



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

**“DISEÑO ÓPTIMO DE CELDAS ELECTROLÍTICAS
MICROBIANAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

PEDROZA MEDINA URIEL ROBERTO

DIRECTOR:

DRA. ALICIA ROMÁN MARTÍNEZ

CODIRECTOR:

DR. LUIS FELIPE CHÁZARO RUIZ

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

JULIO 2025





UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Diseño óptimo de celdas electrolíticas microbianas para la producción de biohidrógeno © 2025 por Pedroza Medina Uriel Roberto / Román Martínez Alicia tiene licencia Creative Commons Atribución-No Comercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Este proyecto se realizó en el Área de Ingeniería de Procesos Asistida por Computadora de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí en el periodo comprendido de agosto de 2021 a agosto de 2023 bajo la dirección de la Dra. Alicia Román Martínez y el Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz, y fue apoyado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), ahora Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) a través de la Beca Nacional de Maestría con CVU 1143427.

El Programa de Maestría en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT (actual SECIHTI), registro 000588.

Los datos del trabajo titulado *Diseño óptimo de celdas electroquímicas microbianas para la producción de biohidrógeno* se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Solicitud de Registro de Tesis Maestría

San Luis Potosí, SLP a 12 de junio de 2025

Comité Académico

En atención a: Coordinador/a del Posgrado

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de tema de tesis de Maestría, el cual quedo definido de la siguiente manera: Diseño óptimo de celdas electrolíticas microbianas para la producción de biohidrógeno que desarrolló el estudiante: Uriel Roberto Pedroza Medina bajo la dirección y codirección de la Dra. Alicia Román Martínez y el Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz, respectivamente.

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno **NO** involucró el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y **NO** requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

() Sí debido a que

() No

(X) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

Nombre y firma del estudiante

Nombre y firma de la Directora de Tesis



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

**“DISEÑO ÓPTIMO DE CELDAS ELECTROLÍTICAS
MICROBIANAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

PEDROZA MEDINA URIEL ROBERTO

SINODALES:

Presidente: Luz María Teresita Paz Maldonado

Secretario: Alicia Román Martínez

Vocal: Raúl González García

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

JULIO 2025

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dra. Alicia Román Martínez: Directora de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz: Codirector de tesis. Investigador Titular B. Adscrito a la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Raúl González García: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Luz María Teresita Paz Maldonado. Tutor de Tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 12 de junio de 2025

En la ciudad de San Luis Potosí, SLP, el día 12 del mes de junio del año 2025. El que suscribe Uriel Roberto Pedroza Medina, Alumno del programa de posgrado de Maestría en Ciencias en Bioprocesos, adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de la Dra. Alicia Román Martínez y cede los derechos del trabajo titulado “Diseño óptimo de celdas electrolíticas microbianas para la producción de biohidrógeno” a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a las siguientes direcciones urielpemu@gmail.com y alicia.romanm@uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma del alumno

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 10 de junio de 2025

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada DISEÑO ÓPTIMO DE CELDAS ELECTROLÍTICAS MICROBIANAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO presentada por PEDROZA MEDINA URIEL ROBERTO. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en bioprocesos. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 14% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Jaime David Pérez Martínez
Coordinador del Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

AGRADECIMIENTOS

Esta sección podría extenderse numerosas páginas, pues una sola no es suficiente para expresar cuan grato me encuentro de concluir este proyecto, fruto de la participación de muchas personas de forma directa e indirecta.

Primeramente, a mi Directora de Tesis, Dra. Alicia Román Martínez, por su invaluable atención, mentoría, paciencia y sabiduría, pues fueron mi principal motor en la elaboración de este proyecto. Gracias por arroparme en esta nueva experiencia que resultó muy turbulenta al comienzo; por orientarme y confiar en mí más allá como un estudiante, sino como un amigo. Sus consejos me siembran deseos a dar la mejor versión de mí tanto académica y profesional como personalmente.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro, gracias por las asesorías y constante disponibilidad en las actividades de este proyecto, así como por permitirme integrarme a su equipo de trabajo, aunque externo, me recibieron como un miembro más del Grupo de Electroquímica Ambiental.

A los amigos formados durante mi estancia en esta Universidad, Candy, Lupita, Juanito, Mimí, Aníbal, por siempre escucharme, comprenderme y darme ánimos en los momentos duros, y principalmente, por no haber permitido sentirme solo en un contexto de educación a distancia al inicio del posgrado y por estar siempre presentes en la transición a la *nueva normalidad*.

A quienes cuidaron de mi salud mientras me sentía inmune y exento de riesgos.

Por último, a mis padres, Jesús y Rosa, quienes me han inculcado el valor de la educación como demoledor de las barreras sociales y el no medir el éxito en méritos ni bienes materiales, sino en la satisfacción en las pequeñas metas que rebasamos y los afectos que formamos en el trayecto de la vida: estas, para mí, son las experiencias más valiosas.

RESUMEN

Las celdas electrolíticas microbianas (CEM) son dispositivos atractivos en el marco de economía circular debido a su capacidad de utilizar un agua residual con sustrato biodegradable disuelto como materia prima para la producción de hidrógeno por medio de microorganismos electrogénicos capaces de conducir electrones a electrodos.

El presente trabajo presenta un esquema de modelación para diseño óptimo de CEM cuya primera etapa es la construcción de modelos a escala piloto en estado estacionario para simular un sistema de módulos de CEM y evaluar el desempeño de un sistema real, prediciendo una producción de hidrógeno de 7.4×10^{-4} mol/día y una eficiencia eléctrica de 25%. Este modelo se somete al esquema que involucra un análisis de sensibilidad, segunda etapa del esquema, donde la influencia de tres variables de diseño: concentración inicial de sustrato, velocidad de alimentación del líquido y voltaje aplicado, es cuantificada y representada en superficies de respuesta para identificar zonas con máxima producción de hidrógeno y eficiencia eléctrica.

La etapa final del esquema es una optimización determinista mono-objetivo para la maximización de la eficiencia eléctrica tomando los máximos localizables de las superficies de respuesta encontrando una eficiencia máxima de 267% con una producción de H_2 de 0.021 mol/día aumentando la velocidad de alimentación y la concentración de sustrato y disminuyendo el voltaje aplicado.

Palabras clave: biopelícula, celda electrolítica microbiana, biohidrógeno, modelación, optimización.

ABSTRACT

Microbial electrolysis cells (MEC) are attractive devices within a circular economy model due to their capability of using wastewater containing dissolved biodegradable substrate serving as feedstock for hydrogen production through electrogenic microbes that feature extracellular electron transfer to electrode surfaces.

The preset work develops a modeling framework for the optimal design of MECs where the first stage is the construction of models a stationary MEC model at pilot-scale to simulate and to evaluate the real system performance predicting a hydrogen production of 7.4×10^{-4} mole/day and an electrical efficiency of 25%. The model is also subjected to the second stage of the developed framework, a sensitivity analysis, where the influence of three design variables: initial substrate concentration, inlet fluid velocity and applied voltage, is quantified and plotted on response surfaces to identify regions of maxima for hydrogen production and electrical efficiency.

The last stage of the framework is a mono-objective deterministic optimization run to maximize electrical efficiency considering the traced maxima from the response surfaces yielding a maximum electrical efficiency of 267% with a H_2 production of 0.021 mole/day by subtly increasing the inlet velocity and substrate concentration and decreasing the applied voltage.

Keywords: biofilm, biohydrogen, microbial electrolysis cell, modeling, optimization.

ÍNDICE

Resumen	xi
Índice	xiii
Lista de figuras	xvi
Lista de tablas	xvii
Lista de símbolos	xviii
1 Introducción	1
2 Antecedentes	9
2.1 Transferencia de electrones extracelular y sistemas bioelectroquímicos.....	9
2.1.1 Mecanismos de transferencia de electrones extracelular	9
2.1.2 Sistemas bioelectroquímicos	10
2.2 Componentes de los sistemas bioelectroquímicos	12
2.2.1 Electroodos	12
2.2.2 Membranas	13
2.2.3 Circuito externo	14
2.3 Tipos de sistemas bioelectroquímicos	15
2.3.1 Celdas de Combustible Microbianas (CCM)	15
2.3.2 Celdas electrolíticas microbianas (CEM)	17
2.4 Diseño y configuración de los sistemas bioelectroquímicos	19
2.4.1 Celdas unicamerales	19
2.4.2 Celdas bicamerales	20
2.4.3 Arreglos modulares apilados.....	21
2.5 Modelación matemática de procesos	22
2.5.1 Modelos de cinética microbiana.....	24
2.5.2 Modelos de digester anaerobio para tratamiento de aguas residuales	25
2.5.3 Modelos de biopelícula	27
2.5.4 Modelos de producción de biohidrógeno	28
2.6 Modelación de sistemas bioelectroquímicos.....	29
2.6.1 modelación de celdas de combustible microbianas (ccm)	30

2.6.2	Modelación de celdas electrolíticas microbianas	31
2.7	Estudios de <i>cfd</i> aplicados a sbe.....	36
2.8	Análisis de sensibilidad y optimización	38
2.8.1	Análisis de sensibilidad en modelos de sbe.....	38
2.8.2	Optimización de sbe basada en modelos	40
3	Metodología. Modelación sistemática para diseño óptimo	44
3.1	Formulación del problema.....	45
3.1.1	Planteamiento del problema	48
3.1.2	Construcción del modelo	50
3.1.3	Solución y simulación del caso base	59
3.2	Análisis de Sensibilidad Global	60
3.2.1	Definición de las salidas de interés.....	61
3.2.2	Ajuste y simulación de modelo subrogado.....	64
3.2.3	Cuantificación de la influencia de las entradas sobre las salidas de interés	64
3.3	Optimización	65
3.3.1	Función objetivo.....	67
3.3.2	Definición de las restricciones.....	68
3.3.3	Implementación iterativa	69
4	Resultados y discusión	71
4.1	Resultados de la simulación del caso base	71
4.1.1	Simulación del transporte de masa.....	71
4.1.2	Simulación de la distribución de densidad de corriente	73
4.1.3	Producción de hidrógeno	75
4.2	Resultados del análisis de sensibilidad.....	77
4.2.1	Índices de Sobol de las variables de diseño	77
4.2.2	Superficies de respuesta de las salidas de interés	80
4.3	Resultados de la optimización	86
4.3.1	Valores óptimos de las variables de diseño.....	87
4.3.2	Resultados de la simulación en valores óptimos de diseño	87

5	Conclusiones	93
6	Trabajo futuro	95
7	Bibliografía	97
8	Informe de análisis de similitud	110
9	Anexos	111
	Anexo 1. Parámetros usados en el modelo	111
	Anexo 2. Información experimental del reactor de heidrich	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Clasificación evolutiva de biocombustibles	2
Figura 2.1. Mecanismos de transferencia de electrones extracelular.....	10
Figura 2.2. Esquema simplificado de celda de combustible microbiana.	16
Figura 2.3. Esquema simplificado de la celda electrolítica microbiana.....	18
Figura 2.4. Arreglo unicameral de celda.....	20
Figura 2.5. Celda electroquímica en arreglo bicameral	21
Figura 2.6. Arreglo de electrodos apilados	22
Figura 2.7. Descripción del modelo de proceso ADM1	26
Figura 2.8. (A) Dinámica de la evolución de la biopelícula	28
Figura 3.1. Metodología de modelación para diseño óptimo de CEM.....	44
Figura 3.2. Descripción esquemática del sistema modelado	46
Figura 3.3. Corte seccional de vista superior para modelación en 2D	60
Figura 4.1. Elementos triangulares de mallado	71
Figura 4.2. Perfil de concentración de sustrato en el reactor	72
Figura 4.3. Concentración de la biomasa en el reactor.	73
Figura 4.4. Perfil de densidad de corriente en los electrodos.....	74
Figura 4.5. Potencial de los electrodos con referencia al voltaje aplicado por la fuente de poder.	75
Figura 4.6. Concentración de gas hidrógeno en los compartimientos catódicos.....	77
Figura 4.7. Índices de Sobol de primer orden y total. Efecto sobre la productividad de hidrógeno ($\dot{n}_{H_2}$).	78
Figura 4.8. Índices de Sobol de primer orden y total. Efecto sobre la eficiencia energética de la celda (η_{H_2}).	78
Figura 4.9. Gráficos de superficie de respuesta sobre $\dot{n}_{H_2}$	81
Figura 4.10. Gráficos de superficie de respuesta sobre η_{H_2}	82
Figura 4.11. Perfil de concentración de sustrato, simulación a valores óptimos	88
Figura 4.12. Perfil de concentración de biomasa en valores óptimos.	89
Figura 4.13. Perfiles de densidad de corriente en las celdas, simulación en valores óptimos.....	89
Figura 4.14. Perfiles de concentración de hidrógeno por celda en simulación con valores óptimos.	90
Figura 9.1. Información del DQO entrante y saliente durante la operación.	113
Figura 9.2. Producción de hidrógeno diaria.....	113
Figura 9.3. Porcentaje de eficiencia de recuperación energética encontrada por día.	114

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Cuadro comparativo de tecnologías de producción de H ₂	4
Tabla 2.1. Comparación de los modelos matemáticos de la CEM	33
Tabla 3.1. Valores de las variables de entrada evaluados en el análisis de sensibilidad.....	65
Tabla 4.1. Densidades de corriente promedio en cada módulo.	75
Tabla 4.2. Producción de hidrógeno en términos de concentración y de flujo molar	76
Tabla 4.3. Índices de Sobol de las entradas sobre el flujo molar de hidrógeno y la eficiencia de recuperación de energía eléctrica de la celda.	79
Tabla 4.4. Corrida de validación del modelo subrogado a valores aleatorios de las variables de diseño.	86
Tabla 4.5. Validación del error del modelo subrogado.	86
Tabla 4.6. Valores óptimos obtenidos por el algoritmo de optimización.....	87
Tabla 4.7. Valores óptimos de densidad de corriente en el bioánodo y el cátodo.....	90
Tabla 4.8. Producción de hidrógeno tras optimización, en términos de concentración y de producción molar.	91
Tabla 9.1. Parámetros usados en el modelo. Valor.....	111
Tabla 9.2. Desempeño individual de cada módulo a lo largo de 12 meses.....	114

LISTA DE SÍMBOLOS

A_j	Área específica del dominio de integración (m^2)
$C_{i,j}$	Concentración de especie i en dominio j (mol m^{-3})
D_i	Coeficiente de difusión de especie i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96485 \text{ A s mol}^{-1}$)
H	Altura del dominio (m)
I_j	Corriente en el dominio (A)
j_j	Densidad de corriente en el dominio (A m^{-2})
j_0	Corriente de intercambio (A m^{-2})
k_1	Constante de consumo de sustrato por los microorganismos ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
k_d	Constante de inactivación celular (s^{-1})
K_S	Constante de saturación media de sustrato (mol m^{-3})
K_{ff}	Factor de forma de membrana (1)
L	Longitud del dominio (m)
L_f	Espesor de la biopelícula (m)
$\dot{n}_{H_2}$	Flujo molar de hidrógeno (mol s^{-1})
$N_{i,j}$	Densidad de flujo molar de la especie i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
P	Presión (Pa)
Q	Flujo volumétrico ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

$r_{i,j}$	Velocidad de reacción de la especie i en dominio j ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r_1	Tasa de consumo de sustrato ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r_2	Tasa de consumo de sustrato por microorganismos ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r_3	Velocidad de inactivación celular ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
R	Constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatura (K)
$\mathbf{u}$	Campo de velocidad del fluido (m s^{-1})
u_k	Componente de velocidad en dimensión k (m s^{-1})
v	Velocidad de advección (m s^{-1})
V_r	Volumen del reactor (m^3)
V_{app}	Voltaje aplicado a la celda (V)
w	Trabajo ejercido por el sistema (W)
W	Ancho del dominio (m)
z_i	Electrones intercambiados por la especie i en reacción electroquímica

Letras griegas

α_j	Coeficiente de transferencia de carga para ecuación de Butler-Volmer
γ	Rendimiento de electrones (1)
δ_j	Espesor de dominio (m)
δ_M	Espesor de la membrana (m)

ε_j	Porosidad del dominio (1)
η_{H_2}	Eficiencia de recuperación energética del sistema (1)
θ_j	Tortuosidad del dominio (1)
κ_j	Conductividad del material del dominio ($S\ m^{-1}$)
μ	Viscosidad dinámica del fluido ($Pa\ s$)
ν	Viscosidad cinemática ($m^2\ s^{-1}$)
ρ	Densidad del fluido ($kg\ m^{-3}$)
τ	Tiempo de residencia o de retención hidráulica (s)
ϕ_j	Potencial eléctrico del dominio (V)

Subíndices

i	Especies S (sustrato), X (biomasa), H (protones), C (CO_2), H_2 (hidrógeno)
j	Dominios de integración, I (medio líquido), an (bioánodo), cat (cátodo)
k	Indica dimensión espacial
n	Indica numeración de los módulos en el reactor
0	Indica condición inicial

1 INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo de la revolución industrial, los combustibles fósiles como el carbón, el petróleo, y el gas natural han sido los combustibles preferidos en numerosos mercados y su abundancia territorial ha dado pauta al crecimiento de las mayores economías (Armaroli & Balzani, 2011). El consumo intensivo de estos inició durante la Revolución Industrial y favoreció el crecimiento económico por el desarrollo de máquinas, producción masiva de bienes y la electrificación, todos estos eventos que mejoraron la calidad de vida, seguridad alimentaria y mejores servicios. Sin embargo, la industrialización se ha acompañado paralelamente de la contaminación de suelo, agua y aire que han desencadenado problemas de salud a la población y a los ecosistemas, provocando oleadas de migración irregular de zonas rurales a urbanas, pérdida de biodiversidad, debilitación de ecosistemas, tensiones geopolíticas y cambio climático (Soeder, 2020).

