito empleado en la obtención de la impedancia electroquímica

En la Figura 5-12 se muestra el circuito utilizado, se puede observar el recuadro azul representa a la CCM, donde Z es la impedancia electroquímica a determinar, en el recuadro naranja se representan el conjunto de resistencias empleadas y por último en el recuadro violeta se representa la fuente de voltaje. Como se mencionó en el Capítulo 2, la función de transferencia es una ecuación que relaciona la salida, que es el voltaje que se mide como respuesta a una entrada, que corresponde a la corriente que circula a través de la CCM. El arreglo de resistencias se implementó para poder cuantificar la entrada y la salida de la CCM.

Para determinar, el módulo y la fase de la impedancia electroquímica (Z), se aplican las leyes de Kirchoff; las cuales se enuncian a continuación:

La segunda ley de Kirchoff dice: “*La suma algebraica de los voltajes alrededor de una trayectoria o circuito cerrado debe ser cero*“, esto se explica también desde el punto de vista de la conservación de energía. Se la conoce como la ley de las tensiones.

Obteniéndose:

$$V_{co} = i_1 (Z + R_1) + i_2 R_2 \quad (ec. 5.11)$$

$$V_g = i_3 R_3 + i_2 R_2 \quad (ec. 5.12)$$

La primera ley de Kirchoff dice: “*La suma de las corrientes entrantes a un nodo es igual a la suma de las corrientes salientes*”. Obteniéndose la siguiente ecuación:

$$i_2 = i_1 + i_3 = \frac{X}{R_2} \rightarrow i_3 = i_2 - i_1 \quad (ec. 5.13)$$

Despejando y reordenando, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$i_1 = \frac{V - X}{R_1} \quad (ec. 5.14)$$

$$i_3 = \frac{X}{R_2} - \frac{V - X}{R_1} = X \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \frac{V}{R_1} \quad (ec. 5.15)$$

$$V_{co} = \left(\frac{V - X}{R_1} \right) \cdot (Z + R_1) + \frac{X}{R_2} R_2 = \frac{V - X}{R_1} \cdot Z + \frac{V - X}{R_1} \cdot R_1 + X \quad (ec. 5.16)$$

$$V_g = R_3 \left[X \cdot \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1} \right) - \frac{V}{R_1} \right] + \frac{X}{R_2} \cdot R_2 \quad (ec. 5.17)$$

$$V_{co} = \frac{V - X}{R_1} \cdot Z + V \rightarrow V_{co} - V = \frac{V - X}{R_1} \cdot Z \quad (ec. 5.18)$$

$$\frac{V_{co} - V}{V - X} \cdot R_1 = Z \quad (ec. 5.19)$$

Finalmente, se obtiene el módulo y la fase de la impedancia electroquímica.

$$|Z| = \left| \frac{V_{co}-V}{V-X} \right| \cdot R_1 \quad \varphi Z = \varphi(V - X) \quad (ec. 5.20)$$

Con el módulo y la fase de la impedancia electroquímica, se obtienen la parte real e imaginaria de esta, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Z_{Re} = |Z| \cos \varphi Z \quad Z_{Img} = |Z| \sin \varphi Z \quad (ec. 5.21)$$

Como se mencionó anteriormente, para la determinación de la impedancia electroquímica de la CCM, se emplea la técnica de EIE. Para ello, primero se renuevan los líquidos de ambas cámaras, y se espera que el VCA sea constante. Se conecta la CCM, a una fuente y a un conjunto de resistencias; se impone un voltaje de amplitud pequeña a una determinada frecuencia, y una vez alcanzado el comportamiento estacionario se muestrean los datos necesarios; este último paso se repite con diversas frecuencias.

En este trabajo se probaron dos métodos para determinar la función de transferencia, ambos se explican detalladamente en la sección 4.7.2.1.

En el Método 1, recordemos que se emplea un osciloscopio. La Figura 5-13 es una de las varias imágenes observadas en este, una vez que la CCM alcanza el estado estacionario.

Los estudios se hicieron con los siguientes conjuntos de resistencias.

Conjunto 1: $R_1= 986\Omega$, $R_2=9,9 k\Omega$, $R_3= 986\Omega$.

Conjunto 2: $R_1= 217\Omega$, $R_2=9,9 k\Omega$, $R_3= 217\Omega$.

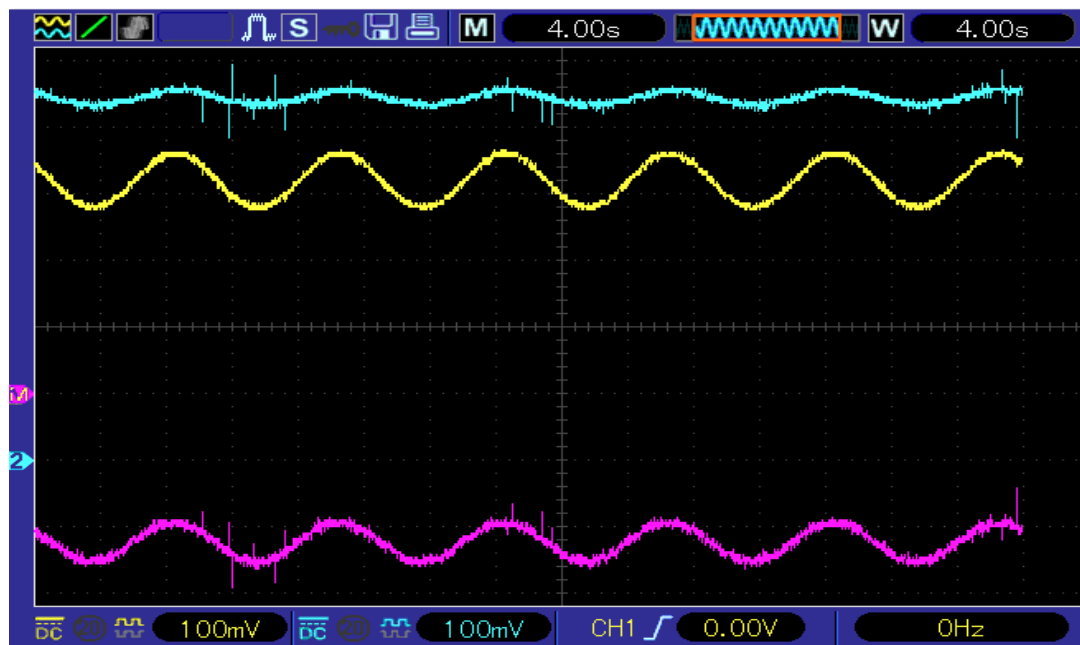


Figura 5-13: Imagen que se observa en el osciloscopio.

En la fuente se aplica un voltaje que tiene una función senoidal, con una frecuencia y una amplitud que garantice que la celda se encuentre dentro de un voltaje normal de funcionamiento. Los voltajes que se aplican a la CCM son 0,8V y 1,24 V. En la Figura 5-13 se muestran datos obtenidos para una frecuencia de 200mHz. La curva celeste es la diferencia de voltaje entre el punto V y la Tierra (ver Figura 5-12). La curva magenta es el voltaje que en la Figura 5-12 se señala como V_g (voltaje de la fuente). La curva amarilla es la diferencia entre el punto X y la Tierra en la Figura 5-12. Estos datos representan las variables V_{co-V} y $V-X$, que se incluyen en la ecuación 5.20 y 5.21.

En las Tablas 5-2 y 5-3 se presentan los datos que se obtienen con el Método 1, utilizando una resistencia $R_1=R_3=986\Omega$, y empleando la ecuación 5.21, se presentan la parte real e imaginaria de la impedancia electroquímica.