La comunidad científica ha llegado al consenso que las actividades humanas son la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), liberadas por la combustión de combustibles fósiles, mayoritariamente CO₂, un gas que se ha acumulado aceleradamente en la atmósfera y empeorando el calentamiento global (Mintzer, 1990).

Un aumento en la conciencia sobre los riesgos y las desventajas del uso intensivo de combustibles fósiles ha impulsado la diversificación de energía de fuentes renovables en décadas recientes, acompañado de un consumo racionado de recursos naturales y energía. En la actualidad el despliegue tecnologías para obtención de energías de fuentes renovables se ha acelerado. Sin embargo, su participación en el escenario energético global sigue siendo menor a la de los combustibles fósiles (International Energy Agency, 2021).

Los biocombustibles son una categoría de fuente de energía renovable que representó el 10% del consumo de energía global en 2013 (Retka Schill & Jessen, 2013). Con el desarrollo tecnológico, la obtención de los biocombustibles se ha

refinado a partir de distintas matrices biológicas empleando diversos procesos transformativos. Recientemente, los biocombustibles se han clasificado los biocombustibles en generaciones: biocombustibles originados de tecnologías y fuentes convencionales (1ª generación); y en biocombustibles de fuente biotecnológica (2ª y 3ª generación), lo cual se esquematiza en la **Figura 1.1** (Luque et al., 2008).

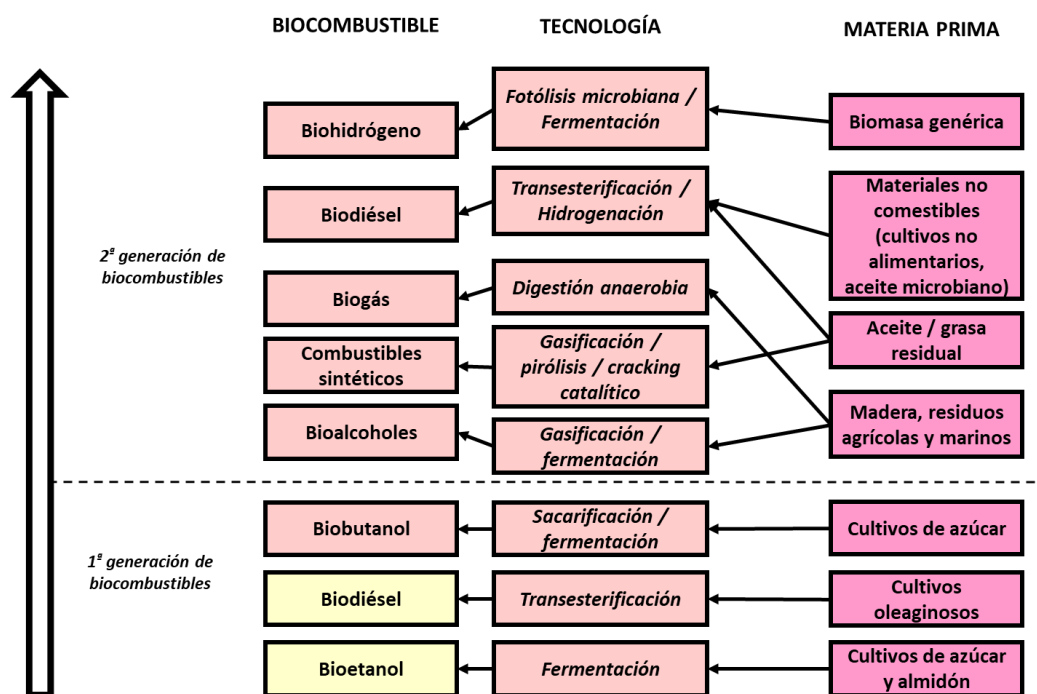


Figura 1.1. Clasificación evolutiva de biocombustibles, relacionada con las tecnologías y sus fuentes (Luque, 2008).

Otra de las problemáticas que la humanidad enfrenta en la actualidad es el abastecimiento de agua potable, debido a que al igual que el consumo energético, la demanda de este recurso aumenta con una población en constante crecimiento. A pesar de ser considerado como un recurso natural renovable, su disponibilidad se ve limitada por escasas fuentes de agua dulce, que se encuentran amenazadas tanto por sobreexplotación, como por su contaminación por actividades humanas. Las aguas residuales son el producto de la descarga de contaminantes a cuerpos de agua, por lo que requieren de un tratamiento para su reincorporación a cuerpos de

agua naturales, después de disminuir la concentración de contaminantes a niveles considerados más seguros. Las aguas residuales contienen mezclas complejas de contaminantes de diversas categorías y pueden agruparse en las siguientes clases principales: sólidos suspendidos, materia orgánica disuelta, metales pesados, sustancias orgánicas tóxicas, nitrógeno y fósforo y otros contaminantes inorgánicos (Dionisi, 2017). Existen tecnologías de tratamiento de aguas residuales de naturaleza física, química y microbiológica y una integración de estos procesos suele ser necesaria para remover la mayor cantidad de contaminantes con el propósito de reutilizarla. Tradicionalmente el único propósito del tratamiento de aguas residuales era proteger los ecosistemas y consumidores de los riesgos toxicológicos que producen estos contaminantes (Dange et al., 2021). En la actualidad el desarrollo de la ingeniería ambiental ha permitido aprovechar los distintos compuestos disueltos en el agua para producir combustibles o bien, recuperar compuestos de valor agregado.

El hidrógeno representa un interesante prospecto como fuente de energía debido a que el producto de su combustión es agua, y por su alta densidad energética por unidad de masa (120 MJ/kg) comparado con la gasolina que produce solamente 44 MJ/kg (Lalaurette et al., 2009). La economía del hidrógeno tiene potencial de desarrollar los sectores de manufactura, transporte y electricidad, sin embargo, actualmente enfrenta complejos desafíos tecnológicos con respecto a su producción, almacenamiento y distribución y los gobiernos de numerosos países están trabajando en diseñar e implementar estrategias para su explotación como combustible del futuro (Falcone et al., 2021).

En la actualidad, los sistemas biotecnológicos representan una opción muy atractiva para la producción de hidrógeno, y en particular, el interés se ha enfocado en que se lleve a cabo a partir de la degradación de materia orgánica mediante el uso de bacterias porque se ha descubierto que esto produce menor impacto ambiental (Lu et al., 2012). Esto a diferencia de los métodos industriales existentes, principalmente la hidrólisis de hidrocarburos, que genera el 95% del hidrógeno consumido en el mundo y libera una gran cantidad de CO₂ (10 toneladas de CO₂/tonelada de H₂) y la

electrólisis del agua (Maddy, 2004). El biohidrógeno se refiere a aquel que se origina de distintos sustratos orgánicos, de naturaleza sólida (residuos lignocelulósicos) y líquida (aguas residuales industriales) generados por diferentes tecnologías (Ch. He et al., 2021). En la **Tabla 1.1.** se comparan dos, en donde figura la que se relaciona con un sistema bioelectroquímico de tipo celda electrolítica microbiana (CEM). Esta comparación permite destacar que los procesos de fermentación oscura y fotofermentación, procesos que son parte de la acidogénesis de la digestión anaerobia en los cuales los productos de la hidrólisis de los compuestos orgánicos se convierten en H_2 , CO_2 y ácidos grasos volátiles, en ausencia o presencia de luz, respectivamente. Estos presentan bajos rendimientos en producción de H_2 en comparación con los sistemas bioelectroquímicos, en el cual, este gas se produce en el cátodo a través de la reducción electroquímica de protones, mientras que en el ánodo ocurre la reducción de un sustrato orgánico catalizada por una biopelícula electrogénica (Islam et al., 2021).

Tabla 1.1. Cuadro comparativo de tecnologías de producción de H_2 (Islam et al., 2021)

Propiedad	Fermentación	Celda electrolítica microbiana
Rendimiento de H_2 (%)	14-27	23-71
Tasa de producción de H_2 (m^3H_2/m^3 reactor/día)	0.2	10
Degradación compleja por biomasa	Sí, incompleta	No
Conversión completa de sustrato a H_2	No	Sí
Producción a baja temperatura	Difícil	Posible

Producción con alta pureza	No	Posible
Agua tratada reusable	No	Sí

La electrólisis del agua abiótica para la producción de hidrógeno está en una etapa de desarrollo más avanzada y se han desarrollado dispositivos con eficiencias energéticas de hasta 98% (Santos et al., 2013) sin embargo, su adaptación se ve limitada por los costos de materiales y operación, la fuente de electricidad empleada y la disponibilidad de agua fresca para procesamiento, por lo tanto, la electrólisis biocatalizada en las celdas electrolíticas microbianas brinda la oportunidad de generar hidrógeno a menor costo de materia prima, pues se emplea agua residual y menor voltaje aplicado respecto a la electrólisis convencional de agua (Cheng & Logan, 2007) de ~0.33 V vs 1.3 V, respectivamente, aún con similares limitaciones respecto a los materiales de celda y el origen de la energía eléctrica suministrada.

A pesar que las celdas electrolíticas microbianas han demostrado rendimientos relativamente altos además de las ventajas energéticas y económicas, además de presentar un menor impacto ambiental, su aplicación a escala comercial se ve limitada por una falta de comprensión de los mecanismos que las rigen, pues sus desempeños están influenciados por la naturaleza de los sustratos presentes en el agua residual utilizada y sus concentraciones, la geometría y tamaño del reactor, la configuración y los materiales de los electrodos que las componen, la distancia entre el ánodo y el cátodo, la naturaleza de la población microbianas tanto en la biopelícula como suspendidas, la presencia o no de una membrana, la composición iónica del medio y el tiempo de residencia del sustrato en el reactor (Rousseau, Ketep, et al., 2020).

Desde el primer reporte de bioelectrosíntesis de hidrógeno en celda electrolítica microbiana (Cheng & Logan, 2007), numerosos estudios experimentales se han

llevado a cabo para encontrar diseños de reactor más eficientes para la producción de hidrógeno y la remoción de contaminante orgánico en aguas residuales (Kadier et al., 2016) mas no se han encontrado configuraciones factibles de reactor que conviertan a esta tecnología en una más competitiva contra los métodos de producción actuales. El escalamiento de las CEM está dificultado por la disminución del rendimiento de producción de hidrógeno al incrementar el tamaño del reactor por la pérdida de densidad de corriente y, cuando se instala un separador de tipo membrana, por el aumento de costos a mayor tamaño de membrana (Kitching et al., 2017).

Se han empleado sustratos de distinta naturaleza como materia prima para CEM con diferentes grados de porcentaje de remoción de contaminante orgánico y conversión a H_2 incluyendo distintas aguas residuales, residuos agroindustriales en forma de biomasa lignocelulítica, efluente de fermentación oscura rico en ácidos grasos volátiles, lixiviado de residuos sólidos urbanos, desechos de lodos activados y aguas residuales sintéticas, entre otros (Gautam et al., 2021). Materias primas en estado sólido requieren pretratamiento por hidrólisis puesto que los microorganismos en CEM solo pueden oxidar sustratos en solución. Por su parte, aguas residuales sintéticas que suelen contener sales de acetato con una mezcla de electrolitos para aumentar la conductividad de la solución se han empleado ampliamente como sustrato modelo en experimentos de laboratorio pues permiten reproducibilidad mas no reflejan una aplicación en la vida real. En cambio, las aguas residuales son fuentes de sustratos orgánicos (nutrientes) que deben ser tratados como contaminantes para cumplir con regulaciones de tratamiento y descarga. El uso de aguas residuales en CEM ofrece la capacidad simultánea de generación de energía (por H_2 como vector energético) y remoción de contaminante. Distintos tipos de aguas residuales, como agua residual municipal y aguas residuales industriales tales como las de la industria porcina, cervecera, vinera, de lácteos y otros efluentes principalmente provenientes de procesamiento de alimentos se han estudiado en CEM (Escapa et al., 2016) pero presentan menor reproducibilidad debido a la

compleja y variante composición a través del tiempo y en distintas regiones geográficas.

Dentro de los esfuerzos de escalación para una aplicación comercial, se han desarrollado reactores con diferentes geometrías, cantidad de electrodos conectados en la celda, materiales de electrodo y de membrana, tamaño de reactor y patrones de flujo (Maureira et al., 2023). La experiencia de escalamiento de sistemas bioelectroquímicos tiende a indicar que el aumento del volumen de los reactores de sistemas bioelectroquímicos no mejora los rendimientos en generación de corriente o productividad de hidrógeno, pues se limita la transferencia de masa por difusión, mecanismo crítico para la reacción entre el sustrato en solución y la superficie activa de los electrodos, y se han centrado mayor atención en incrementar la razón del volumen de reactor sobre la superficie específica de los electrodos (Kitching et al., 2017) debido a que el aumento en el volumen total del reactor sin acompañarse de mayor área electroactiva disminuye la densidad de corriente alcanzada por un sistema.

Una estrategia para incrementar volúmenes de reactor sin comprometer la densidad de corriente producible se plantea en arreglos de reactores en serie (Gil-Carrera et al., 2013) o configuraciones de reactor con múltiples módulos de celdas (Jadhav et al., 2021), atractivos por la posibilidad de reparar unidades/módulos individuales afectando solo parcialmente la operación total del sistema.

La modelación matemática se ha presentado como una atractiva alternativa para el estudio de los sistemas bioelectroquímicos, incluyendo las CEM, pues reducen la inversión capital requerida por los estudios experimentales. Con los recientes avances en los algoritmos de programación matemática y de los *softwares* de simulación computacional y de dinámica de fluidos computacional (CFD, por *computational fluid dynamics*), el diseño de procesos y unidades de operación asistido por computadora ha permitido el estudio *in silico* de las CEM de manera ágil y precisa (Mohd Asrul et al., 2021), sin embargo, la gran mayoría de estos estudios

computacionales se han enfocado simplemente en la simulación de proceso y su control, con menor énfasis en la optimización basada en modelos. La optimización de las CEM se ha estudiado desproporcionalmente de manera experimental empleando métodos estadísticos de difícil reproducibilidad y sin considerar fuentes de incertidumbre.

El presente trabajo se enfoca en la producción de hidrógeno a través de procesos bioelectroquímicos, y en él se propone un enfoque de diseño óptimo basado en modelos determinísticos en donde se comparan resultados obtenidos experimentalmente contra resultados simulados, se analiza la influencia de las variables de diseño de CEM sobre dos cantidades de salida de interés y por último, se plantea una función objetivo en una rutina de optimización con el propósito de maximizar la eficiencia eléctrica del sistema, empleando el modelo de CEM como restricciones de igualdad.

2 ANTECEDENTES

2.1 TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EXTRACELULAR Y SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS

La respiración es un proceso basado en la transferencia de electrones a partir de donadores de electrones y aceptores de electrones: es una serie de reacciones facilitadas por sustancias altamente energéticas que suelen encontrarse en solución acuosa. Los microorganismos han evolucionado para utilizar una gran variedad de sustancias como fuentes de energía. Existen bacterias particulares que son capaces de transferir electrones a aceptores/donadores de electrones sólidos (electrodos) como parte de su respiración (Renslow et al., 2013), con un circuito redox que se extiende fuera de la pared celular para transferir electrones hacia superficies sólidas que poseen propiedades conductoras. Estos microorganismos se denominan *bacterias electrogénicas* o *bacterias electroactivas* dado que es posible aislarlas en un sistema bioelectroquímico para que, sobre un electrodo, formen una biopelícula conductora, de modo que este puede ser utilizado como aceptor o donador de electrones durante su proceso de respiración, para así producir una corriente eléctrica (Aiyer, 2021).

2.1.1 Mecanismos de transferencia de electrones extracelular

Se conoce como transferencia de electrones extracelular (TEE) al mecanismo que describe la respiración de las bacterias electrogénicas y se han descrito dos tipos, directa e indirecta, ilustrados en la **Figura 2.1**. La directa involucra sustancias poliméricas de naturaleza conductiva presentes en la membrana celular denominadas pili conductivo, compuestas principalmente de proteínas citocromo C (Harnisch & Holtmann, 2019). Por su parte, la indirecta involucra mediadores de difusión libre (transportadores de electrones) en concentraciones altas ligadas a la colonia microbiana y permiten el salto de electrones entre sitios redox (Beyenal & Babauta, 2015).