Tabla 5-2: Datos que se obtienen con el Método 1, empleando un voltaje $V_g=1,24$ V en la fuente

| Frecuencia (mHz) | V(mV) | Vg (mV) | X(mV) | Re Z | -Im Z |
|------------------|-------|---------|-------|--------|-------|
| 10 | 15,5 | 27,5 | 41,5 | 584,75 | 59,64 |
| 20 | 13,32 | 27,14 | 40 | 489,35 | 50,87 |
| 40 | 12 | 28 | 39,5 | 427,60 | 43,88 |
| 60 | 12 | 28,5 | 39,5 | 428,51 | 40,31 |
| 80 | 11,5 | 29 | 39 | 410,96 | 35,48 |
| 100 | 11 | 29 | 38,5 | 396,19 | 32,20 |
| 200 | 9,5 | 29 | 38,5 | 323,33 | 20,36 |
| 500 | 9,04 | 29,95 | 38,54 | 301,96 | 15,21 |
| 700 | 8,5 | 30 | 37 | 294,09 | 13,37 |
| 1600 | 7,7 | 30,31 | 36,55 | 263,05 | 9,22 |
| 1800 | 7,59 | 30,86 | 37,14 | 253,47 | 10,28 |
| 2000 | 7,5 | 31 | 37 | 250,17 | 11,64 |
| 3000 | 7,5 | 30,5 | 37,5 | 248,43 | 11,45 |
| 4000 | 7 | 31 | 36,5 | 233,56 | 14,67 |
| 5000 | 7,36 | 31,36 | 37,27 | 202,31 | 14,39 |
| 5500 | 6 | 32,5 | 37 | 190,38 | 13,24 |
| 6000 | 5,5 | 31 | 36 | 177,78 | 10,43 |

Tabla 5-3: Datos que se obtienen con el Método 1, empleando un voltaje $V_g = 0,8V$ en la fuente.

| Frecuencia (mHz) | V (mV) | V_g (mV) | X(mV) | Re Z | -Im Z |
|------------------|--------|------------|-------|--------|-------|
| 10 | 13,5 | 40,5 | 53 | 335,24 | 33,80 |
| 20 | 12,5 | 40,5 | 51,5 | 314,71 | 27,64 |
| 40 | 12 | 39,5 | 50,5 | 306,75 | 19,31 |
| 60 | 12 | 40,5 | 52,5 | 292,02 | 16,56 |
| 80 | 11,91 | 40,04 | 50,95 | 300,39 | 14,56 |
| 100 | 11,82 | 40,45 | 51,36 | 294,51 | 10,45 |
| 200 | 10 | 41 | 51,5 | 237,51 | 7,50 |
| 500 | 10 | 40 | 51 | 240,51 | 7,63 |
| 700 | 10,45 | 40,45 | 50,45 | 257,65 | 5,38 |
| 1600 | 9,5 | 40 | 50,5 | 229,28 | 9,13 |
| 1800 | 10 | 41,5 | 51,5 | 237,39 | 9,98 |
| 2000 | 9 | 41,5 | 50 | 216,25 | 11,78 |
| 3000 | 11,5 | 39 | 51,5 | 282,00 | 7,47 |
| 4000 | 8,6 | 40,89 | 50,51 | 203,21 | 10,44 |
| 5000 | 9,5 | 43 | 51 | 227,02 | 9,87 |
| 5500 | 9 | 45 | 49 | 221,72 | 7,61 |
| 6000 | 7,5 | 38 | 47,5 | 185,24 | 3,19 |

Posteriormente, se procede a construir las gráficas de Nyquist, con los valores presentados en las tablas anteriores, como se puede observar en las Figuras 5-14, 5-15.

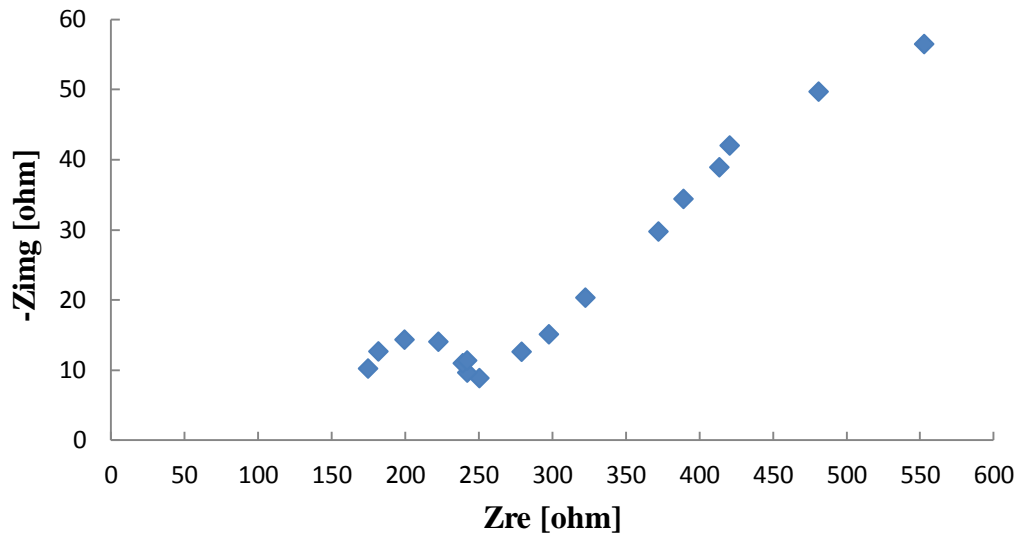


Figura 5-14: Diagrama de Nyquist. Con una resistencia $R1=R3= 986\Omega$ y un voltaje $Vg= 1,24 V$

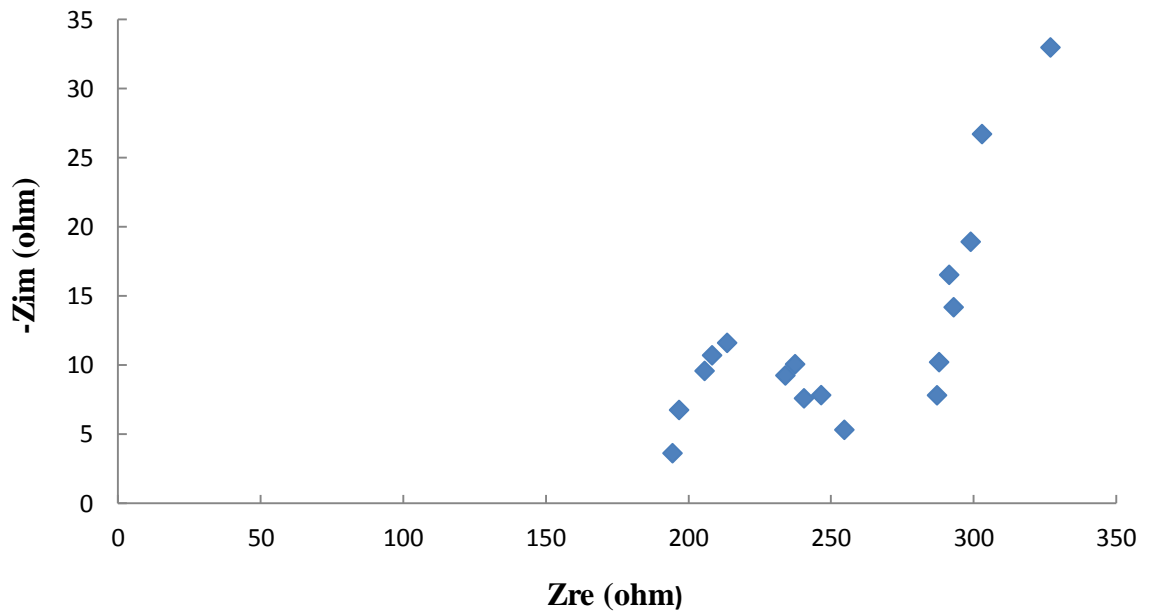


Figura 5-15: Diagrama de Nyquist. Con una resistencia $R1=R3= 986\Omega$ y un voltaje $Vg=0,8 V$

En el Método 2, se utiliza una placa de adquisición. Como en el método anterior se impone un voltaje de amplitud pequeña, y una vez alcanzado el estado estacionario se comienzan a recolectar los datos de voltaje en función del tiempo, que son llevados al programa Hantek; estos datos son tratados en Excel, como se puede apreciar en la Figura 5-16 se gráfica el voltaje en función del tiempo, cuando se emplea una frecuencia de 10mHz, y luego se aproxima una función senoidal a estas.

La curva azul representa la diferencia de voltaje entre el punto V y la Tierra, la curva verde es la diferencia entre el punto X y la Tierra (ver Figura 5-12). Estos datos representan las variables V_{co-V} y $V-X$, que están presentes en la ecuación 5.20 y 5.21.

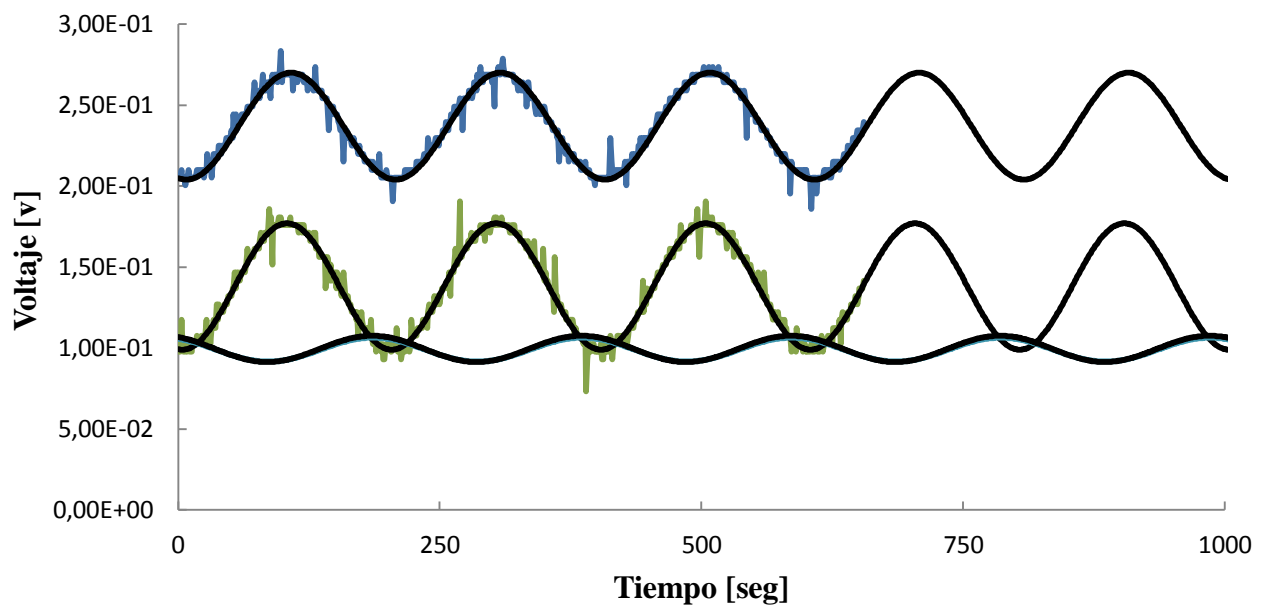


Figura 5-16: Voltaje en función del tiempo

En las Tablas 5-4 y 5-5 se presentan los datos que se obtiene con el Método 2, cuando se utiliza una resistencia $R1=R3=217\Omega$.

Tabla 5-4: Datos que se obtienen con el Método 2, empleando un voltaje $V_g=1,24V$

| Frecuencia (mHz) | V (V) | X (V) | V_g (V) | Re Z | -Im Z |
|------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| 1 | 0,033 | 0,04 | 0,009 | 876,60 | 527,36 |
| 5 | 0,031 | 0,042 | 0,0099 | 591,24 | 156,27 |
| 10 | 0,032 | 0,039 | 0,009 | 866,53 | 482,89 |
| 20 | 0,029 | 0,038 | 0,009 | 676,01 | 178,68 |
| 50 | 0,031 | 0,0385 | 0,0098 | 823,16 | 356,22 |
| 100 | 0,026 | 0,039 | 0,013 | 415,68 | 124,77 |
| 200 | 0,0258 | 0,035 | 0,01 | 573,38 | 203,85 |
| 500 | 0,0237 | 0,036 | 0,013 | 374,95 | 185,03 |
| 1000 | 0,021 | 0,032 | 0,012 | 394,73 | 125,75 |
| 2000 | 0,0185 | 0,035 | 0,0169 | 242,28 | 22,25 |
| 3000 | 0,018 | 0,03 | 0,012 | 312,68 | 90,45 |
| 4000 | 0,0185 | 0,03 | 0,0112 | 343,09 | 64,42 |
| 5000 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 108,41 | 4,51 |
| 6000 | 0,013 | 0,035 | 0,026 | 51,39 | 117,48 |
| 7000 | 0,011 | 0,03 | 0,0218 | 106,55 | 66,56 |
| 10000 | 0,011 | 0,03 | 0,02 | 124,37 | 17,73 |

Tabla 5-5: Datos que se obtienen con el Método 2, empleando un voltaje $V_g = 0,8V$

| Frecuencia (mHz) | V (V) | X (V) | V_g (V) | Re Z | -Im Z |
|---------------------|--------|--------|-----------|---------|--------|
| 1 | 0,035 | 0,039 | 0,004 | 1702,72 | 840,24 |
| 5 | 0,033 | 0,039 | 0,0081 | 903,86 | 779,40 |
| 10 | 0,03 | 0,039 | 0,0095 | 642,52 | 104,74 |
| 20 | 0,03 | 0,039 | 0,009 | 699,32 | 184,84 |
| 50 | 0,03 | 0,039 | 0,0103 | 648,66 | 320,09 |
| 100 | 0,0276 | 0,04 | 0,0134 | 411,37 | 253,11 |
| 200 | 0,0256 | 0,033 | 0,0087 | 658,23 | 360,95 |
| 500 | 0,0214 | 0,033 | 0,0113 | 388,70 | 95,78 |
| 1000 | 0,02 | 0,032 | 0,0147 | 286,07 | 221,29 |
| 2000 | 0,0185 | 0,035 | 0,0157 | 241,20 | 31,92 |
| 3000 | 0,018 | 0,0298 | 0,013 | 329,92 | 26,98 |
| 4000 | 0,0188 | 0,0315 | 0,0141 | 321,15 | 6,94 |
| 5000 | 0,014 | 0,025 | 0,0135 | 194,08 | 196,50 |
| 6000 | 0,016 | 0,0285 | 0,0125 | 277,29 | 16,21 |
| 7000 | 0,012 | 0,0285 | 0,0175 | 148,70 | 52,87 |
| 10000 | 0,0145 | 0,0255 | 0,012 | 256,51 | 126,58 |

Con los valores de la parte real e imaginaria de la impedancia electroquímica, que se presentan en las tablas anteriores, se procede a la construcción del diagrama de Nyquist, como se puede apreciar en la Figura 5-17.