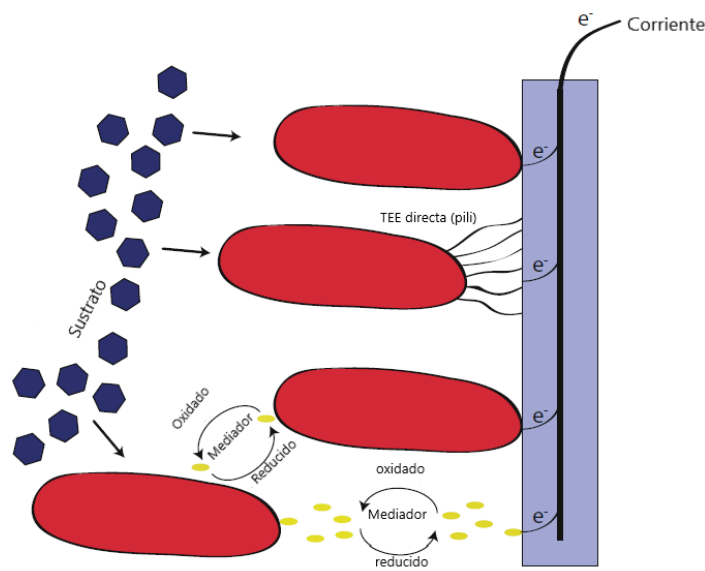


Figura 2.1. Mecanismos de transferencia de electrones extracelular, directa (por pili conductivo) e indirecta (mediador redox).

Puesto que los electrones no pueden ser transportados en solución, la transferencia de electrones extracelular es únicamente posible en la extensión de biopelícula formada sobre la superficie del material del electrodo con el cual se intercambian los electrones y estas biopelículas son conocidas como biopelículas electroactivas (Beyenal & Babauta, 2015).

Estas biopelículas electrogénicas se han empleado como catalizadores en diversos procesos biotecnológicos, destacando los reactores anaerobios para tratamiento de aguas residuales. La capacidad de las biopelículas electroactivas de originar una corriente eléctrica es motivación para su estudio en distintas aplicaciones biotecnológicas, pues pueden ser consideradas como catalizadores electroquímicos, favoreciendo la oxidación de numerosas sustancias orgánicas.

2.1.2 Sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos (SBE o BES, por sus siglas en inglés) son la aplicación del fenómeno de TEE de las biopelículas arriba mencionadas. Son sistemas particulares capaces de convertir energía química en energía eléctrica, y viceversa, empleando microorganismos electrogénicos como catalizadores. El

principio de estos sistemas está regido por la diferencia de potencial, provista por los potenciales redox de una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo. Esta diferencia de potencial es la fuerza motora que permite el flujo de electrones de un potencial menor a un potencial mayor de forma espontánea.

Se han empleado diversos residuos orgánicos como sustratos, incluyendo a aquellos que se encuentran en las aguas residuales de baja carga y biomasa lignocelulósica, siendo la primera opción la más ampliamente estudiada por la percepción general de la recolección de energía de los procesos de tratamientos de aguas residuales que, a la fecha, resultan procesos de alta inversión energética sin alguna recuperación considerable de energía útil. Es por ello que la aplicación de sistemas bioelectroquímicos al tratamiento de efluentes resulta una opción prometedora en un marco de economía circular, ya que se aprovecha un residuo orgánico (el sustrato orgánico en el agua residual) como materia prima para producir compuestos de valor agregado, agua tratada o energía. El desarrollo de estas tecnologías es ambientalmente benigno y pueden ser efectivas, además de las mencionadas, en aplicaciones de remediación para la transformación del CO₂, monitoreo de calidad del agua o biosíntesis de compuestos fosforados y nitrogenados para su empleo con fines agrícolas (Yasri et al., 2019).

Los sistemas bioelectroquímicos existen, en forma general, en dos diferentes categorías: las celdas de combustible microbianas (CCM), que producen energía eléctrica mediante la oxidación de sustratos, lo que las hace análogas a una celda galvánica; y las celdas electrolíticas microbianas (CEM), que consumen electricidad para producir compuestos reducidos en el cátodo, en donde por ejemplo destaca el hidrógeno. Las reacciones de oxidación en el ánodo son similares en ambos tipos de celda, sin embargo, las reacciones catódicas promueven la producción de energía eléctrica en las CCM como resultado de reacciones termodinámicamente favorables, mientras las CEM requieren energía adicional para orientar la reacción global de

celda a la obtención de productos específicos y de valor agregado (Sleutels et al., 2012).

2.2 COMPONENTES DE LOS SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS

Los sistemas bioelectroquímicos están conformados por un ánodo, donde ocurre la oxidación, un cátodo, donde ocurre la reducción, membranas de separación (opcional), un circuito externo que une a los electrodos con una resistencia o una fuente de poder. Para ser considerado SBE, uno de los electrodos debe estar colonizado por bacterias electrogénicas en su superficie, formando una biopelícula, de forma que el *bioelectrodo* utiliza la biopelícula para catalizar las reacciones redox (Horváth-Gönczi et al., 2023).

2.2.1 Electrodos

Generalmente se emplean tres clases de materiales de electrodos en los sistemas bioelectroquímicos: los electrodos a base de carbono, electrodos metálicos y electrodos compuestos. Los electrodos a base de carbono pueden ser de tipo grafito, tela de carbón, carbón vitreo, papel de carbón, lámina de carbón granular, entre otros, y son comúnmente empleados como ánodo y, en algunos casos, como cátodo. Estos ofrecen alta área específica para el desarrollo de microorganismos y para sitios de oxidación-reducción. Poseen propiedades adhesivas, biocompatibilidad y buena conductividad por su área electroactiva. Sin embargo, poseen alta resistencia interna en comparación con los metales, lo cual provoca pérdidas energéticas (Krieg et al., 2019).

Los electrodos metálicos son ampliamente usados por sus altas conductividades y menor resistencia interna. Se presentan en morfologías diversas como malla, lámina, plato, cable, etc. El platino (Pt) es de los mejores metales para sistemas electroquímicos puesto que es inerte químicamente y brinda muy bajo sobrepotencial; además de ser un buen electrocatalizador de la reacción de evolución de hidrógeno en CEM; sin embargo, es muy costoso y su disposición es de alto impacto ambiental. Otros metales como el níquel (Ni), titanio (Ti) y acero

inoxidable se emplean frecuentemente, así como la plata (Ag), cobre (Cu) y hierro (Fe) con menor relevancia por sus bajas estabilidades. Los electrodos metálicos presentan bajo sobrepotencial y poseen alta resistencia mecánica, pero presentan menor área específica, baja biocompatibilidad y riesgo de corrosión elevado. La elaboración de electrodos metálicos en 3D es complicada, por lo que la mayoría se presentan en 2D y complican su escalamiento por el decremento del área específica (Horváth-Gönczi et al., 2023).

Los electrodos compuestos resultan altamente prometedores pues brindan alta conductividad, baja toxicidad, resistencia a la corrosión, alta área específica y excelente biocompatibilidad. Estas propiedades se alcanzan por la modificación de la superficie mediante mezclas de materiales (carbono-carbono, metal-carbono o metal-metal) (Horváth-Gönczi et al., 2023). Las propiedades electrocatalíticas del carbono mejoran con un modificador metálico, como el níquel o el platino mientras que las modificaciones de electrodos metálicos con depósitos de carbono son raras. Otras modificaciones de superficie son el revestimiento, oxidación y tratamientos térmicos, con el propósito de mejorar la conductividad (Aryal et al., 2017), como la deposición de grupos nitrogenados.

2.2.2 Membranas

Las membranas son usadas para favorecer el transporte de especies iónicas de interés entre los compartimentos anódico y catódico, y también como separadores para prevenir el mezclado entre el anolito y catolito, de esta manera se evita también que materia orgánica y los microorganismos del compartimento anódico alcancen el compartimento catódico, y con ello obtener productos de mayor pureza. Las membranas empleadas en sistemas bioelectroquímicos son membranas de intercambio aniónico (MIA), membranas de intercambio catiónico (MIC) y membranas de filtración no iónicamente selectivas (MUF). Estas últimas imponen una mayor resistencia eléctrica interna al sistema que las de intercambio iónico, y su mecanismo de separación es exclusión por tamaño. Las desventajas del uso de membranas es que generan un gradiente de pH y provocan una caída óhmica, lo cual decrece la

eficiencia de formación de producto, incrementa la complejidad del sistema y las inversiones debido a los altos costos operacionales de los sistemas, volviéndolos difíciles de escalar (Horváth-Gönczi et al., 2023).

Entre las principales limitantes del uso de membranas son sus elevados costos, de \$200 USD/m², y deben ser remplazadas con cierta periodicidad (Zhai, 2019). Por esta razón, se han hecho experimentos con separadores elaborados de materiales de bajo costo, como fibras textiles. Estas fibras se caracterizan por una permeabilidad hidráulica sustancial, se instalan en una de las caras del cátodo de manera que el ánodo pueda colocarse justo del lado opuesto al cátodo, permitiendo que decrezca la distancia entre los electrodos. Esto no provoca un decremento de la densidad de potencia de los sistemas bioelectroquímicos, sin embargo, los mecanismos con los que estas fibras sostienen la potencia son desconocidos (Fan et al., 2007).

2.2.3 Circuito externo

Las celdas electroquímicas deben estar conectadas por un circuito externo formado por cables, resistores, colectores de corriente y fuente de poder. Los colectores de corriente son materiales que soportan a los electrodos para evitar pérdidas de conductividad entre el material de electrodo y el circuito, y así disminuir las pérdidas energéticas. Los colectores de corriente sirven para aumentar las densidades de potencia, principalmente en soluciones de baja fuerza iónica, como las aguas residuales. Los colectores de corriente suelen ser de material carbonoso, mallas de acero inoxidable, aluminio u otros metales que facilitan el flujo de electrones entre los materiales electroactivos y el circuito externo (Paitier et al., 2022).

Los cables de cobre son generalmente los más usados en sistemas bioelectroquímicos a escala laboratorio, para hacer contactos porque son relativamente económicos y muy buenos conductores eléctricos. Sin embargo, su aplicación en escalas espaciales y temporales mayores es poco viable porque se corroen rápidamente, liberando iones de cobre que resultan tóxicos para las

bacterias. Para aplicaciones reales, resultaría más conveniente el uso de metales más estables, como el acero inoxidable o el titanio (Rabaey et al., 2010).

En celdas de combustible microbianas se suele instalar un resistor para completar el circuito eléctrico externo y proveer al sistema de un control de corriente y fijar un valor de voltaje. Pocos dispositivos trabajan a los bajos voltajes provistos por las CCM, por lo que se investigan sistemas que trabajen a menor voltaje y corriente para aprovechar la energía eléctrica generada por estas celdas. En celdas electrolíticas microbianas, el circuito externo está conectado a una fuente de poder que provee de voltaje externo al sistema electroquímico.

2.3 TIPOS DE SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS

2.3.1 Celdas de Combustible Microbianas (CCM)

Las celdas de combustible microbianas (CCM o MFC, por sus siglas en inglés) son sistemas bioelectroquímicos que utilizan a las bacterias electroactivas como catalizadores para la oxidación de diversos compuestos orgánicos e inorgánicos, que, debido a mecanismos de transferencia de electrones extracelular, generan una corriente por la deposición de electrones en la superficie de un electrodo. Las CCM están generalmente constituidas de un compartimiento anaeróbico con un ánodo, el cual está inundado de una solución nutritiva (el agua residual) e inoculado de bacterias, y se esquematiza en la **Figura 2.2**. Ciertas bacterias se pueden desarrollar sobre la superficie del ánodo para formar una biopelícula, y obtienen la energía para su crecimiento y sostenimiento de la oxidación de la materia orgánica presente en agua residual. Estas bacterias electroactivas son capaces de utilizar al ánodo como aceptor final de electrones de sus procesos metabólicos. Los electrones transferidos al material del ánodo son tomados por un circuito externo que conecta al ánodo con un cátodo, que puede encontrarse dentro del mismo compartimiento, o bien, separado por una membrana de intercambio iónico. De modo paralelo a la transferencia de electrones, los protones generados a partir de la oxidación del sustrato orgánico son difundidos hacia la superficie del cátodo donde sufren una reacción de reducción electroquímica regulada por los electrones provenientes del

ánodo. El flujo de electrones entre los dos electrodos genera una corriente eléctrica que puede ser recuperada (Paitier, 2017).

Múltiples aspectos de las CCM plantean una solución interesante y adaptable a las problemáticas económicas de una planta de tratamiento. En principio, las aguas residuales contienen, al mismo tiempo, las bacterias útiles para su funcionamiento y la materia orgánica de la que ellas se nutren. Las CCM producen electricidad, que es una forma de energía fácilmente recuperable de forma directa, ya que su utilización no requiere de procesos intermediarios, como es el caso del metano, otro producto del tratamiento de aguas residuales, pues este debe ser quemado con el fin de recuperar la energía utilizable (calor o electricidad), lo cual conlleva pérdidas energéticas y la emisión de contaminantes atmosféricos (Lee et al., 2008). Por otro lado, las CCM disminuyen igualmente la cantidad de contaminantes orgánicos disueltos de las aguas residuales, gracias a las bacterias que los consumen. Esto contribuye a la depuración de aguas residuales domésticas, que son usualmente tratadas por microorganismos aerobios en lagunas de aeración, una etapa muy costosa en los procesos de tratamiento. Esta baja tasa de producción de lodos representa la disminución de tamaño de la laguna de aireación y decantador secundario, disminuyendo los costos de operación, construcción y aquellos derivados del tratamiento de lodos (Rizzo et al., 2013).

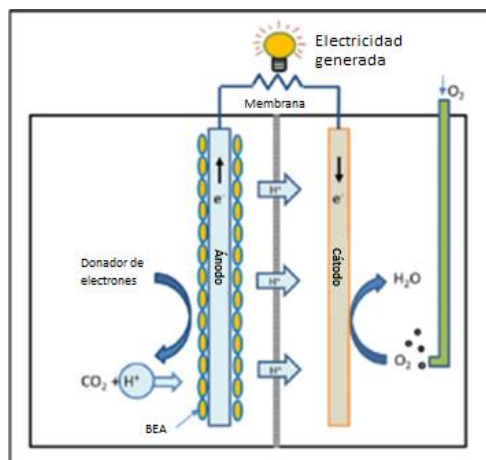


Figura 2.2. Esquema simplificado de celda de combustible microbiana.

La implementación de las CCM en plantas tratadoras de agua a gran escala se encuentra limitada, como es el caso general para los sistemas bioelectroquímicos. La estricta necesidad de un bioánodo anóxico se ve comprometida con que se requiere aireación para la reducción de oxígeno, así como la disminución de la eficiencia de los electrodos a escalas por encima de las de laboratorio, las perturbaciones causadas por una cambiante concentración de sustrato en las aguas residuales y el complejo mantenimiento microbiológico han limitado la adopción de la tecnología. Esta compete con la generación de biogás a partir del tratamiento de lodos activados, aunque costosa, origina un producto más sencillo de valorizar, el metano, un combustible renovable de fácil almacenamiento; además, el proceso disminuye las emisiones netas de CO₂ (Gude, 2016).

2.3.2 Celdas electrolíticas microbianas (CEM)

Las celdas de electrólisis microbianas (CEM o MEC, por sus siglas en inglés) son sistemas empleados para oxidar materia orgánica con capacidad de generar, por ejemplo, hidrógeno gaseoso, al cual se le considera como un combustible emergente. En estos sistemas, de forma análoga a una celda de combustible microbiana, la materia orgánica, como por ejemplo los ácidos grasos volátiles, es oxidada para producir CO₂, liberando electrones que se transfieren hacia un cátodo, generando corriente eléctrica y protones, que migran hacia la superficie del cátodo para su reducción, generando H₂, que se desprende de la superficie y por su baja solubilidad en agua, se separa fácilmente (Rivera et al., 2018).

En esta clase de celdas, ambos electrodos de celda deben estar sometidos a condiciones anaerobias para impedir que el oxígeno sea el aceptor final de electrones. A su vez, siendo reacciones endergónicas, las CEM requieren de la aplicación de un potencial eléctrico entre los electrodos, por una fuente de poder externa, para favorecer el paso de la corriente del ánodo al cátodo, puesto que el valor de potencial estándar de celda, para favorecer las reacciones de oxidación del sustrato orgánico y la reducción de los protones, es negativo y, por lo tanto, el proceso global es no espontáneo. La cantidad de potencial aplicado depende de la

complejidad del sustrato a oxidar, por lo que se ha utilizado en conjunción con otros sistemas de tratamiento de aguas residuales para que el efluente de estos procesos pueda ser empleado en una CEM, y dado que uno de los productos puede ser el hidrógeno, el cual es un potencial vector energético, esto es, que la energía eléctrica suministrada es recuperada como energía química. En la **Figura 2.3** se ilustra un esquema simplificado de CEM.