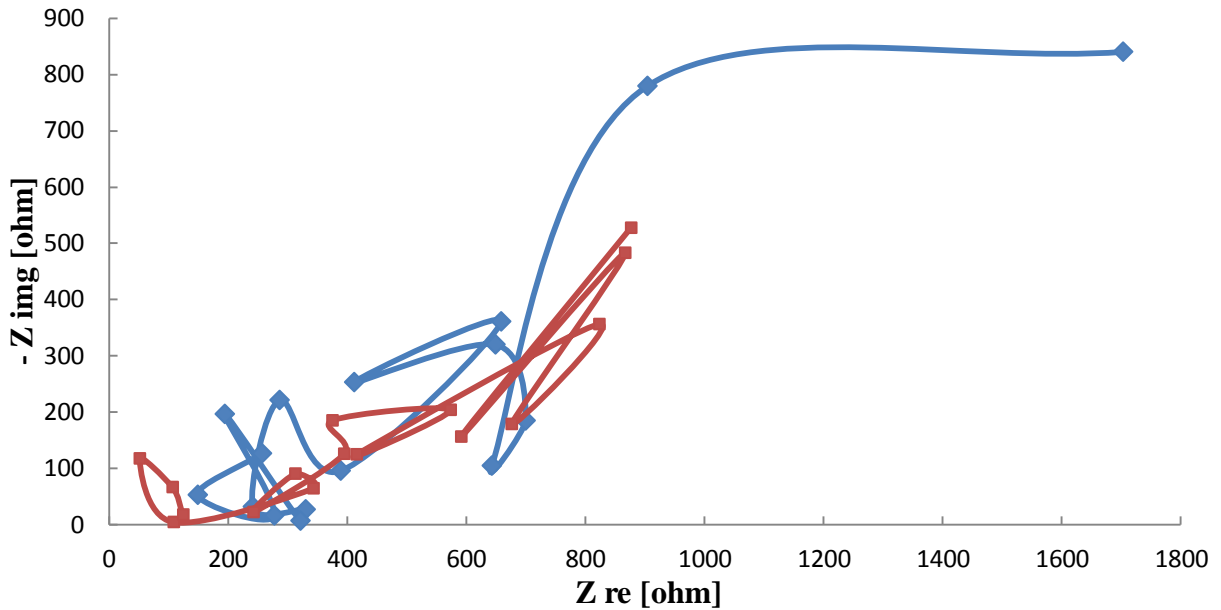


Figura 5-17: Gráfica de Nyquist, empleando los siguientes voltajes: Rojo: $V_g=1,24V$ y Azul: $V_g=0,8 V$

Como se mencionó en el Capítulo 2, los diagramas de Nyquist constan de semicírculos. A bajas frecuencias, se observa un semicírculo más grande que es característico de un control por difusión, y altas frecuencias (semicírculo más pequeño), se observa un control por reacción química. Con las gráficas de Nyquist obtenidas a partir del Método 1 se puede corroborar lo mencionado anteriormente, en cambio con el Método 2, no se puede decir lo mismo, principalmente a frecuencias altas. El Método 2 no nos permitió determinar la respuesta en frecuencia en forma confiable, debido a que como se puede observar en la Figura 5-16 hay ruido en los datos muestreados.

5.5. Etapa 5: Comparación de la respuesta en frecuencia obtenida a partir del modelo y la obtenida experimentalmente en la etapa 4.

En esta etapa se compara la respuesta en frecuencia obtenida a partir del modelo, y la obtenida experimentalmente. Primero se debe obtener la función de transferencia a partir del modelo, para ello se reemplaza los valores de los parámetros de la Tabla 5-3 en la ec. 5.10.

Si se considera el circuito de la Figura 5-12 utilizado para determinar la impedancia electroquímica, la corriente I que circula por la celda está dada por:

$$I = \frac{V_{co} - V}{Z}$$

Entonces:

$$V_{co} = Z I + V$$

Si esta expresión se lleva a variable de desviación:

$$0 = Z \Delta I + \Delta V$$

Entonces la impedancia queda:

$$Z = -\frac{\Delta V}{\Delta I}$$

Reemplazando los valores de los parámetros de la Tabla 5-1 en la ec. 5.10, se obtiene la siguiente función de transferencia:

$$Z = \frac{-\Delta V(S)}{\Delta I(S)} = \frac{365S^2 + 6,754S + 6,739 \cdot 10^{-6}}{S^2 + 2,848 \cdot 10^{-3}S + 2,847 \cdot 10^{-9}} \quad (\text{ec. 5.22})$$

A continuación, se realiza la gráfica de Nyquist de la función de transferencia hallada a partir del modelo empleando el comando “nyquist” de Matlab.

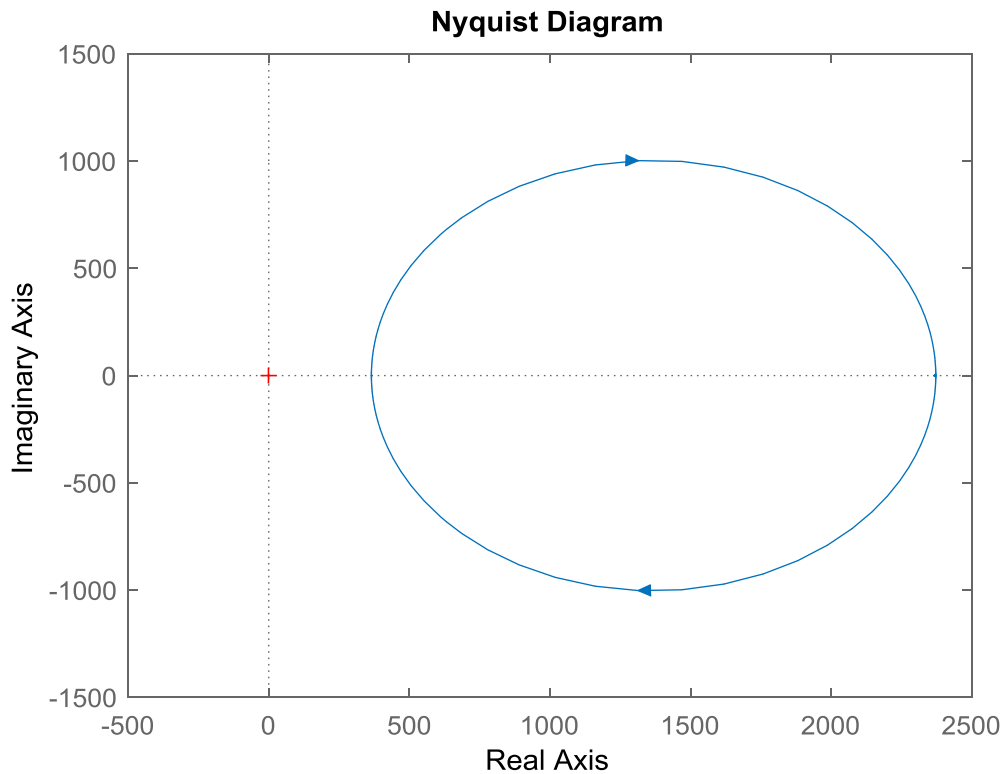


Figura 5-18: Gráfica de Nyquist de la función de transferencia obtenida a partir del modelo.

La gráfica de Nyquist que se obtiene con el modelo, es semicírculo el cual inicia en $s=0$ en fase 0 y finaliza en fase 0 para $s \rightarrow \infty$, lo cual se debe a la forma de la función de transferencia.

El modelo que se emplea para determinar la función de transferencia, utiliza la ecuación de Butler Volmer, para garantizar la aplicabilidad de esta y la linealidad de la respuesta, la amplitud de las ondas de voltaje tiene que ser pequeñas. En la siguiente tabla, se presentan las amplitudes y las medias, de la fuente de voltaje (magenta, V_g), la salida (azul, V), recordando que esta es la respuesta frente a la entrada que corresponde a la corriente que circula por la CCM y el punto intermedio (amarillo, X), (ver Figura 5-12).

Tabla 5-6: Datos promedios de la amplitud y la media de la fuente de voltaje (Vg), la salida (V) y el punto intermedio (X).

| Voltaje [V] | Resistencia [Ω] | Amp V promedio [mmV] | Amp Vg promedio [mmV] | Amp X promedio [mmV] | Media V promedio [mmV] | Media X promedio [mmV] | Media Vg promedio [mmV] |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1,24 | 986 | 7,87 | 31,43 | 38,38 | 589,54 | 341,55 | 247,99 |
| 1,24 | 986 | 9,27 | 29,80 | 38,06 | 564,68 | 328,88 | 235,79 |
| 0,8 | 986 | 10,51 | 40,69 | 50,84 | 590,46 | 319,97 | 270,49 |
| 1,24 | 217 | 22,03 | 13,91 | 34,97 | 223,69 | 142,44 | 80,90 |
| 0,8 | 217 | 22,77 | 11,71 | 33,61 | 224,31 | 131,75 | 92,55 |

5.5.1. Análisis de sensibilidad

En esta sección, se analiza cómo influyen los parámetros de una función de transferencia de la forma: $G(s) = \frac{(s+T_1).(s+T_2)}{(s+T_3).(s+T_4)}$, en la forma de la gráfica de Nyquist. Como se puede observar, ésta forma no está multiplicada por una ganancia (K), debido que con esta sólo se logra un corrimiento en la gráfica de Nyquist, en la dirección de Zre positivo.