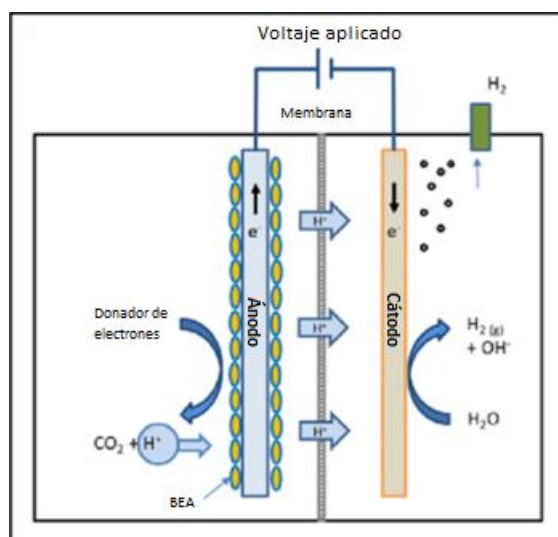


Figura 2.3. Esquema simplificado de la celda electrolítica microbiana

Se han probado distintos arreglos geométricos y conformacionales de celda a escala laboratorio y piloto en busca de optimizar la producción de hidrógeno o de aumentar la remoción de contaminantes orgánicos. Existen celdas de un solo compartimiento en las que el ánodo y el cátodo se encuentran inmersos en un mismo medio por lo que presentan una mayor migración de protones hacia el electrodo, con la desventaja de la posibilidad que el hidrógeno sea consumido por organismos hidrogenotróficos. El arreglo más común es de dos compartimientos, uno anódico y otro catódico, separados por una membrana de intercambio iónico, lo cual incrementa la pureza del producto gaseoso de mayor interés, que es el hidrógeno. Sin embargo, la membrana representa una resistencia para la conversión de los protones a hidrógeno y requiere mayores tiempos de tratamiento (Rousseau et al., 2020).

Los principales factores operativos que afectan la productividad del reactor CEM son el tipo de sustrato, la competitividad de sustrato por distintas poblaciones microbianas, el potencial aplicado y la separación entre los electrodos. Otras restricciones principales para su aplicación a escala comercial son el costo de los materiales, pues los electrodos más eficientes son de materiales metálicos de alto costo; la membrana de intercambio iónico también los elevados costos de diseño de estos dispositivos (Rousseau et al., 2020).

2.4 DISEÑO Y CONFIGURACIÓN DE LOS SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS

Los sistemas bioelectroquímicos tienen diferentes configuraciones geométricas y topológicas. Pueden clasificarse en dos categorías según la presencia de separadores entre el ánodo y el cátodo. Inicialmente se incorporaron membranas para estudiar los fenómenos en un bioánodo y en un cátodo de forma aislada. Estos arreglos se han propuesto como celdas rectangulares, cilíndricas, en botella o en columna, y pueden operarse en modo continuo o en lotes.

2.4.1 Celdas unicamerales

Se han desarrollado las celdas sin separador, donde tanto el ánodo como el cátodo se encuentran en un mismo compartimento y cuya construcción es sencilla (**Figura 2.4**). Es un arreglo sencillo y fácilmente escalable, ya que requiere menor espacio para construcción y configuración. El área específica de los electrodos puede elevarse mediante el uso de electrodos tridimensionales o instalando varios pares de electrodos, lo cual ha sido discutido como la configuración más viable de escalamiento que ofrece un aumento del área específica de un solo electrodo (Rader & Logan, 2010).

Este diseño ha puesto prueba la operación en ausencia de membranas para reducir las pérdidas de potencial tomando en cuenta que el cátodo puede contaminarse tanto de agua residual como de microorganismos. En CCM, se encuentran buenos resultados de remoción de contaminante orgánico, aunque menor generación de electricidad (Logan et al., 2006); en CEM, se propicia el crecimiento de bacterias

metanogénicas hidrogenotróficas, que consumen el hidrógeno para producir metano (Wagner et al., 2009).

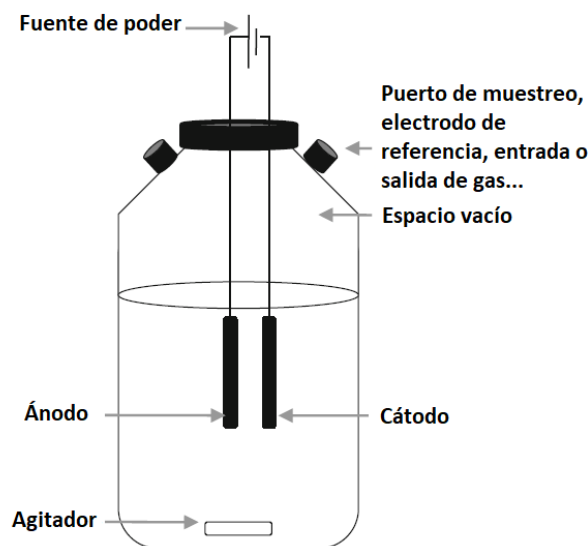


Figura 2.4. Arreglo unicameral de celda.

2.4.2 Celdas bicamerales

Las celdas fueron las primeras en estudiarse y son el diseño más común de encontrar en sistemas bioelectroquímicos. Este diseño considera una cámara anódica y una cámara catódica. Ambas cámaras están separadas por una membrana de intercambio iónico, mientras que en ánodo y el cátodo electrodos se encuentran conectados por un circuito externo (**Figura 2.5**). En estas cámaras se han estudiado diferentes distancias entre los electrodos, su ubicación y distintas morfologías de las cámaras, aunque la mayoría de los prototipos presentan volúmenes iguales de cámara catódica y anódica, es decir, simétricas (Mohanakrishna, 2017).

Los sistemas separados por membranas generan productos con mayor pureza que los sistemas sin membrana (Krieg et al., 2019). Como se discutió en la sección 2.2. la presencia de membranas de intercambio catiónico aumenta considerablemente los costos de construcción de celda. Más aún, si se sustituye por alternativas más económicas, el material aporta una resistencia a la corriente y esta resistencia

aumenta a mayor separación entre los electrodos de la membrana, provocando una caída de potencial (Liang et al., 2007) lo que las hace poco convenientes para escalamiento.

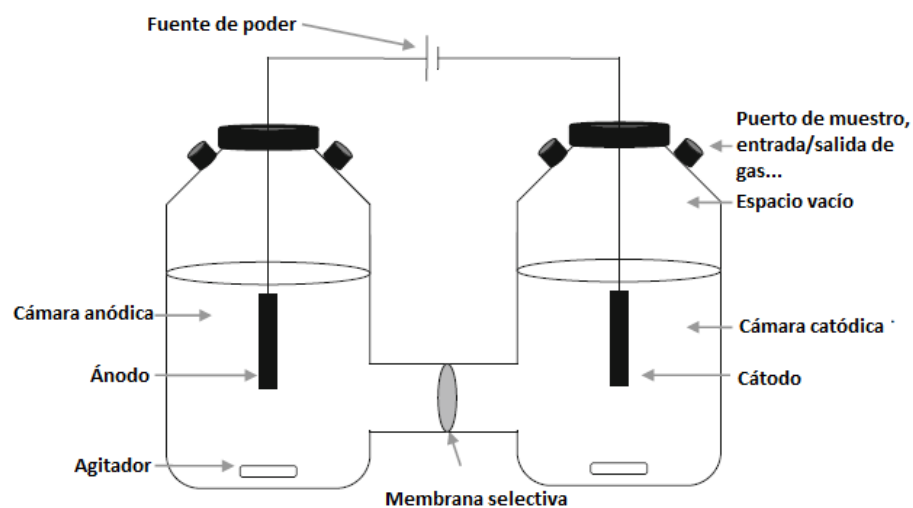


Figura 2.5. Celda electroquímica en arreglo bicameral

2.4.3 Arreglos modulares apilados

Combinar pequeños módulos de celda bioelectroquímica para crear una pila de módulos pequeños en un único sistema de operación se ha encontrado más benéfico para el escalamiento de los sistemas, debido a que se suman los rendimientos de cada módulo. De forma contraria, la operación de una unidad individual de volumen más elevado, pues acumula resistencia interna de los materiales pues mayores dimensiones de electrodos no aumentan necesariamente las áreas electroactivas de estos (Ieropoulos et al., 2008). Tanto para CCM como para CEM, su desempeño en potencia alcanzada y producción de hidrógeno, respectivamente, ha sido observada en sistemas modulares apilados.

Se ha incluso propuesto acoplar sistemas bioelectroquímicos con tecnologías ya establecidas como digestores anaerobios (Bo et al., 2014), reactores de fermentación oscura (Wang et al., 2011) para producción simultánea de metano, electricidad e hidrógeno. Además, se han probado CEM acopladas a CCM de forma que el voltaje

externo de la CEM sea suministrado por una CCM, eliminando la necesidad de una fuente de poder externa (Sun et al., 2008).

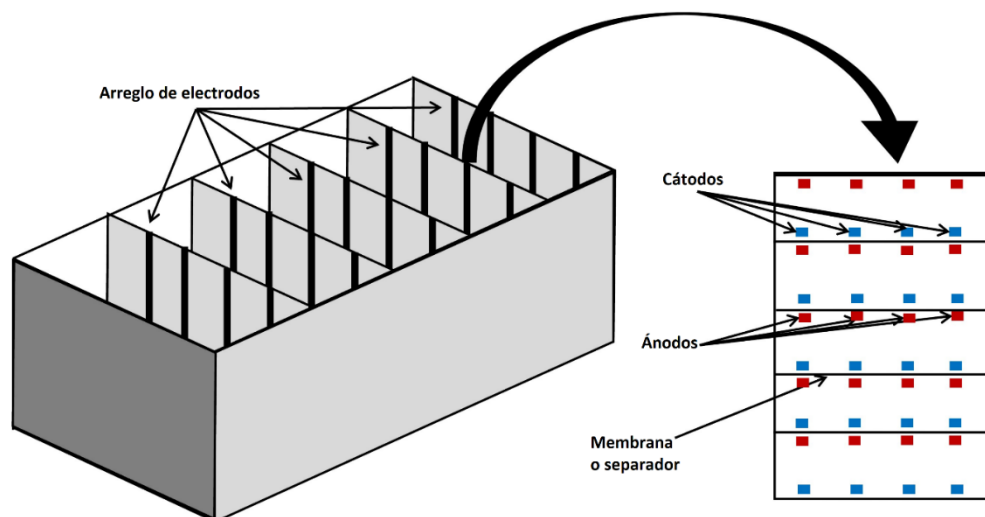


Figura 2.6. Arreglo de electrodos apilados donde pueden colocarse uno o varios pares de electrodos (ánodo-cátodo), con o sin membranas.

A pesar de presentar evidentes ventajas económicas y ambientales, su implementación está siendo lentamente adoptada fuera de laboratorios de investigación, ya que la baja eficiencia y tasa de producción en escala semipiloto han impactado negativamente los esfuerzos de escalamiento de los sistemas bioelectroquímicos; además de un pobre entendimiento de los mecanismos de los microorganismos desarrollados en la biopelícula, la naturaleza fluctuante de las aguas residuales y los costosos materiales de los electrodos más eficientes (Ivase et al., 2020). Por estos motivos, la modelación de estos sistemas representa una oportunidad de estudio a menor costo de inversión de materiales y con un entendimiento más profundo de los procesos que se llevan a cabo en ellos.

2.5 MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PROCESOS

Un modelo es una imitación de un objeto real, y un modelo matemático es una representación de un problema real traducido a un problema matemático cuya resolución nos da información que se puede interpretar y utilizar para predecir,

controlar u optimizar, de forma que se pueda comprender más claramente un sistema (Hangos & Cameron, 2001).

En el área de ingeniería de procesos, los modelos pueden ser de tipo mecánico, en donde se toman en cuenta los fenómenos físicos y químicos del sistema; empírico, que solo relacionan valores de entrada i y de salida o ; estocástico de naturaleza probabilística o determinista con relaciones causa-efecto claras. Las ecuaciones que los forman describen pueden ser algebraicas, lineal o no lineal, ecuaciones diferenciales ordinarias o ecuaciones diferenciales parciales. Pueden estudiarse problemas en estado estacionario, así como en estado transitorio. La aplicación de cada tipo depende de la naturaleza del problema o proceso de interés para investigación y el objetivo del modelo a desarrollar. Los modelos matemáticos, según las ecuaciones que los estructuran, pueden ser de parámetros agrupados, es decir, sin cambios de las variables de estado en el espacio, que en contexto de ingeniería química indica mezclado perfecto; y de parámetros distribuidos, en donde se consideran las variaciones de los estados en dimensiones espaciales.

Los objetivos de un modelo pueden ser la simulación de un proceso, estática o dinámica, que hace posible predecir las salidas o con entradas i dadas a través de una estructura matemática M y parámetros p ; resolver un problema de diseño, en donde se busca calcular valores de ciertos parámetros $\hat{p}$ del conjunto p , dadas las entradas i y valores de salida deseados o en una estructura fija M , y estos suelen resolverse empleando técnicas de optimización; o bien, para control de procesos que consideran estados dinámicos midiendo entradas i y salidas o para regular o diagnosticar un problema de proceso (Hangos & Cameron, 2001).

La modelación de procesos biotecnológicos, como la síntesis de bioproductos, el crecimiento microbiano o los procesos de biorremediación, como el tratamiento de aguas residuales es particularmente complicada, pues requiere de conocimientos de ingeniería, bien cimentados en las matemáticas, y de biología, cuyo análisis matemático es menos maduro y se basa principalmente en la estadística (Shuler &

Kargi, 2001). La célula, la unidad de estudio de la biología, es un sistema complejo y muy sensible a condiciones físicas y químicas cambiantes, y los pequeños cambios en estas condiciones pueden acelerar o inhibir el metabolismo; es decir, la cadena de reacciones que regula el flujo de materia y energía. Además, está conformada por moléculas de alto peso molecular y de naturaleza tanto hidrofóbica como hidrofílica, en donde todas estas interactúan en estados de equilibrio dinámico para el sostenimiento de la vida (Bellgardt, 2000).

Los principales problemas en el desarrollo de modelos de procesos biotecnológicos son la falta de información mecanística, lo cual provoca que los modelos resultantes son no lineales en variables de estado y parámetros, por lo que requieren de algoritmos numéricos complejos y demandantes. Además, se presenta la dificultad de medición de los estados al interior de la célula y las variaciones de tiempo en los procesos biológicos, que pueden ocurrir en escalas de muy variados órdenes de magnitud, por lo que existe mayor dependencia a recurrir a estudios experimentales (Vanrolleghem, 1998).

2.5.1 Modelos de cinética microbiana

Los modelos de cinética microbiana son ecuaciones que describen el crecimiento celular a través del tiempo. Los modelos de cinética microbiana se pueden presentar como (Najafpour, 2015):

- Modelos de poblaciones segregadas: describe el crecimiento considerando la célula como entidades discretas, cada célula es de diferente tamaño y estado metabólico.
- Modelo de poblaciones no segregadas: considera que la masa celular es una entidad continua de distribución uniforme.
- Modelos no estructurados: considera que las reacciones metabólicas se representan en una transformación de uno o dos pasos de forma $\text{Sustrato} \rightarrow \text{Células} + \text{Productos}$.

- Modelos estructurados: considera una larga red de reacciones enzimáticas dentro de las células.

En un caso real, el crecimiento de las células en el sistema es de naturaleza segregada y estructurada, resulta muy complejo de describir pues no se suelen conocer reacciones intermedias, la naturaleza de la población microbiana y de la composición de la mezcla en el medio de crecimiento.

Las cinéticas de crecimiento microbiano y de consumo de sustrato en los procesos de digestión anaerobia suelen ser modeladas por la ecuación cinética de Monod, la cual es una adaptación de la cinética enzimática de Michaelis-Menten. La ecuación de Monod es un modelo empírico ampliamente utilizado, debido a que expresa la dependencia de la velocidad de reacción de la forma siguiente: en altas concentraciones de sustrato, el proceso alcanza su máxima velocidad, mientras que en condiciones de baja concentración la velocidad se limita (Tchobangolous et al., 2003).

2.5.2 Modelos de digestor anaerobio para tratamiento de aguas residuales

La cámara anódica de los sistemas bioelectroquímicos opera bajo condiciones anaerobias con microorganismos que presentan transferencia de electrones extracelular, formando de esta manera una biopelícula, como ocurre en una diversidad de reactores anaerobios, por ello es importante mencionar que la digestión anaerobia es un proceso en el cual la materia orgánica es degradada a una mezcla de metano, CO_2 y biomasa (Bonnet et al., 2007). Esta degradación ocurre por microorganismos de distintos requerimientos metabólicos y se divide en tres etapas: i) fermentación, ii) oxidación anaerobia y iii) metanogénesis (Batstone et al., 2002). Se han desarrollado modelos del proceso de digestión anaerobia que brindan información de la cinética, fenómenos de transporte y limitaciones espaciales de organismos en biopelícula y suspendidos en lodos.

El primer modelo de digestión anaerobia generalizado, conocido como ADM1 (Batstone et al., 2002) incluye múltiples etapas que describen los procesos

bioquímicos y fisicoquímicos, empleando cinéticas de Monod, para describir el consumo de diversos sustratos por distintas poblaciones microbianas, por lo cual contiene 32 variables de concentración dinámicas y requiere de numerosos parámetros para una descripción detallada del proceso de digestión anaerobia. El modelo involucra las etapas de hidrólisis de materia orgánica a carbohidratos, lípidos y proteínas que a su vez se hidrolizan en monosacáridos, aminoácidos y ácidos grasos de cadena corta. También considera la acidogénesis a partir de los azúcares y aminoácidos a ácidos grasos volátiles, así como acetogénesis por los ácidos grasos para producir acetato. Se consideran la metanogénesis acetoclástica e hidrogenotrófica al final del proceso, como se ilustra en la **Figura 2.7**.