Como se puede observar en las Figuras 5-14, 5-15 y 5-17, la forma de la gráfica de Nyquist consta de dos semicírculos, uno pequeño y uno más grande. Debido a que no se pudo determinar completamente el semicírculo más grande con las frecuencias utilizadas en forma experimental, este se dejará de lado en el análisis. Por lo que se puntualiza en el análisis del semicírculo pequeño y en la intersección de estos.

Para realizar el análisis, se propone como ejemplo la siguiente función de transferencia: T1=100, T2=1000000, T3=1 y T4=2000, con estos se obtiene la siguiente gráfica de Nyquist:

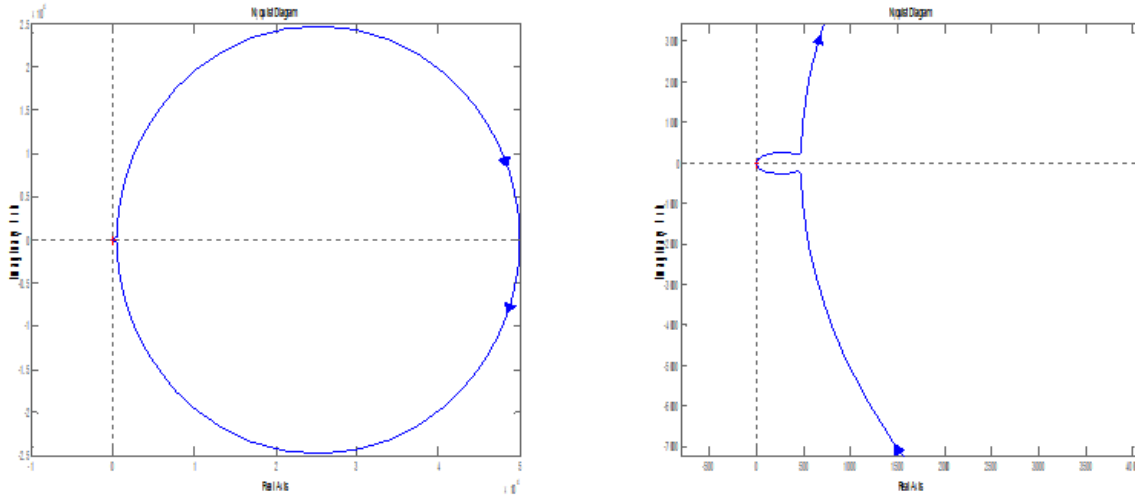


Figura 5-19: Gráfica de Nyquist con parámetros $T1=100$, $T2=1000000$, $T3=1$ y $T4=2000$.

Los parámetros $T2$ y $T4$, están relacionados con el círculo más grande, por lo que solo se variarán los parámetros restantes.

Primero se aumenta el valor de $T1$, obteniéndose:

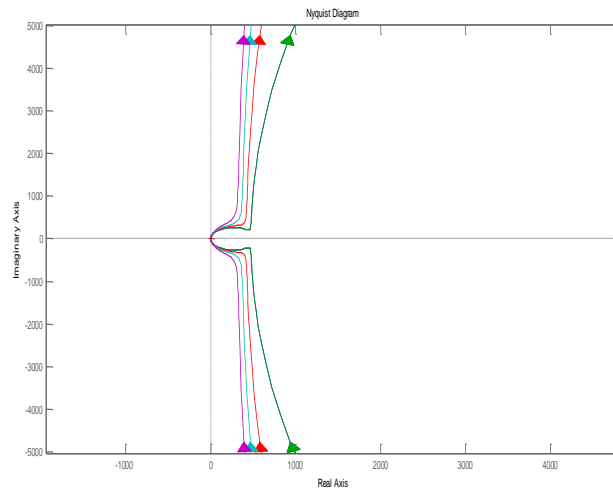


Figura 5-20: Gráfica de Nyquist. Verde $T1=100$. Rojo $T1=300$, Celeste $T1=500$. Violeta $T1=700$

Ahora se disminuye el valor de T1:

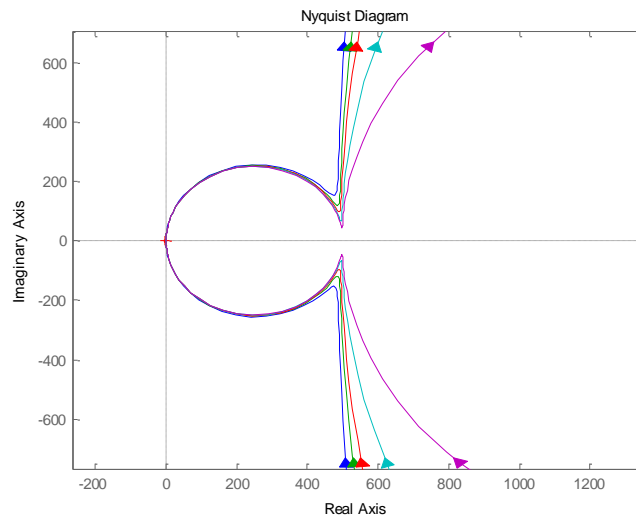


Figura 5-21: Gráfica de Nyquist. Violeta T1=5. Celeste T1=10. Rojo T1=20. Verde T1=30. Azul T1=50.

Como puede verse en la Figura 5-20, aumentando el valor de T1, se observa un desplazamiento de la intersección de ambos semicírculos hacia la izquierda, además de una disminución de tamaño del semicírculo pequeño. Cuando se disminuye el valor de T1, en la Figura 5-21, se aprecia un desplazamiento de la intersección hacia la derecha, con respecto al tamaño del semicírculo, este no varía apreciablemente.

Cuando el valor de T1 se aproxima al de T3, o al de T4, ambos semicírculos son aproximadamente del mismo tamaño, y a medida que se aproxime más, la gráfica de Nyquist se comporta como si fuera un primer orden con un polo y un cero.

Ahora se aumenta el valor de T_3 , (considerando a $T_1=100$), obteniéndose:

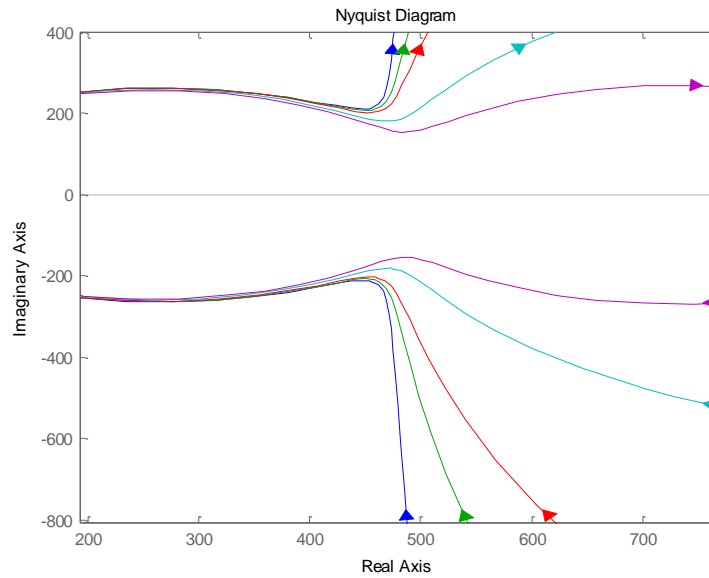


Figura 5-22: Gráfica de Nyquist. Violeta $T_3=50$. Celeste $T_3=30$. Rojo $T_3=10$. Verde $T_3=5$. Azul $T_3=1$

Se disminuye el valor de T_3 , por lo que se obtiene la siguiente gráfica de Nyquist:

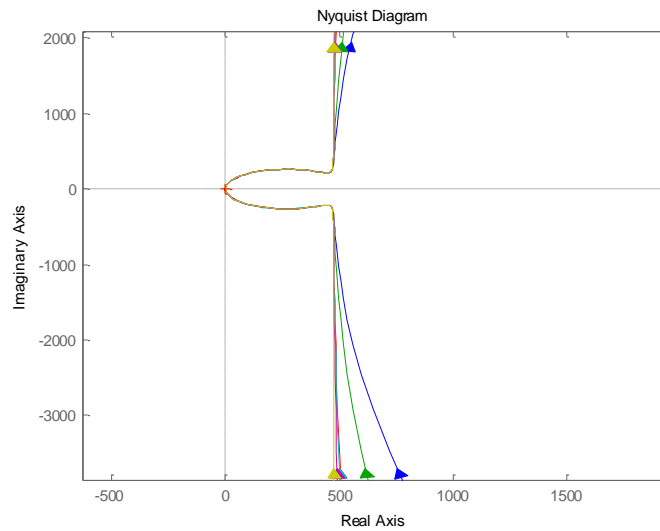


Figura 5-23: Gráfica de Nyquist. Azul $T_3=1$. Rojo $T_3=0,1$. Verde $T_3=0,5$. Celeste $T_3=0,09$. Violeta. $T_3=0,05$. Verde claro $T_3=0,01$.

Observando la Figura 5-23, al disminuir T3 la intersección de los semicírculos se desplaza hacia la izquierda; cuando se aumenta este parámetro, en la Figura 5-22 no hay variación en el punto donde se intersecan ambos semicírculos.

Para finalizar este análisis se presenta la siguiente tabla, donde se muestran los puntos de intersección, para los diversos valores de T1 y T3 que se emplearon.

Tabla 5-7: Puntos donde se intersecan el semicírculo grande y el pequeño para diversos valores de T1 y T3.

| T1 | T3 | Re | Im |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| 5 | 1 | 499 | 48,7 |
| 10 | 1 | 501 | 66,7 |
| 20 | 1 | 493 | 102 |
| 30 | 1 | 488 | 121 |
| 50 | 1 | 476 | 153 |
| 100 | 1 | 456 | 215 |
| 300 | 1 | 392 | 369 |
| 500 | 1 | 320 | 431 |
| 700 | 1 | 261 | 479 |
| 100 | 0,1 | 456 | 215 |
| 100 | 0,5 | 456 | 215 |
| 100 | 0,09 | 456 | 215 |
| 100 | 0,05 | 456 | 215 |
| 100 | 0.01 | 456 | 215 |
| 100 | 5 | 465 | 211 |
| 100 | 10 | 468 | 211 |
| 100 | 30 | 473 | 181 |
| 100 | 50 | 483 | 154 |

Se puede observar en la Tabla 5-7, que cuando el valor de T1 es pequeño o el valor de T3 aumenta, el eje real aproximadamente coincide con la relación entre T2 y T4, es decir

≈ 500 , esto se debe a que como se mencionó antes, la función de transferencia se aproxima a la de un primer orden.

5.5.2. Aproximación de la función de transferencia

Como pudo observarse en la sección 5.5, la función de transferencia hallada con el modelo, no tiene la misma forma que las funciones de transferencia que se obtuvieron en forma experimental.

En esta sección se intentará aproximar los parámetros de la función de transferencia. Se parte del hecho, que la expresión de la función de transferencia es la misma que la obtenida con el modelo, es decir, una función de transferencia de orden global cero, con dos polos y dos ceros. Primero, se comienza con prueba y error de los mismos, de modo de que ajuste lo mejor posible a los datos obtenidos en forma experimental, y luego se ajusta los parámetros con la ayuda de la herramienta Solver de Excel, con el objetivo que la suma de los cuadrados de los errores sea mínima.

A continuación, se presentan las gráficas de Nyquist obtenidas:

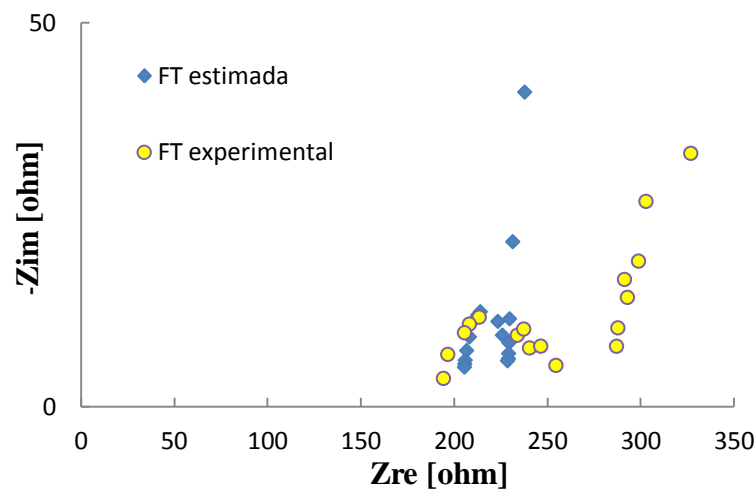


Figura 5-24: Gráfica de Nyquist experimental y estimada con una resistencia $R1 = R3 = 986 \Omega$, $V_g = 0,8V$.

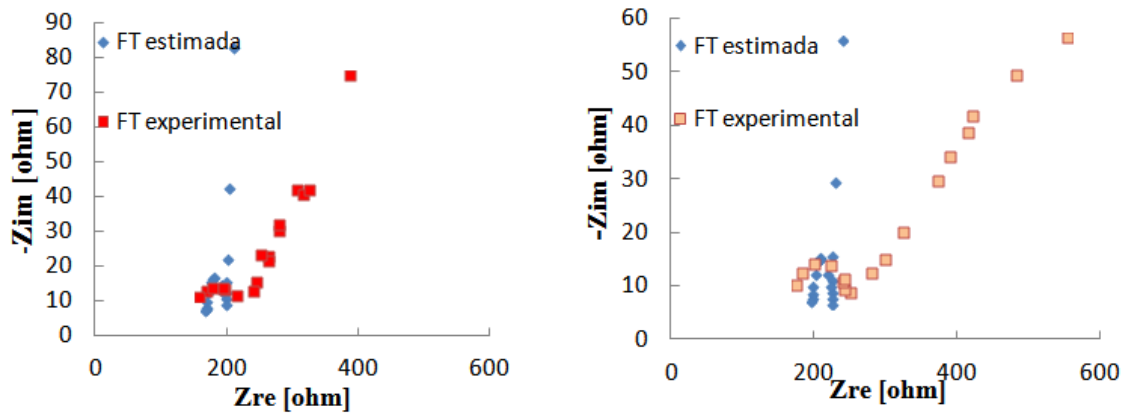


Figura 5-25: Gráfica de Nyquist experimental y estimada, obtenidas en las mismas condiciones, con una resistencia $R1=R3= 986\Omega$, $Vg= 1,24 V$

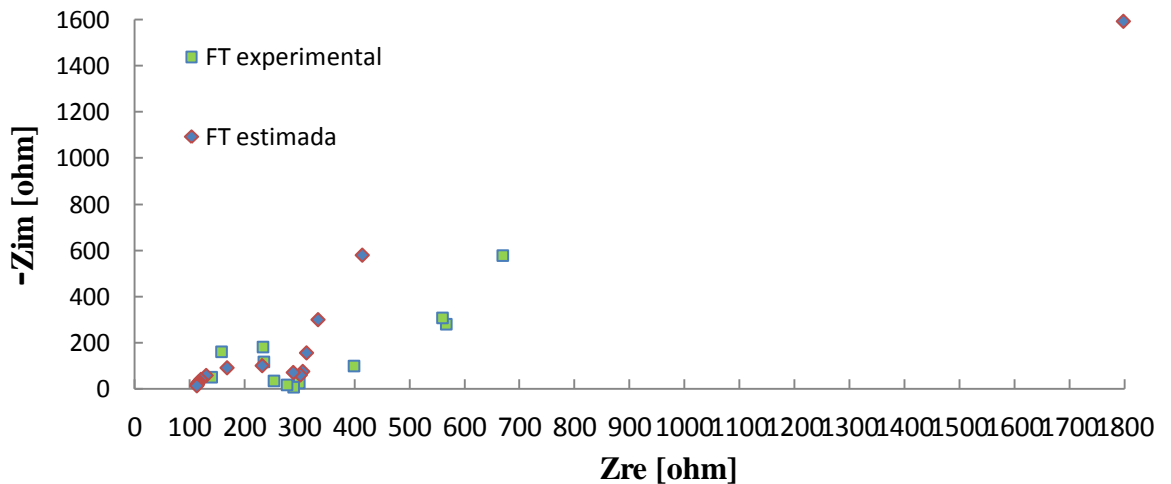


Figura 5-26: Gráfica de Nyquist experimental y estimada obtenida con una resistencia $R1=R3=217 \Omega$, $Vg=0,8V$

En la siguiente tabla se presentan los parámetros estimados, que se emplean para la construcción de las gráficas anteriores.