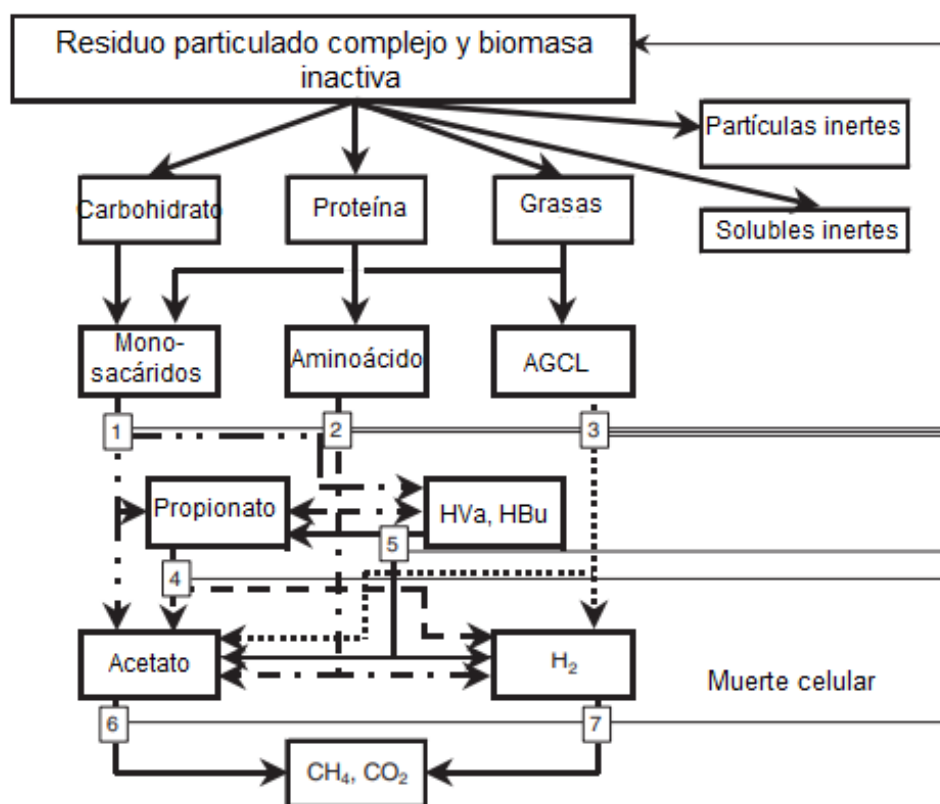


Figura 2.7. Descripción del modelo de proceso ADM1, incluyendo (1) acidogénesis a partir de azúcares; (2) acidogénesis de aminoácidos, (3) acetogénesis a partir de ácidos grasos de cadena larga, (4) acetogénesis de propionato, (5) acetogénesis de butirato y valerato, (6) metanogénesis acetoclástica, (7) metanogénesis hidrogenotrófica.

Las simplificaciones al ADM1 agrupan varios pasos en uno solo, lo cual disminuye el número de variables de estado. La complejidad del modelo está asociada al número de poblaciones microbianas consideradas y sus balances de masa, se puede seleccionar un menor grupo de microorganismos que describan el proceso de digestión anaerobia adecuadamente, así, varias reacciones pueden ser descritas en una sola etapa como por ejemplo la conversión de materia orgánica compleja a acetato (Bernard et al., 2001).

Es común expresar la concentración de sustrato orgánico como parámetros de calidad del agua en relación a contaminantes orgánicos, como la demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), sólidos suspendidos volátiles o carbono total, y la eficiencia de los procesos se determina como la razón entre la concentración de sustrato orgánico en el efluente entre la del influente (Tchobangolous et al., 2003).

2.5.3 Modelos de biopelícula

La modelación de la biopelícula puede considerar un cultivo puro o varias especies microbianas coexistiendo en una capa de biomasa, interactuando simbióticamente o compitiendo por espacio y sustrato. El crecimiento y composición de la biopelícula está dominado por tres procesos: 1) delimitación espacial; 2) conversión de sustrato y 3) difusión de sustrato (Wanner & Gujer, 1986).

Para el caso de sistemas bioelectroquímicos, es usual modelar una biopelícula colonizada únicamente por organismos electrogénicos, describiendo la transferencia de electrones extracelular por mediadores redox o por transferencia electrónica directa. Sin embargo, debido a la naturaleza del inóculo y de la materia prima alimentada (agua residual), esta diversidad microbiana puede ser modelada asumiendo que los microorganismos se comportan como partículas individuales con masa y volumen celulares variables **Figura 2.8 (A)**, por lo que a estos modelos se les conoce como particulados. Otra metodología trata a la biopelícula como un sistema multifase con un volumen delimitado, en donde se promedia el volumen y la masa

celular uniforme para desarrollar balances macroscópicos, y asumir que la biomasa es una variable continua (Picioreanu et al., 2004; Korth et al., 2015) como en la **Figura 2.8 (B)**. Una forma simplificada de modelación asume una estructura de biopelícula por capas, donde cada capa representa diferentes microorganismos y relacionadas a un sustrato específico (**Figura 2.8 (C)**) (Rauch et al., 1999).

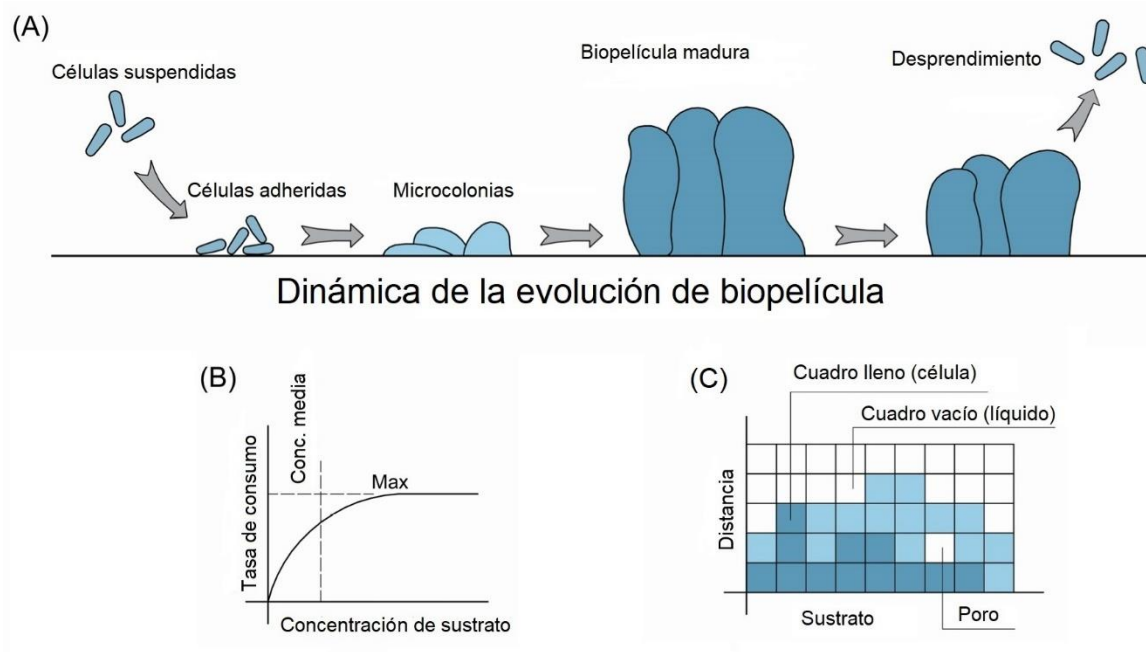


Figura 2.8. (A) Dinámica de la evolución de la biopelícula. (B) Modelo de consumo de sustrato relacionado con densidad celular (modelo continuo). (C) Modelo multidimensional de crecimiento celular en forma discreta.

2.5.4 Modelos de producción de biohidrógeno

Los modelos de producción de biohidrógeno dependen de la simulación de procesos de fermentación acidogénica, estrechamente relacionados con la digestión anaerobia. La simulación de la digestión anaerobia ha alcanzado madurez y predice exitosamente la formación de CH_4 (biogás) y CO_2 , pero existe poco énfasis en la producción de H_2 . Esto debido a que existen pocos estudios numéricos sobre reactores de fermentación oscura y fotofermentación, pues la descripción matemática se enfrenta a escalas moleculares complejas, la heterogeneidad de fases y cadenas de reacciones desconocidas, lo que incrementa el costo computacional, y la mayoría

de los modelos de producción de hidrógeno en digestión anaerobia con fermentación oscura o fotofermentación han sido aproximaciones a un biorreactor ideal de tanque agitado (Chezeau & Vial, 2019).

2.6 MODELACIÓN DE SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS

Como se expuso en la sección 2.3, los sistemas bioelectroquímicos son artefactos complejos, afectados por factores biológicos, fisicoquímicos y electroquímicos muy diversos que están relacionados dinámicamente unos con otros (Gadkari et al., 2018). El desempeño de cualquier tipo de sistema bioelectroquímico depende de parámetros como el tipo de microorganismos y alimentación (agua residual, etc.), de las características de la membrana limítrofe, de los valores de voltaje o corriente suministrados, fenómenos de flujo, mezclado y difusión, área superficial de electrodos, etc.

Se han conducido una variedad de trabajos para estudiar el efecto del diseño y de los parámetros operacionales en el desempeño de los sistemas bioelectroquímicos, como la configuración de reactores y sus escalas, materiales de los electrodos, áreas superficiales de electrodos y tipos de sustratos que fungen como donadores de electrones (Luo et al., 2016). Sin embargo, distintos mecanismos complejos resultan difíciles de controlar y probar experimentalmente. Estos aspectos, difíciles de medir directamente, son componentes clave para la comprensión del mecanismo de generación de energía y para mejorar la eficiencia de los sistemas bioelectroquímicos.

Los modelos matemáticos para simular sistemas bioelectroquímicos suelen utilizar como sustrato modelo a los ácidos grasos volátiles como el formiato, acetato lactato, propionato o butirato, así como otras moléculas pequeñas como la glucosa; y para evaluar su capacidad de oxidorreducción, debe conocerse el número de electrones que estas moléculas pueden intercambiar, lo cual está relacionado con el grado de reducción de los compuestos y puede ser utilizado para estimar la eficiencia coulombica de un sistema bioelectroquímico. Con este grado de reducción pueden

estimarse los estados termodinámicos de los sistemas bioelectroquímicos, como la energía de Gibbs y el potencial estándar de reacción (Gildemyn et al., 2017), que son cantidades relevantes para la simulación de procesos bioelectroquímicos. Esta información puede ser encontrada en tablas para una numerosa cantidad de sustratos. El estudio de los estados termodinámicos permite conocer las condiciones de la celda en el equilibrio, información que nos indica la espontaneidad de las reacciones y los efectos de concentración de solutos sobre estos.

La cinética de los procesos bioelectroquímicos puede tomar únicamente en cuenta la velocidad de las reacciones electroquímicas en los electrodos, lo cual puede describirse mediante las ecuaciones de cinética electroquímica como la ecuación de Tafel o la ecuación de Butler-Volmer, en las cuales se toma en cuenta la transferencia de electrones extracelular indirecta y se cuantifica las concentraciones de un mediador redox en sus formas reducida y oxidada. Más recientemente, se ha ligado la cinética microbiana de consumo de sustrato (la ecuación de Monod) con el potencial del bioelectrodo, en el cual, la densidad de corriente alcanzada es la media, de forma análoga a la concentración de saturación del sustrato, en lo que Más recientemente, se ha ligado la cinética microbiana de consumo de sustrato (la ecuación de Monod) con el potencial del bioelectrodo, en el cual, la densidad de corriente alcanzada es la media, de forma análoga a la concentración de saturación (Marcus et al., 2007).

Los modelos de sistemas bioelectroquímicos se han presentado como modelos de parámetros agrupados, principalmente para estudiar la dinámica de proceso, o como modelos de parámetros distribuidos, que buscan describir los efectos del régimen de flujo y la geometría del reactor en el desempeño del sistema.

2.6.1 Modelación de celdas de combustible microbianas (CCM)

Uno de los primeros modelos desarrollados para la descripción de sistemas bioelectroquímicos fue propuesto por Zhang y Halme en 1995 para celdas de combustible microbianas (X.-C. Zhang & Halme, 1995). Por medio de ecuaciones

diferenciales ordinarias (*ODEs*), los procesos biológicos, como el consumo de sustrato por los microorganismos y las reacciones redox entre los metabolitos y el mediador (2-hidroxi-1, 4-naftoquinona, en este caso) así como la reacción redox en los electrodos se modelaron usando la ecuación de Monod y reacciones de primer orden, respectivamente. Se emplearon la ecuación de Nernst y la ecuación de la Ley de Faraday para calcular la fuerza electromotriz y la corriente eléctrica, respectivamente. Los parámetros del modelo se estimaron con resultados experimentales usando los métodos de mínimos cuadrados y prueba y error. El modelo resultó útil para predecir la salida de corriente basada en las concentraciones de sustrato y mediador en la entrada. También se obtuvo una correlación entre el sobrepotencial total y la corriente de salida. Este modelo en una dimensión ha servido como un buen punto de partida para el análisis de celdas de combustible microbianas y como base para modelos desarrollados en años siguientes.

Los modelos desarrollados posteriormente tomaron en cuenta distribuciones espaciales y temporales, poblaciones mixtas y distintas geometrías para el estudio de la celda en dinámica de fluidos computacional (*CFD*, computational fluid dynamics). Además, el trabajo de Yang en 2012 demostró que en la biopelícula participan especies capaces de realizar transferencia de electrones extracelular, por lo que la adición de un mediador externo fue desplazada por mediadores endógenos y mecanismos directos de transferencia de electrones (Y. Yang et al., 2012).

2.6.2 Modelación de celdas electrolíticas microbianas (CEM)

Las celdas electrolíticas microbianas son una tecnología prometedora. Sin embargo, hasta la fecha, no se ha alcanzado una adaptación a escala industrial para la producción de biohidrógeno. A pesar de los notorios desarrollos de modelos para describir los sistemas bioelectroquímicos, se ha hecho poco énfasis en las celdas electrolíticas microbianas, principalmente por ser una tecnología de reciente desarrollo y por ser altamente complejas y no lineales. Sin embargo, la construcción de modelos de CEM es necesaria para el diseño de proceso, optimización y desarrollo de estrategias de control.

El primer modelo de una celda electrolítica microbiana fue postulado por Pinto y colaboradores en 2011. Se trata de un modelo dinámico basado en el crecimiento microbiano en la biopelícula que tomó como base el modelo de una celda de combustible microbiana de tres poblaciones microbianas, con una etapa previa de digestión anaerobia para habilitar el escalamiento del reactor MEC para producir biohidrógeno. Pinto consideró también una representación capa por capa de la biopelícula y distribución homogénea de fuentes de carbono en el compartimento anódico (Pinto et al., 2011). Se consideraron tres capas: la capa anódica exterior, que representa una conversión de sustrato (agua residual con compuestos orgánicos de alto peso molecular) a acetato (que denota a todos los ácidos grasos volátiles) en un único paso por bacterias fermentativas con mínima actividad metanogénica. La capa anódica interior es donde ocurre el crecimiento de los microorganismos electrogénicos, que comparten la fuente de acetato. La capa catódica fue designada con una población únicamente hidrogenotrófica metanogénica, que consume el hidrógeno en exceso proveniente del compartimento catódico. La reacción estequiométrica está dada por los balances de masa asociados con su respectivas constantes de retención de biopelícula y por parámetros de modelos de cinética de crecimiento. El balance del mediador se incluyó para describir la transferencia de electrones intracelular. Se consideró un balance de potencias eléctricas para derivar la función no lineal de corriente en una MEC. La simulación en estado estacionario predice una producción máxima de H_2 a un voltaje aplicado de 1.2 V. La simulación predice los resultados experimentales con un R^2 de 65 – 86%. Este modelo ajustó adecuadamente las condiciones evaluadas en laboratorio, mas no considera variaciones espaciales.

Los modelos propuestos subsecuentemente han involucrado distintos modos de operación: continua, por lotes o semilotes; consorcios microbianos simplificados en la biopelícula que incluye a los electroactivos y a los no electroactivos; arreglo en placas o cilíndrico, con y sin separación por membrana de intercambio iónico, etcétera. Los modelos desarrollados con el objetivo de estudiar la producción de

hidrógeno se pueden clasificar de la siguiente manera, y se comparan en la **Tabla 2.1.** (Mohd Asrul et al., 2021).

Tabla 2.1. Comparación de los modelos matemáticos de la CEM (Mohd Asrul et al. 2021).

Modelo de la CEM	Simplificado	Dependiente del tiempo	Espacio-tiempo de producción
Factor de estudio	Cinética de reacciones químicas	Dinámica de biopelícula	Geométrico y eléctrico
Grosor de biopelícula	Uniforme	No uniforme	Uniforme
Distribución microbiana y de sustrato	Homogéneo	No homogéneo	No homogéneo
Mezcla ideal del líquido con la biopelícula	Sí	No	No
Crecimiento de la biomasa en el líquido	No	Sí	No
Flujo ideal del líquido	Sí	Sí	No
Sistema matemático	ODE	PDE+ODE	PDE
Presentación de resultados	Curvas dinámicas	Curvas de distribución	2D-3D

Balances de masa	Reacciones estequiométricas en la biopelícula	Reacción global y local	Reactor de flujo hidrodinámico
Modelo de transferencia de electrones	Mediador intracelular	Extracelular	Directo-Conductivo Extracelular
Modelo cinético	Crecimiento microbiano	Crecimiento microbiano	Reacción al biopelícula y electrodo
Modelo adicional	Balance bioelectroquímico	Modelo de difusión de concentración.	Modelo de flujo, transporte de masa, continuidad eléctrica

En los modelos de biopelícula simplificada se lleva a cabo un microanálisis relacionado con cinéticas de reacción y perfiles de concentración (microbiano y de fuentes de carbono), obteniendo como salida la densidad de corriente alcanzada y producción de hidrógeno.

En los modelos dependientes del tiempo se presenta un análisis dinámico de parámetros de biopelícula, como distribución de concentración de sustrato y de los microorganismos en el bioánodo.

Los modelos basados en el tiempo de residencia del sustrato se enfocan en parámetros geométricos, operacionales y eléctricos como la distribución de la densidad de corriente y el potencial de electrodo para describir el diseño del reactor y considerar la naturaleza del flujo del medio.

El primer modelo distribuido en una dimensión espacial para CEM fue propuesto por Karimi en 2015, que es un modelo generalizado para CCM y CEM en 1D que asume la presencia de microorganismos electroactivos en la biopelícula y metanogénicos en el medio líquido. Evalúa la descomposición de sustrato complejo para la producción de hidrógeno, variación en la distribución de los microorganismos y formación de metano a diferentes voltajes aplicados (Karimi-Alavijeh et al., 2015). Posteriormente, Flores-Estrella propone en 2019 un modelo multiescala que incluye balances de masa globales de diferentes especies químicas en el sistema (sustrato, biomasa y biogás) considerando que la biomasa, tanto electroactiva como inactiva, están únicamente presentes adheridas a la biopelícula y considera la formación de hidrógeno y metano y se describieron las distribuciones espaciales de potencial y concentración de sustrato sobre la biopelícula (Flores-Estrella et al., 2019).

La simulación de los procesos en una biopelícula son normalmente representados por ecuaciones diferenciales ordinarias de forma que el espesor de la biopelícula no es una variable de estado, y el cambio dinámico en el espesor puede expresarse como una ecuación algebraica de adhesión y crecimiento, pero su aplicación para simular sistemas a mayores escalas resulta menos conveniente pues ignora los efectos hidrodinámicos, por lo que el uso de ecuaciones diferenciales parciales es importante en el desarrollo de modelos para biopelículas que describan con mayor exactitud su dinámica (Flores-Estrella et al., 2022).

Estos modelos han descrito en distintos niveles de exactitud los fenómenos de consumo de sustrato, corriente generada e hidrógeno producido. Los modelos dinámicos y de espacio-tiempo de producción desarrollados en diferentes geometrías, además, describen las distribuciones de biomasa y sustrato en las distintas regiones de la celda, y las distribuciones de corriente y potencial en los bioelectrodos y se utilizan herramientas de Análisis de elemento finito o de volumen finito en esquemas de dinámica de fluidos computacional (*CFD*).

2.7 ESTUDIOS DE CFD APLICADOS A SBE

Más allá del estudio de los materiales de electrodos que resulten de utilidad para llevar a cabo las reacciones electroquímicas, el estudio del comportamiento electroquímico de los sistemas bioelectroquímicos se ve complicado por la naturaleza biótica del bioánodo, que funge como el catalizador responsable de la oxidación de los sustratos orgánicos. Además, la biomasa en la biopelícula se ve afectada por el patrón de flujo hidráulico en todas las direcciones del reactor electroquímico, en el cual se manifiesta una distribución de sustrato no uniforme y controla la eficiencia del transporte de masa, intuitivamente, la concentración es mayor en la alimentación que en la salida, así, las tasas metabólicas de los microorganismos electroactivos y, por lo tanto, la densidad de corriente alcanzada sigue el mismo comportamiento, es mayor cerca de la alimentación de sustrato fresco (Escapa et al., 2015).

Las primeras aplicaciones de CFD a celdas electrolíticas microbianas fueron realizadas para estudiar las distribuciones de potencial y corriente secundarias, utilizando la cinética de Nernst-Monod en la estructura del modelo. Con el fin de encontrar una configuración de celda óptima, este trabajo concluye que la arquitectura del bioánodo está fuertemente influenciada por la conductividad del medio electrolítico denominado anolito, y está limitado por las bajas conductividades encontradas en aguas residuales, por lo que se proponen estrategias para elevar su conductividad (Lacroix et al., 2014).

La hidrodinámica del fluido tiene, también, una fuerte influencia en el desempeño de la celda, como fue demostrado por Reyes-Vidal en un estudio posterior, mediante COMSOL, que evaluó dos geometrías de celda diferentes variando la velocidad de alimentación del líquido. El estudio de transporte de masa y de distribución de corriente secundaria en el que también se empleó la cinética de Nernst-Monod. Concluyó que tanto la distribución de sustrato como de corriente está fuertemente ligada a la velocidad de flujo, encontrando mayor densidad de corriente a mayor número de Reynolds en los arreglos estudiados (Reyes-Vidal et al., 2018).

En un intento de probar reactores con diseño más factible para escalamiento, se estudió un reactor cilíndrico con electrodos porosos con un modelo en dos dimensiones y utilizando el software FlexPDE para su solución. De manera similar se encontró un incremento, de la densidad de corriente con la velocidad del flujo y por ello se recomienda un flujo continuo en paralelo a la superficie de los electrodos (Hernández-García, Cercado, Rivero, et al., 2020). Posteriormente, los mismos autores realizaron un estudio del reactor cilíndrico de tubos concéntricos con recirculación, en 3D y evocando mecanismos de transferencia de electrones extracelular a través de mediadores redox, lo cual se modeló mediante la ecuación de Monod multiplicativa para un reactor de flujo continuo con electrodos porosos, incluyendo el modelo de Navier-Stokes para describir el transporte de masa convectivo y ecuaciones de continuidad de corriente en la interfaz de COMSOL, con lo cual se encontró una distribución no uniforme de sustrato, con zonas de mayor concentración y zonas prácticamente sin sustrato, lo que restringe el metabolismo de microorganismos electroactivos y por lo tanto, la generación de corriente. Asimismo, se encontró una mayor densidad de corriente en regiones con menor separación entre el bioánodo y el cátodo (Hernández-García et al., 2020).

Como se expuso en la sección 2.4., los sistemas configurados modularmente se proponen como estrategia de escalamiento para sistemas bioelectroquímicos. Estos pueden constituirse en arreglos con más de un par ánodo-cátodo colocados en serie o en paralelo, como los candidatos potencialmente escalables (Rader & Logan, 2010) lo cual se ha estudiado en pequeña escala por un modelo en 3D para celda electrolítica microbiana con transferencia de electrones extracelular directa (Nernst-Monod), con poblaciones electroactivas y no electroactivas, en una celda cilíndrica individual y 3 vinculadas en serie. Se cuantificó la corriente generada y la remoción de sustrato, en operación semi-lote y continuo. Se encontró un comportamiento predicho de mayor densidad de corriente en áreas más cercanas a la alimentación, una disminución a lo largo de la extensión hacia el puerto de salida y una mejora largo de la extensión hacia el puerto de salida y una mejora en la remoción de

contaminante orgánico (Casula et al., 2021a). No se evaluó la producción bioelectroquímica del gas hidrógeno ni de metano, aunque estos pueden estimarse por relaciones estequiométricas.

A pesar de que los estudios en CFD han permitido obtener datos del funcionamiento de sistemas bioelectroquímicos de manera precisa empleando modelos mecanísticos, el desempeño del sistema está fuertemente ligado a los diferentes arreglos geométricos y operacionales, así como a los materiales de los componentes tanto de la celda como del sustrato de forma que variaciones en las variables de diseño pueden alterar significativamente tanto el rendimiento del reactor como la eficiencia de la celda, por lo que análisis más profundos deben efectuarse para extender estos modelos a diferentes arquitecturas y condiciones de operación, tomando en cuenta diferentes fuentes de incertidumbre.

Los modelos de CEM también pueden aplicarse con fines de optimización y tiene como ventaja ser más rápidos que la optimización empleando experimentos en escala laboratorio o piloto y son menos costosos. Para su aplicación exitosa, se deben seguir metodologías de modelación claras, estimaciones y validación, puesto que errores del modelo e hipótesis incorrectas arrojan predicciones lejanas a la realidad (Pinto et al., 2011).

2.8 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD Y OPTIMIZACIÓN

En la actualidad, la mayor parte de los esfuerzos de investigación en el área de la optimización de sistemas bioelectroquímicos están enfocados al uso de algoritmos sin un modelo mecanístico de estos sistemas, y con predominante énfasis en CCM. Los modelos anteriormente descritos permiten el desarrollo estrategias avanzadas de control de proceso y optimización.

2.8.1 Análisis de sensibilidad en modelos de SBE

La selección de variables de diseño empleadas en métodos computacionales influye sobre el desempeño de los sistemas bioelectroquímicos. El análisis de sensibilidad de un modelo matemático es un procedimiento que se centra en cuantificar la

relación que existe entre las entradas y salidas dentro de una estructura matemática o un sistema de ecuaciones, el cual estudia las relaciones entre las variables (García-Moreno et al., 2016) revelando los factores de mayor impacto en las variables de salida. Existen dos principales tipos de análisis de sensibilidad empleados en modelos, descritos a continuación.

El análisis de sensibilidad local calcula las derivadas parciales de las funciones de salida con respecto a las variables de entrada. Los parámetros de entrada son alterados dentro de un intervalo pequeño de variación fraccional alrededor de un valor nominal y se aplica el principio de análisis de un factor a la vez. La principal limitante del análisis local es que las derivadas parciales proporcionan información solo del punto base donde son calculadas y no se explora todo el espacio de las entradas, además que en modelos discontinuos no se pueden calcular derivadas parciales (López-Cruz et al., 2012). Un análisis global, en cambio, asigna la incertidumbre de la variable de salida a la incertidumbre de las entradas, mediante un enfoque de muestreo de funciones de densidad de probabilidad (PDF, por sus siglas en inglés) asociadas a las variables de entrada. Así, las entradas se varían simultáneamente y las sensibilidades se calculan sobre el intervalo de variación completo de los factores de entrada.

EL método de Sobol es un método basado en la varianza empleado para evaluar las contribuciones relativas de cada variable de entrada sobre una variable de salida. Este método obtiene índices de primer orden, donde se excluyen interacciones entre variables de entrada y índices totales, que consideran las interacciones entre las entradas.

En sistemas bioelectroquímicos, se han realizado análisis de sensibilidad global a modelos de CCM (Ashraf & Abu-Reesh, 2024; Yin et al., 2019) donde se encuentra que la densidad de corriente está altamente influenciada por el crecimiento microbiano y la tasa de consumo de sustrato, y en CEM (Dudley et al., 2019) se encuentran las mismas conclusiones. Se debe destacar que los trabajos

mencionados analizaron el efecto de distintas variables de diseño para estimar su influencia sobre la densidad de corriente en el ánodo, que es considerada variable de control, mas no para maximización o minimización de alguna salida de interés.

2.8.2 Optimización de SBE basada en modelos

Los modelos matemáticos desarrollados pueden aplicarse con fines de optimización y tienen como ventaja ser más rápidos que la optimización empleando experimentos en escala laboratorio o piloto y son menos costosos. Para su aplicación exitosa, se deben seguir metodologías de modelación claras, estimaciones y validación, puesto que errores del modelo e hipótesis incorrectas arrojan predicciones lejanas a la realidad (Pinto et al., 2011).

En el caso de celdas microbianas, las principales variables de optimización son la temperatura, el pH, el flujo y la concentración de sustrato, el tiempo de residencia y la carga externa aplicada (potencial aplicado en celdas de electrólisis microbianas y resistencia externa en celdas de combustible microbianas).

Habitualmente se mide el desempeño de los sistemas bioelectroquímicos bajo dos criterios: la eficiencia energética en términos de energía producida vs ingresada (el voltaje alcanzado en celdas de combustible microbianas y el hidrógeno producido en celdas electrolíticas microbianas), y la eficiencia de remoción de contaminante orgánico. La experiencia de trabajos realizados en escala laboratorio para sistemas bioelectroquímicos y estudios de optimización matemática ha llegado a una conclusión similar: la eficiencia energética y la eficiencia de remoción resultan contrarias (Abu-Reesh, 2020; K. Yang et al., 2017). Es importante recalcar que, en el tratamiento de aguas residuales, las condiciones de operación pueden cambiar diariamente (Tchobangolous et al., 2003), por lo que cambia la resistencia interna de las celdas y, por lo tanto, cambia energía eléctrica externa aplicada con ella.

Se han realizado diversos trabajos que buscan optimizar condiciones de operación de CEM para incrementar su eficiencia. Entre los primeros esfuerzos experimentales de optimizar el funcionamiento de CEM, se realizaron estudios en la geometría,

tamaño y arreglo espacial de los electrodos, encontrando mejor desempeño en electrodos porosos y arreglos multielectrodos (Gil-Carrera et al., 2011). Adicionalmente se han investigado condiciones como el voltaje aplicado (Tartakovsky et al., 2011), la temperatura de operación (Ahn et al., 2017), el tipo de flujo en operación por lotes o en continuo (Gil-Carrera, Escapa, Carracedo, et al., 2013), el potencial de electrodo (Al-Shara et al., 2020) y el tiempo de retención hidráulica (Leicester et al., 2020).

Existen muy pocos trabajos de optimización basada en modelos para celdas microbianas, la mayoría de estos enfocada en celdas de combustible microbianas. En 2013, He y colaboradores emplearon el modelo de Zeng de 2010 para optimizar una celda de doble cámara bajo incertidumbre (Y. J. He & Ma, 2013; Y. Zeng et al., 2010). En trabajos de modelación posteriores se ha encontrado que la densidad de potencia máxima en una CCM no puede alcanzarse sin sacrificar la eficiencia de remoción de materia orgánica (K. Yang et al., 2017).

En celdas de electrólisis microbianas se ha empleado el modelo dinámico multipoblacional en parámetros agrupados para optimizar la eficiencia energética por hidrógeno generado, ajustado a una eficiencia de remoción de materia orgánica (Pinto et al., 2012). Este trabajo encontró una solución analítica para encontrar mayores productividades en función a la resistencia interna de la celda. La mayor productividad se alcanzó en una resistencia interna de 20 Ω cuando la biopelícula está conformada casi exclusivamente por organismos electrogénicos. No se han realizado estudios de optimización basado en modelos de parámetros distribuidos, es decir, que consideren las dimensiones espaciales en alguna geometría para CEM.

Dada la naturaleza multidisciplinaria de los sistemas bioelectroquímicos, el estudio de modelos matemáticos empleando herramientas computacionales presentan evidentes ventajas sobre estudios experimentales. Un enfoque multifísico que tome en cuenta electroquímica, bioquímica, fenómenos de transporte y dinámica de fluidos en dimensiones espacio-tiempo se plantea como una alternativa de trabajo robusta.

Las interacciones de estos distintos fenómenos pueden cuantificarse para evaluar los efectos simultáneos de distintas variables de diseño en un análisis de sensibilidad, por lo que la modelación resulta primordial en el diseño óptimo y el escalamiento de sistemas bioelectroquímicos como lo son las celdas electrolíticas microbianas.

2.9. JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda y carencia de energéticos es uno de los mayores retos que enfrenta la civilización para el sostenimiento de las actividades económicas y el estilo de vida. En el siglo XXI se ha buscado sustituir los combustibles fósiles, cuya combustión ha provocado el calentamiento del planeta a niveles peligrosos, por combustibles más limpios. Una de las alternativas más prometedoras es el hidrógeno, que destaca como combustible alternativo dada su superior capacidad energética respecto a los hidrocarburos y al hecho que su combustión solo produce agua.

Los sistemas bioelectroquímicos, donde los microorganismos metabolizan sustratos con intercambio de electrones al exterior de la célula, ofrecen alternativas energéticas innovadoras. Sin embargo, hasta la actualidad, no se ha alcanzado a comprender el comportamiento mecanístico de estos sistemas. Debido a lo anterior, la presente investigación se centrará en el desarrollo de un modelo matemático que describa los efectos de su operación y diseño en una celda electrolítica microbiana, que ha sido ampliamente investigada para la producción de hidrógeno. Como se vio anteriormente, es necesario maximizar la recuperación de energía eléctrica invertida para propiciar las reacciones electroquímicas por los microorganismos en términos de hidrógeno generado.