Tabla 5-8: Parámetros de la función de transferencia obtenida por estimación de los mismos.

| | R1 [ohm] | V [V] | K | T1 | T2 | T3 | T4 |
|--|---------------------------|--------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $G(s) = K \frac{(s+T1)(s+T2)}{(s+T3)(s+T4)}$ | 986 | 0,8 | 204,57 | 0,03 | 8,97 | 0,01 | 8,00 |
| | 986 | 1,24 | 165,45 | 0,04 | 10,00 | 0,01 | 8,33 |
| | 986 | 1,24 | 195,53 | 0,03 | 11,51 | 0,02 | 10,00 |
| | 217 | 0,8 | 136,50 | 0,03 | 11,11 | 0,01 | 5,00 |

Realizando un promedio de los parámetros estimados de la función de transferencia se obtiene:

$$G(s) = \frac{175,51s^2 + 1830,59s + 59,31}{s^2 + 7,84s + 0,098} \quad (ec. 5.23)$$

En la Figura 5-27 se presenta la función de transferencia obtenida con la estimación de los parámetros.

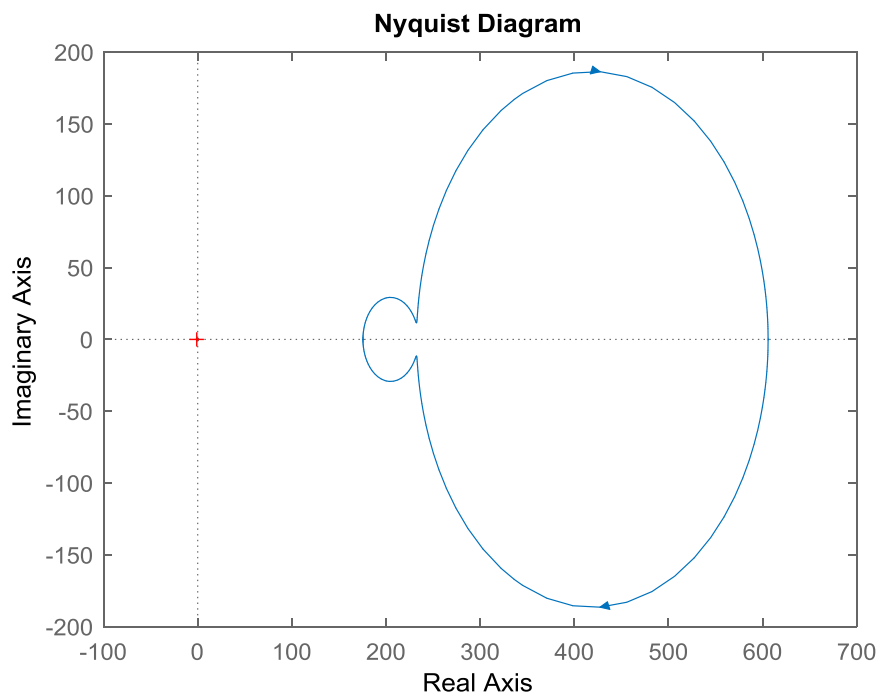


Figura 5-27: Diagrama de Nyquist de la función de transferencia con los parámetros estimados

Se observa que la función de transferencia estimada de esta forma no es similar a la obtenida a partir de los parámetros del modelo. Lo cual muestra que el método utilizado debería optimizarse para lograr una mejor aproximación de la impedancia obtenida con ambos métodos.

Capítulo 6

Conclusiones

6. Conclusiones

En esta sección, se presentan las conclusiones que se obtuvieron del trabajo experimental realizado.

- La CCM utilizada en este trabajo es un dispositivo viable para generar electricidad y degradar un sustrato orgánico biológicamente.
- A partir de un modelo de pocos estados y parámetros se obtuvo la función de transferencia de segundo orden con dos ceros. Para esto se identificaron los parámetros del modelo basados en la respuesta temporal al escalón de la corriente.
- Por otro lado, basada en la técnica de la espectroscopía de la impedancia electroquímica (EIE) se obtuvo experimentalmente la respuesta en frecuencia de la CCM. El uso de un osciloscopio permitió una gráfica con menor dispersión de los datos muestreados. Con respecto al otro método, en el que se emplea la placa de adquisición, como se puede apreciar en la Figura 5-16, se presenta ruido en las mediciones, se podría intentar eliminar el ruido de los datos muestreados con la ayuda de un programa y/o tomar mayor cantidad de datos de voltaje en función del tiempo, y observar si se obtiene una gráfica con menor dispersión de los datos muestreados.
- Las funciones de transferencias halladas por los dos caminos no coinciden, debido a que las gráficas de Nyquist no tienen la misma forma. La gráfica de Nyquist de la función de transferencia obtenida con el modelo, no presenta la forma típica observada en la bibliografía. En cambio, las gráficas de Nyquist determinadas en forma experimental por medio de la EIE presentan los dos semicírculos característicos de la transferencia de masa y el control cinético.

- Esta discrepancia se puede atribuir a que en el modelo se supuso, para facilitar los cálculos, que el número de capas de la biopelícula de espesor Δu , es uno ($N=1$). Probablemente, si se considerara una mayor cantidad de capas se obtendría una mejor representación, sin embargo, la obtención de la función de transferencia sería muy dificultosa, debido a que aumentaría el número de ecuaciones a resolver.
- Otra discrepancia importante es el valor de la resistencia interna obtenida a partir del modelo, $R_{int}=365 \Omega$, y la obtenida con la EIE, $R_{int}= 175 \Omega$. Esta diferencia importante puede deberse a que los parámetros del modelo se estimaron a partir de la respuesta temporal de la CCM, empleando un intervalo de tiempo de 5 segundos. En este caso se debería implementar un muestreo más rápido del voltaje (inferior a 5 segundos) y determinar si variando el intervalo de tiempo varían los parámetros de la CCM. En particular, se considera que al disminuir el tiempo entre cada dato experimental se podría estimar de forma más confiable el valor de la resistencia interna, debido a que este parámetro representa el salto instantáneo de voltaje ante un cambio en escalón de la corriente. Además, la metodología implementada para determinar la respuesta en frecuencia no permitió muestrear las altas frecuencias de forma confiable, solamente se pudo alcanzar la frecuencia de 6000 mHz. Frecuencias superiores presentaron mucho error en su lectura.
- Si bien no se pudo conciliar la respuesta en frecuencia obtenida a partir del modelo y la obtenida a partir de la técnica de EIE, se considera provechoso el trabajo realizado dado que permitió poner en marcha una técnica útil para caracterizar sistemas bio-electroquímicos.