2.10. HIPÓTESIS

El desarrollo de un modelo de optimización para el diseño de celdas electrolíticas microbianas será útil para maximizar la eficiencia de recuperación de energía eléctrica impuesta como función objetivo.

2.11. OBJETIVO

Formular y resolver un modelo de diseño óptimo de celda electrolítica microbiana que ponga a prueba variables de diseño como el tiempo de retención hidráulica o el voltaje aplicado para la maximización de la energía recuperable por el hidrógeno respecto a la energía eléctrica invertida.

2.11.1. Objetivos específicos

- Proponer una estrategia de diseño óptimo basada en modelos matemáticos que permita encontrar un diseño óptimo de celda.
- Identificar los procesos gobernantes para determinar las ecuaciones de conservación y constitutivas que rigen la operación del proceso.
- Analizar cuantitativamente las variables de diseño para elucidar su influencia en el desempeño de la celda en criterios de producción de gas hidrógeno y recuperación energética a través de análisis de sensibilidad.
- Desarrollar un problema de optimización que tenga como objetivo maximizar la eficiencia de recuperación energética en términos de hidrógeno generado por voltaje aplicado, vinculándolo con el modelo de proceso.
- Determinar las condiciones de operación y de diseño óptimas del proceso según la función objetivo planteada.

3 METODOLOGÍA. MODELACIÓN SISTEMÁTICA PARA DISEÑO ÓPTIMO

Tras la revisión literaria de los trabajos de modelación matemática de sistemas bioelectroquímicos, diferentes enfoques han sido estudiados para celdas electrolíticas microbianas, principalmente de caracterización de la biopelícula con fines de control de proceso en modelos de parámetros agrupados y en modelos en 1 dimensión espacial.

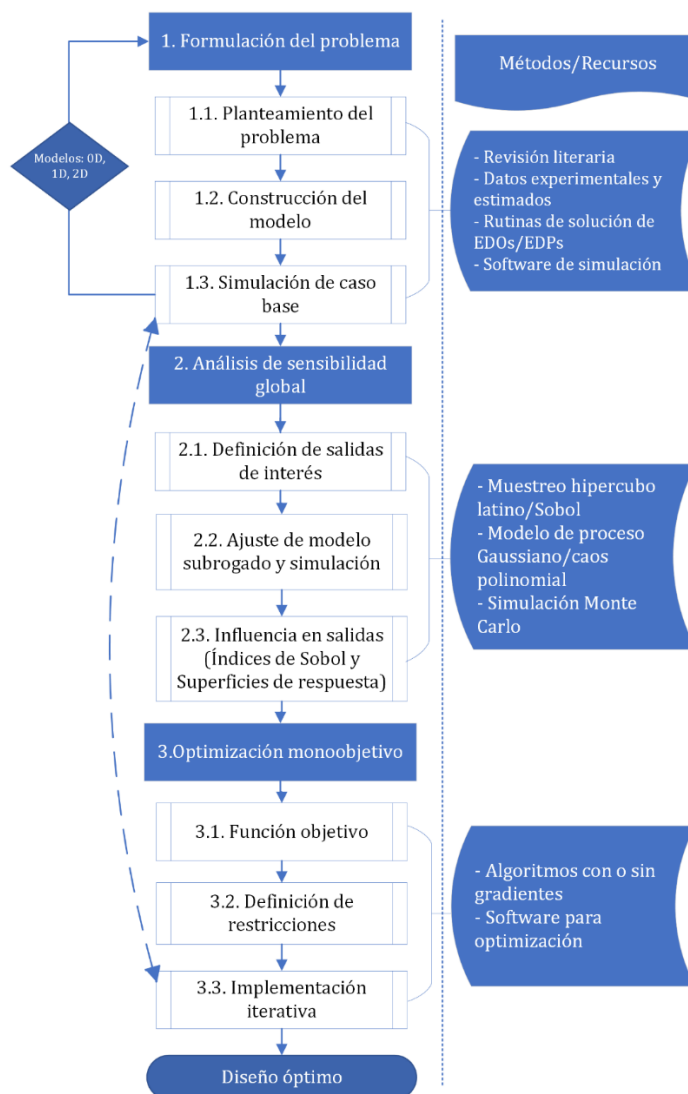


Figura 3.1. Metodología de modelación para diseño óptimo de CEM. Los cuadros azules representan las etapas, los blancos representan las tareas o subetapas y los cuadros lados curvos son métodos y herramientas.

En este trabajo se propone un marco de modelación para el diseño óptimo de celdas electrolíticas microbianas en 3 etapas (**Figura 3.1**), divididas en subtareas específicas a los métodos y herramientas utilizadas. En la primera etapa se define el problema, la formulación del modelo y su solución. En la segunda, se desarrollan tareas para un análisis de sensibilidad global tamizando las variables de diseño (entradas) y se provee información de la influencia de estas sobre las variables de salida de interés de manera cuantitativa empleando modelos subrogados. En la tercera etapa se presenta una visión general de un problema de optimización que busca encontrar máximos/mínimos de funciones objetivo con el propósito de encontrar una configuración de celda óptima.

3.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Para conducir el primer paso en la metodología, se realiza una intensiva revisión literaria sobre modelación y simulación de CEM, y se llevan a cabo comparaciones entre datos de operación real y simulados con el propósito de determinar la factibilidad de estos estudios computacionales, como guía en la construcción de un modelo y para la recopilación de parámetros.

En la literatura, modelos de SBE han sido simulados en diferentes plataformas digitales como Java, Python o MATLAB, dependiendo de su complejidad. Modelos en CFD son resueltos en software de análisis de elemento finito o de análisis de volumen finito. Las tareas en esta primera etapa comprenden el planteamiento general del problema, en donde se realiza una identificación de componentes del sistema y de los fenómenos fisicoquímicos y microbiológicos de la celda, así como las suposiciones necesarias. La construcción del modelo relaciona las ecuaciones de conservación y constitutivas con sus condiciones frontera y condiciones iniciales. La recolección y estimación de los parámetros necesarios para la solución del problema forman parte de esta etapa. Finalmente, la simulación de proceso en un caso base se lleva a cabo, considerando las diferentes herramientas computacionales y opciones de discretización disponibles. La construcción del dominio de integración, mallado y la solución del modelo son las subtareas requeridas.

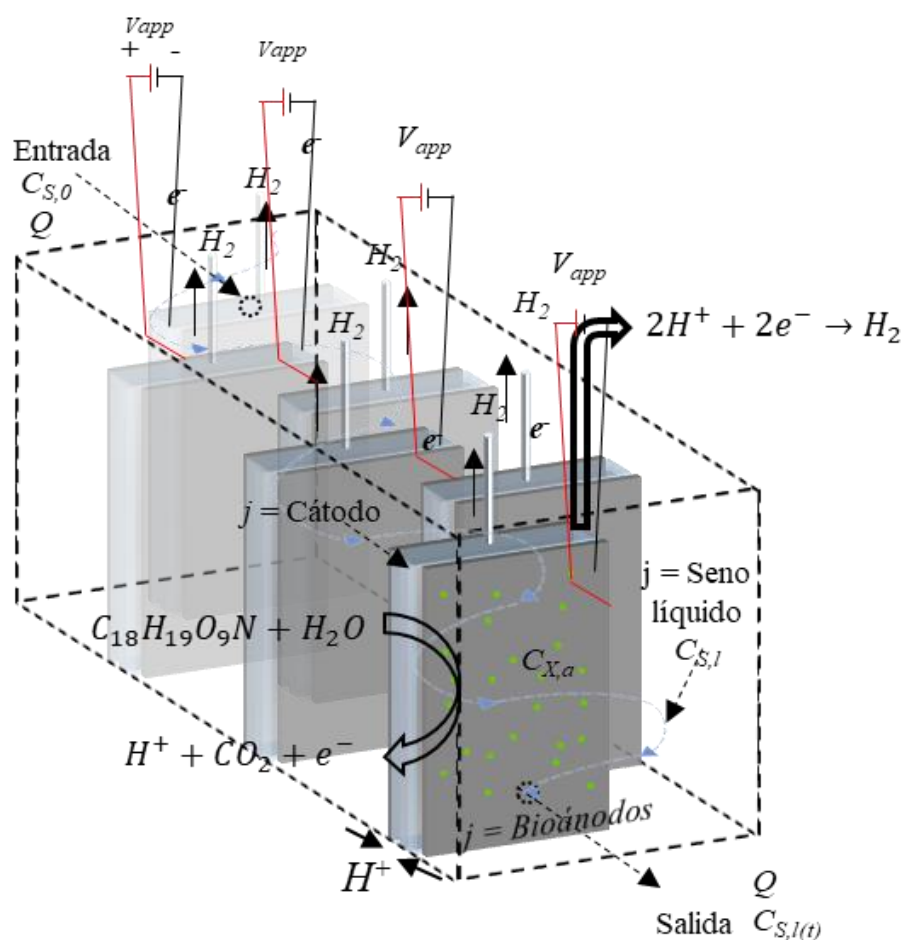
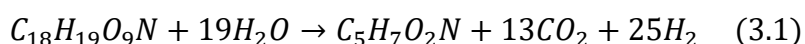


Figura 3.2. Descripción esquemática del sistema modelado, ilustrando los dominios de integración (bioánodos, cátodos y líquido), con entradas de líquido Q a $C_{S,0}$, V_{app} , reacciones y salida de H_2 y líquido a $C_{S,l}$.

Se seleccionó un sistema probado en escala semipiloto de celdas electrolíticas microbianas con arreglo modular en operación usando agua residual municipal real como materia prima. El reactor consiste en un tanque de 120 L y dimensiones de 100×36×33 cm conformado por seis módulos de celdas electrolíticas microbianas, donde cada módulo está construido en un marco de polivinilo de 30×20×4.8 cm y 0.9 cm de espesor que finge como aislante eléctrico, están colocados en caras opuestas de las paredes del tanque, de forma que se induce un flujo en serpentín (**Figura 3.2**). El reactor opera en modo continuo que alcanza un estado estacionario después de un periodo de aclimatación, en el que la biomasa crece formando una biopelícula sobre las superficies externas de los ánodos. En este periodo, se asume que la

siguiente reacción de oxidación de sustrato orgánico genérico presente en agua residual toma lugar (3.1), formando biomasa y CO₂ como productos según la convención e Blanch y Clark para representar biorreacciones en ecuaciones químicas (Blanch & Clark, 1995) y se toma en cuenta estequiometría de procesos anaerobios (Ekama, 2009).



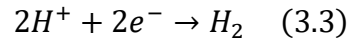
El sustrato orgánico en agua residual ha sido ampliamente estudiado y es una representación tipo fórmula empírica mínima, que se describe en la reacción de la ecuación (3.1) y engloba todas las biomoléculas que pueden estar disueltas, y lo cual también representa la DQO total (Carstensen, 1996). Se asume que solo la biomasa presente en la biopelícula es metabólicamente activa, mientras que la biomasa suspendida en el medio líquido es no electroactiva y tienen la fórmula empírica del primer compuesto en los productos, esta es una representación común de la biomasa en procesos de tratamiento biológico de aguas residuales (Henze & Harremoës, 1997). Los procesos ocurren en condiciones estrictamente anaerobias, para evitar la reducción de los protones y la inhibición de los microorganismos anaerobios presentes en la biopelícula. Aunque se toman en cuenta poblaciones de microorganismos electroactivos y no electroactivos, ambas están representadas por la misma molécula genérica y su actividad está dictada por la región que ocupan en el reactor. El cátodo se conserva en condiciones abióticas y está separado del bioánodo mediante una membrana no selectiva de polietileno de alto peso molecular, en el ensamble del cartucho de polivinilo. En este cartucho se arreglan los dos electrodos, un par de cátodos formado por una mala de lana de acero inoxidable de grado 1 en la parte central del cartucho. Los dos bioánodos son de tela de grafito y están rodeados por un cable de acero inoxidable para hacer el contacto con el cátodo. Ambos están colocados en los extremos externos laterales del cartucho, de forma que la cara externa del ánodo está expuesta al flujo de agua residual, mientras que la otra cara interior está delimitada por la membrana no selectiva, de cara al catolito. El catolito consiste de una solución de buffer de fosfatos a 37 mM para

mantener un pH neutro. La resistencia interna de cada celda fue menor a 3.4 Ω . Cada módulo está conectado a una fuente de poder y recibe un voltaje externo de 1.1 V en las terminales de los bioánodos a través de un circuito con una resistencia de 0.1 Ω (Heidrich et al., 2013).

En la biopelícula desarrollada sobre la superficie del ánodo se lleva a cabo la oxidación del sustrato por los microorganismos electroactivos, lo cual se representa en la ecuación (3.2).



Esta reacción presenta un $\Delta G^\circ_r = -32$ kJ/e-eq del cual se puede obtener un valor de potencial estándar de oxidación de 0.33 V (Cucu et al., 2013). Los protones generados durante el proceso de oxidación son transferidos hacia el compartimento catódico a través de la membrana de polietileno, y los electrones se conducen a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde los protones son reducidos para producir el hidrógeno molecular, con un potencial en equilibrio a pH neutro de -0.41 V, lo cual se describe mediante la semirreacción (3.3):



3.1.1 Planteamiento del problema

Dado el sistema descrito en la sección 3.1. se plantea el problema de diseño óptimo con la meta de maximizar la eficiencia de recuperación de energía eléctrica. Del reactor de CEM expuesto se determinan 3 volúmenes de integración: el líquido del anolito, los bioánodos y la cámara catódica en un modelo multidimensional. Se parte de las 8 especies químicas presentes en las ecuaciones (1), (2) y (3), donde el agua se encuentra en exceso como solvente y se excluye de las ecuaciones de balance de masa; los iones bicarbonato y amonio se omiten dado sus bajos pesos moleculares y coeficientes estequiométricos.

El modelo de proceso toma las siguientes suposiciones:

1. El reactor opera en modo continuo y alcanza el estadio estacionario después de un periodo de inicialización; el agua fluye en régimen laminar con un tiempo de retención hidráulica de 1 día.
2. La biopelícula se desarrolla exclusivamente en las superficies externas de los ánodos por adhesión celular al material de carbón poroso, con porosidad y permeabilidad conocidas. Las células se desprenden de la biopelícula a una tasa constante.
3. El sustrato está suministrado en un valor pico de concentración de DQO de 5,000 $\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3}$ con una cantidad de biomasa suspendida muy pequeña. Conociendo la fórmula empírica de la molécula de DQO modelo, la concentración inicial es de 13 mol m^{-3} .
4. La oxidación del sustrato ocurre en una sola etapa en la biopelícula electroactiva, este aporta 70 electrones al bioánodo por cada mol de sustrato consumido.
5. La membrana es no selectiva y permeable únicamente a protones, que atraviesan un espesor de membrana δ_M . Los gradientes de pH entre el anolito y el catolito son mínimos.
6. A cada módulo de celda electrolítica microbiana se aplica un voltaje externo de 1.1 V en las terminales superiores del electrodo, en los bioánodos. Este voltaje estimula la oxidación de sustrato en el bioánodo, así como la reducción de los protones en el cátodo. El gas hidrógeno producido en la superficie del cátodo abandona el interior del reactor por pequeños ductos ubicados en la parte superior de los cartuchos.

La información enlistada está respaldada por el trabajo de Heidrich de 2013 y tiene utilidad en el dimensionamiento del sistema, identificación de condiciones frontera e iniciales y condiciones de operación del dispositivo. Gran parte de los datos operacionales fueron obtenidos directamente este trabajo experimental, sin embargo, las propiedades de las especies presentes y de los materiales fueron obtenidas de bases de datos de ingeniería y de literatura de ingeniería ambiental para tratamiento de aguas (ver Tabla 3.2).

3.1.2 Construcción del modelo

Tras la identificación de los fenómenos dominantes en el sistema, los volúmenes de balance y las especies químicas involucradas, se puede construir un sistema de ecuaciones de conservación y ecuaciones constitutivas basado en análisis de fenómenos de transporte y principios de conservación. También se incorporan correlaciones empíricas para relacionar algunas variables.