Bibliografía

- Abraham Jomalí (2017), *Celdas de Combustible Microbianas: Estudio de factores que impactan en las potencias liberadas*. Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.
- Aelterman P., Rabaey P., Caluwaert P. y Verstraete W. (2006). *Microbial fuel cell for wastewater treatment*. Water Sci.Technol. 54: 9-15.
- Aelterman P., Versichele M., Marzorati M., Boon N., Verstraete W. (2008). *Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes*. Bioresour.
- Aswin K. Manohar, Orianna Bretschger, Kenneth H. Nealson, Florian Mansfeld (2008). *The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell*. Bioelectrochemistry 72 149–154
- Annemiek ter Heijne, Olivier Schaetzle, Sixto Gimenez, Lucia Navarro, Bert Hamelers, Francisco Fabregat-Santiago (2015). *Analysis of bio-anode performance through electrochemical impedance spectroscopy*. Bioelectrochemistry 106 64-72.
- Biffinger J. C., R. B. (2008). *Engineering microbial fuels cells: recent patents and new directions*. Recent Pat Biotechnol.
- Boghani H.C., J.R. Kim, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, G.C. Premier (2013). *Analysis of the dynamic performance of a microbial fuel cell using a system identification approach*. Journal of Power Sources 238, 218-226.
- Bond D. R. y Lovley D. R. (2005). *Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by Geothrix fermentans*. Appl Environ Microbiol, 71(4): 2186-2189.
- Brian V. Merkey, David L. Chopp (2012). *The Performance of a Microbial Fuel Cell Depends Strongly on Anode Geometry: A Multidimensional Modeling Study*. Bull Math Biol 74:834–857.
- Bruce E. Logan. (2008). *Microbial Fuel Cell*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

- Chaudhuri y Lovley. (2003). *Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells*. Nat Biotechnol 21: 1229-1232.
- Cheng S., L. H. (2006). *Increased performance of single chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure*. Electrochem Commun 8: 489-494.
- Cheng S., Liu H. y Logan B. E. (2006). *Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells*. Environ Sci Technol 40: 364-369.
- Cristian Picioreanu, Ian M. Head, Krishna P. Katuri, Mark C.M: van Loosdrecht, Keith Scott (2007). *A computational model for biopelícula- based microbial fuel cells*. WATER RESEARCH 41 2921 – 2940.
- Cristian Picioreanu, Ian M. Head, Krishna P. Katuri, Mark C.M: van Loosdrecht,Keith Scott (2008). *Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biopelícula and anaerobic digestion*. Water Science & Technology WST 57.7.
- Cristian Picioreanu, Ian M. Head, Krishna P. Katuri, Mark C.M: van Loosdrecht,Keith Scott (2009). *Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel performance*. Bioelectrochemistry 78 8–24.
- Dolly M. Revelo, Nelson H. Hurtado y Jaime O. Ruiz (2013). *Celdas de Combustible Microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica*. Información Tecnológica Vol. (24) 6 17-28.
- Du Z. y col. (2007). *A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotechnol Adv, 25: 464-482.
- Kim H. J. y col. (2002). *A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, Shewanellaputrefaciens*. Enzyme Microb. Technol 30: 145-152.
- Liu H. y Logan B.E. (2004). *Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane*. Environ Sci Technol.
- Lupica Cristo Sergio (2017). *Influencia del electrodo catódico en la potencia liberada por una celda de combustible microbiana (CCM)*. Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.

- Marcela N. Gatti, Rubén H. Milocco (2017). *Modelado y evaluación del ánodo para distintas celdas de combustible microbiana*. Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.
- Marcus A. K., Torres C. I., Rittman B. E (2007). *Conduction-based modeling of the biopelícula anode of a microbial fuel cell*. Biotechnol. Bioeng. 98 1171–1182.
- Markus Stöckl, Christin Schlegel, Anne Sydow, Dirk Holtmann, Roland Ulber, Klaus-Michael Mangold (2016). *Membrane Separated Flow Cell for Parallelized Electrochemical Impedance Spectroscopy and Confocal Laser Scanning Microscopy to Characterize Electro-Active Microorganisms*. Electrochimica Acta 220 444-452.
- Microbial Electrochemical and Fuel Cells (2016). Fundamentals and Applications. Edited by Keith Scott and Eileen Hao Yu. Editorial Elsevier.
- Min B., Loga B. E. (2004). *Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell*. Environ sci technol 38: 5809-5814.
- Min Booki, Cheng Shaoan y Bruce E. Logan. (2004). *Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells*. Water Research 39, 1675-1686.
- Min B., Kim J., Oh S., Regan J. M. y Logan B. E. (2005). *Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells*. Water Res., 39(20): 4961-4968.
- Mir Ghasem Hosseini, Iraj Ahadzadeh (2013). *Electrochemical impedance study on methyl orange and methyl red as power enhancing electron mediators in glucose fed microbial fuel cell*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 617-621.
- Narendran Sekar and Ramaraja P Ramasamy (2013). *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization*. J Microb Biochem Technol S6: 004. doi:10.4172/1948-5948.S6-004.
- Oliveira V.B., Simões M., Melo L.F., Pinto (2013) A.M.F.R.. *A 1D mathematical model for a microbial fuel cell*. Energy 61 463-471.
- Peng Liang & Xia Huang & Ming-Zhi Fan & Xiao-Xin Cao & Cheng Wang (2007). *Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel*

cells. Applied Microbiology and Biotechnology DOI: 10.1007/s00253-007-1193-4 .
Source: PubMed.

- Rabaey Korneel, G. L. (2003). *A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency*. Gante, Bélgica: Biotechnology Letters 25: 1531–1535.
- Rabaey K., V. W. (2005). *Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation*. Trends Biotechnol. 23 291–298.
- Rodriguez Varela F.J., S. F. (2010). *Celda de combustible*. ISBN 978-0-9809915-2-9.
- Salar-García M.J., Ortiz-Martínez V.M., A.P. de los Ríos, F.J. Hernandez-Fernandez (2015). *A method based on impedance spectroscopy for predicting the behavior of novel ionic liquid-polymer inclusion membranes in microbial fuel cells*. Energy 89 648-654.
- Sedaqatvand R., M. Nasr Esfahany, T. Behzad & M.M. Mardanpour (2011). *Comparison of conduction based and mediator based models for microbial fuel cells*. Journal of Petroleum Science and Technology, Vol.1, No.2, 24-29.
- Sindhuja M., N. Saravana Kumarb, V. Sudhac, S. Harinipriyad (2016). *Equivalent circuit modeling of microbial fuel cells using impedance spectroscopy*. Journal of Energy Storage 7 136-146.
- Surajbhan Sevda, Kudakwashe Chayambuka, T.R. Sreekrishnan, Deepak Pant, Xochitl Dominguez-Benetton (2015). *A comprehensive impedance journey to continuous microbial fuel cells*. Bioelectrochemistry 106 159-166.
- Taehui Nam, Sunghoon Son, Bonyoung Koo, Huong Viet Hoa Tran, Jung Rae Kim, Yonghoon Choi, Sokhee P. Jung (2017). *Comparative evaluation of performance and electrochemistry of microbial fuel cells with different anode structures and materials*. International Journal of hydrogen energy XXX 1-8.
- WRC. (1992). *Simple titration procedures to determine H₂CO₂ alkalinity and shortchain fatty acids in aqueous solutions containing known concentrations of ammonium, phosphate and sulphide weak acid/bases*. Report No. TT 57/92Water. Research Commission.

- Wen Q., Wu Y., Cao D., Zhao L., Sun Q (2009). *Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater*. *Bioresour Technol.* 100 4171–4175.
- Zhang X.C., Halme A (1995). *Modelling of a microbial fuel cell process*. *Biotechnol.Lett.* 17 809–814.
- Zeng Y., Choo Y. F., Kim B. H., P. Wu (2010). *Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell*. *J. Power Sources* 195 79–89.
- Zhen He and Florian Mansfeld (2008). *Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies*. *Energy & Environmental Science* Volume 2, Number 2, Pages 141–240.
- Zuo Y., Xing D., Regan J.M. y Logan, B.E. (2008). *Isolation of the exoelectrogenic bacterium *Ochrobactrum anthropi* YZ-1 by using a U-tube microbial fuel cell*. *Appl Environ Microbiol* 74, 3130-3137.