El agua fluye en régimen laminar a través del reactor y el flujo de entrada puede determinarse en función de la condición de tiempo de retención hidráulica de 24 h, por lo que podemos establecer una condición frontera de alimentación de entrada. Una vez que el tanque está completamente inundado, las condiciones de flujo en estado estacionario. El sistema propuesto tiene elementos porosos en los componentes sólidos como, es decir, electrodos donde el flujo se encuentra con permeabilidad y porosidad en estos dominios. Podemos introducir la ecuación de Navier-Stokes para medios porosos y fluidos incompresibles (Casula et al., 2021a) en la ecuación (3.4), donde $\mathbf{u}$ es el vector de velocidad con componentes u_x y u_y (en m s^{-1}), P es la presión (Pa), ρ es la densidad del fluido (kg m^{-3}), ν es la viscosidad cinemática ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) y ε_j es el parámetro de porosidad.

$$\frac{1}{\varepsilon_j} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = 0 = -\frac{1}{\varepsilon_j} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\nu}{\varepsilon_j} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Las variables dependientes de la ecuación (3.4) son los componentes de velocidad u_x y u_y (en m s^{-1}) la presión del fluido P (en Pa). La velocidad inicial ($\mathbf{u}_{t=0}$) del fluido es cero. Se involucra la porosidad como factor (ε_j), para el agua el valor es 1 y para el bioánodo es de 0.97 y cero para el resto de los componentes del reactor. Las condiciones de frontera para las ecuaciones en (3.4) son de pared no deslizante con los cartuchos y los límites del tanque, donde la velocidad es 0.

$$\mathbf{u}(0, y) = 0$$

$$u(W, y) = 0$$

$$u(x, 0) = 0$$

$$u(x, L) = 0$$

En la entrada de fluido en el punto $(\frac{2}{11}W, 0)$, se tiene una velocidad inicial:

$$u\left(0, \frac{2}{11}W\right) = u_0$$

El fluido abandona el reactor por un puerto de salida de líquido a una presión 0:

$$P\left(L, \frac{9}{11}W\right) = 0$$

El transporte de masa establece la conservación de materia en el sistema mediado por difusión y convección. El término de acumulación está dado por el cambio de concentración de sustrato a través del volumen del reactor, sustrayendo el término de consumo por el metabolismo microbiano ($r_{i,j}$). Este consumo es llevado a cabo por bacterias electrogénicas, que al oxidar el sustrato transfieren electrones a la superficie del ánodo, lo cual está asociado con la conducción eléctrica. Los coeficientes estequiométricos de las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) se toman en cuenta. La ecuación (3.5) describe la conservación del sustrato en el reactor:

$$\frac{\partial C_{S,l}}{\partial t} = 0 = D_s \left(\frac{\partial^2 C_{S,l}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{S,l}}{\partial y^2} \right) - \mathbf{u} \left(\frac{\partial C_{S,l}}{\partial x} + \frac{\partial C_{S,l}}{\partial y} \right) + r_{S,l} \quad (3.5)$$

Donde $C_{S,l}$ es la concentración de sustrato en el dominio líquido en mol m^{-3} , D_s es el coeficiente de difusión del sustrato en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $\mathbf{u}$ es el vector de velocidad de la contribución de convección con unidades de m s^{-1} y $r_{S,l}$ es la velocidad de reacción, en este caso, consumo, de sustrato en el dominio del líquido en $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

La biomasa presente en el anolito inicialmente se forma por la presencia de un número muy pequeño de células que consumen sustrato, y buscan adherirse en una película. La biomasa suspendida se origina del decaimiento celular dado. La

ecuación (3.6) describe el proceso de transporte de biomasa, con su generación y consumo (muerte celular):

$$\frac{\partial C_{X,l}}{\partial t} = 0 = D_X \left(\frac{\partial^2 C_{X,l}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{X,l}}{\partial y^2} \right) - u \left(\frac{\partial C_{X,l}}{\partial x} + \frac{\partial C_{X,l}}{\partial y} \right) + r_{X,l} \quad (3.6)$$

Donde $C_{X,l}$ es la concentración de biomasa en el líquido en unidades de mol m^{-3} , D_X es el coeficiente de difusión de la biomasa en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, y $r_{X,l}$ es la tasa de cambio de aparición o decaimiento de biomasa, en $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

El balance de protones en el anolito considera que se distribuyen libremente por el anolito y dictan el pH del medio líquido. Son generados también por la oxidación del sustrato (3.2):

$$\frac{\partial C_{H,l}}{\partial t} = 0 = D_H \left(\frac{\partial^2 C_{H,l}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{H,l}}{\partial y^2} \right) - u \left(\frac{\partial C_{H,l}}{\partial x} + \frac{\partial C_{H,l}}{\partial y} \right) + r_{H,l} \quad (3.7)$$

La concentración de protones en el dominio líquido es $C_{H,l}$, D_H es el coeficiente de difusión de los protones y r_H es la tasa de formación de protones en el líquido.

El agua, que es el disolvente donde se difunden el resto de los componentes es omitida del balance de masa porque está en exceso. Enseguida se describen las condiciones de frontera para las ecuaciones de conservación en (3.5), (3.6) y (3.7), donde se conoce la concentración en la entrada del reactor como $C_{i,0}$.

La condición frontera en el puerto de alimentación en $t > 0$:

$$C_{i,l}^{in} \left(0, \frac{2}{11}W \right) = C_{i,0}$$

Las condiciones frontera en las paredes son sin flujo de masa cuando $t > 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{i,l}}{\partial x}(0, y) &= 0 & \frac{\partial C_{i,l}}{\partial y}(x, 0) &= 0 \\ \frac{\partial C_{i,l}}{\partial x}(L, y) &= 0 & \frac{\partial C_{i,l}}{\partial y}(x, W) &= 0 \end{aligned}$$

En el puerto de salida en el punto $(L, \frac{9}{11}w, \frac{1}{3}H)$:

$$\frac{\partial C_{i,l}}{\partial x} \left(L, \frac{9}{11}w \right) = 0$$

Y las velocidades de reacción en el medio líquido r_i

$$r_{S,l} = -r_1 \quad (3.8)$$

$$r_{X,l} = r_1 \quad (3.9)$$

$$r_{H,l} = 50r_1 \quad (3.10)$$

En el bioánodo, se consideran los mismos componentes, ahora su difusión del medio líquido a la biopelícula, en los puntos $x = ((5n-1)\pm 1)(L/33)$, donde n es el número de celda (1-6), sin contribución de convección en el transporte de masa. No se considera el transporte de masa por convección pues la biopelícula puede ser considerada como un medio sólido poroso de espesor muy delgado δ_{an} . Para el agua residual con sustrato S , la biomasa X , los protones H y el CO_2 se plantea:

$$\frac{\varepsilon_{an}}{2} \frac{\partial C_{S,an}}{\partial t} = 0 = D_S \left(\frac{\partial^2 C_{S,an}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{S,an}}{\partial y^2} \right) + r_{S,an} \quad (3.11)$$

En la ecuación (3.11) a (3.13) ε_{an} es la porosidad del material del bioánodo adimensional. En este dominio de integración, la transferencia de masa por convección se

La biomasa se adhiere a la superficie del ánodo y puede ocupar los espacios porosos del material del ánodo sin lograr atravesar la barrera de la membrana. Por otra parte, los protones se forman por la oxidación del sustrato y son capaces de permear la membrana. Su formación y transporte en el bioánodo se expresan en (3.12) para la biomasa y en (3.13) para los protones:

$$\frac{\varepsilon_{an}}{2} \frac{\partial C_{X,an}}{\partial t} = 0 = D_X \left(\frac{\partial^2 C_{X,an}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{X,an}}{\partial y^2} \right) + r_{X,an} \quad (3.12)$$

$$\frac{\varepsilon_{an}}{2} \frac{\partial C_{H,an}}{\partial t} = 0 = D_H \left(\frac{\partial^2 C_{H,an}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{H,an}}{\partial y^2} \right) + r_{H,an} \quad (3.13)$$

Las velocidades de reacción, que toman en cuenta el consumo y generación son:

$$r_{S,an} = -r_2 \quad (3.14)$$

$$r_{X,an} = r_2 - r_3 \quad (3.15)$$

$$r_{H,an} = 70r_2 \quad (3.16)$$

Las condiciones frontera para cada componente en los casettes de módulos de celda se expresan también como condición sin flux para las especies:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{i,an}}{\partial x}(0, y) &= 0 & \frac{\partial C_{i,an}}{\partial y}(x, 0) &= 0 \\ \frac{\partial C_{i,an}}{\partial x}(L, y) &= 0 & \frac{\partial C_{i,an}}{\partial y}\left(x, \frac{2}{3}W\right) &= 0 \end{aligned}$$

En las caras exteriores de los bioánodos se asume que las concentraciones de los componentes S , C y H son las mismas que en el seno del líquido, que se presenta en la siguiente condición frontera:

$$C_{i,an} \left(\frac{(5n-1) \pm (1+\delta_{an})}{33} L, y \right) = C_{i,l}$$

En el caso de la biomasa, se toma en cuenta que $C_{X,an}$ es mucho mayor que $C_{X,l}$, la biomasa que se desprende es descrita por la cinética de inactivación en r_3 :

$$D_X \frac{\partial C_{X,an}}{\partial x} \left(\frac{(5n-1) \pm (1+\delta_{an})}{33} L, y \right) = -\delta_{an} r_3$$

Los protones se difunden de la cara interior de los ánodos a través de la membrana de polietileno, selectiva a los protones:

$$D_H \frac{\partial C_{H,an}}{\partial x} \left(\frac{(5n-1) \pm (1-\delta_{an})}{33} L, y \right) = N_{H,M}$$

Donde $N_{H,M}$ es el flux de protones a través de la membrana, que para el caso de una membrana no iónicamente selectiva compuesta de polietileno (no ionizable) es (3.17):

$$N_{H,M} = K_{ff} D_H \frac{(C_{H,an} - C_{H,cat})}{\delta_M} \quad (3.17)$$

Donde $N_{H,M}$ es el flujo de protones a través de la membrana no selectiva, δ_M es el espesor de la membrana, K_{ff} es un factor de forma de membrana que relaciona su porosidad y tortuosidad de manera adimensional, según la siguiente relación (Millington y Quirk, 1961):

$$K_{ff} = \frac{\varepsilon_M}{\theta_M}; \theta_M = \sqrt[3]{\varepsilon_M} \quad (3.18)$$

En el dominio del cátodo únicamente se consideran los protones y su forma reducida, el gas hidrógeno, que es el producto de interés. No se considera presencia de biomasa ni sustrato, que son especies de mucho mayor tamaño y no se difunden a través la membrana al interior de la cámara catódica. Está aislado al flujo de agua residual alimentada, por lo que el transporte de masa de los protones está únicamente influenciado por difusión. Sin embargo, existe una cierta cantidad de agua que puede difundirse.

$$\frac{\partial C_{H,cat}}{\partial t} = 0 = D_H \left(\frac{\partial^2 C_{H,cat}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{H,cat}}{\partial y^2} \right) + r_{H,cat} \quad (3.19)$$

El producto deseado del proceso es el hidrógeno que se genera abióticamente en el cátodo, a través de la reducción electroquímica de los protones empleando los electrones que provienen de la oxidación del sustrato, sobre la superficie del cátodo. El producto gaseoso abandona de forma casi inmediata la solución y es colectado, se considera que se transporta en en dirección de y por difusión, perpendicular al flujo del líquido en z, en dirección a los ductos instalados:

$$\frac{\partial C_{H_2,cat}}{\partial t} = r_{H_2,cat} \quad (3.20)$$

El pH en las cámaras catódicas está amortiguado por una solución de buffer de fosfatos a una concentración de 37 mM, a un pH 7. Las condiciones en la frontera cuando $t > 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{H,cat}}{\partial x}(0, y) &= 0 & \frac{\partial C_{H,cat}}{\partial y}(x, 0) &= 0 \\ \frac{\partial C_{H,cat}}{\partial x}\left(\frac{(5n-1)}{33}L, y\right) &= 0 & \frac{\partial C_{H,cat}}{\partial y}(x, W) &= 0 \end{aligned}$$

La membrana es selectiva para el paso de protones únicamente al interior del compartimiento catódico y en dirección contraria hacia el bioánodo:

$$D_H \frac{\partial C_{H,cat}}{\partial x}\left(\frac{(5n-1) \pm (1+\delta_M)}{33}L, y\right) = 0$$

La velocidad de reacción de reducción de protones y formación de hidrógeno es:

$$r_{H,cat} = -70r_2 \quad (3.21)$$

$$r_{H_2,cat} = -\frac{r_{H,cat}}{2} = \frac{j_{cat}}{2F\delta_{cat}} \quad (3.22)$$

Independientemente del hecho que los balances de masa suelen ser información suficiente para diseño de reactores isotérmicos (acoplados a los balances de energía para reactores no isotérmicos), en el caso de sistemas bioelectroquímicos se debe establecer ecuaciones de conservación para la corriente o el potencial eléctricos. En este modelo, la conservación de corriente se establece por la ecuación (3.23):

$$\nabla \cdot j_{an} + \nabla \cdot j_{cat} + \nabla \cdot j_l = 0 \quad (3.23)$$

Donde j_{an} es la densidad de corriente en el bioánodo, j_{cat} es la densidad de corriente en el cátodo y j_l es la densidad de corriente en el líquido. La última es despreciable pues la concentración iónica en el líquido del anolito es muy baja en comparación a

la presente en el arreglo de electrodos, por lo que $j_l = 0$. La densidad de corriente en cada dominio se describe por la forma diferencial de la ley de Ohm para cada electrodo:

$$j_{an} = -\kappa_{an} \nabla \phi_{an} \quad (3.24)$$

$$j_{cat} = -\kappa_{cat} \nabla \phi_{cat} \quad (3.25)$$

$$j_l = -\kappa_l \nabla \phi_l = 0 \quad (3.26)$$

En las ecuaciones (3.24) a (3.26), κ_{an} es la conductividad del bioánodo, κ_{cat} es la conductividad del cátodo y de manera similar κ_l es la conductividad del medio líquido y ϕ_i son los potenciales eléctricos de los electrodos. Despreciando la conductividad en el medio líquido, es posible reorganizar las ecuaciones (3.24) y (3.25), de forma que:

$$-\kappa_{an} \left(\frac{\partial^2 \phi_{an}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_{an}}{\partial y^2} \right) = \kappa_{cat} \left(\frac{\partial^2 \phi_{cat}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_{cat}}{\partial y^2} \right) \quad (3.27)$$

La densidad de corriente en el bioánodo está relacionada con el consumo de sustrato, que está determinada la ecuación de Nernst-Monod:

$$-\kappa_{an} \left(\frac{\partial \phi_{an}}{\partial x} + \frac{\partial \phi_{an}}{\partial y} \right) = 2r_2 F \delta_{an} \quad (3.28)$$

Con condiciones frontera en las terminales del ánodo, en donde se conecta a la fuente de poder:

$$\phi_{an} \left(\frac{(5n-1)\pm 1}{33} L, y \right) = V_{app}$$

En las terminales de los cátodos, que reciben los electrones liberados de la oxidación del sustrato en donde la cinética está mediada por el flujo de protones, se tiene la condición frontera:

$$\phi_{cat} \left(\frac{(5n-1)}{33} L, y \right) = 0$$

Mientras que en los extremos donde los bioánodos y los cátodos tienen contacto con el cassette de PVC, que es un material aislante, no hay corriente ni gradiente de potencial eléctrico, se tienen las siguientes condiciones frontera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_{an}}{\partial x}(0, y) = 0 \quad \frac{\partial \phi_{an}}{\partial y}(x, 0) = 0 \quad \frac{\partial \phi_{cat}}{\partial x}(0, y) = 0 \quad \frac{\partial \phi_{cat}}{\partial y}(x, 0) = 0 \\ \frac{\partial \phi_{an}}{\partial x}(L, y) = 0 \quad \frac{\partial \phi_{an}}{\partial y}\left(x, \frac{2}{3}W\right) = 0 \quad \frac{\partial \phi_{cat}}{\partial x}(L, y) = 0 \quad \frac{\partial \phi_{cat}}{\partial y}\left(x, \frac{2}{3}W\right) = 0 \end{aligned}$$

Por último, tenemos las ecuaciones constitutivas, principalmente relacionadas a la cinética de los procesos bioquímicos y electroquímicos. Las cinéticas que describen la generación o consumo de las especies en el líquido (3.29) y en el bioánodo por los microorganismos (3.30) están dadas por ecuación tipo Nernst-Monod y la ecuación (3.31) describe la inactivación de la biomasa se presentan a continuación:

$$r_1 = k_1 \frac{C_{S,j}}{C_{S,j} + K_S} \left[\exp \left[-\frac{F}{RT} \phi_{an} \right] + 1 \right]^{-1} \quad (3.29)$$

$$r_2 = k_2 C_{X,j} \frac{C_{S,j}}{C_{S,j} + K_S} \left[\exp \left[-\frac{F}{RT} \phi_{an} \right] + 1 \right]^{-1} \quad (3.30)$$

$$r_3 = k_d C_{X,an} \quad (3.31)$$

La densidad de corriente j en el ánodo (en A m⁻²) se obtiene de la ley de Ohm como se planteó en la ecuación (3.32) y A_{an} es el área específica bioánodo, de forma que la corriente total I_{an} (A) en el ánodo esta dada por:

$$I_{an} = A_{an} j_{an} \quad (3.32)$$

La densidad de corriente en el cátodo está dada por la ecuación de Butler-Volmer linealizada (3.33), donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio (A m⁻²) y α_a y α_c son coeficientes de transferencia de carga (adimensionales), característicos para

el material del cátodo (Zeng & Zhang, 2010) y F es la constante de Faraday. La corriente total cada cátodo se describe en (3.34), donde A_{cat} es su área específica.

$$j_{cat} = j_0 \left(\frac{(\alpha_c + \alpha_a)F}{RT} \right) \phi_{cat} \quad (3.33)$$

$$I_{cat} = A_{cat} j_{cat} \quad (3.34)$$

El modelo desarrollado está completo, cuenta con 12 variables de estado, 20 variables dependientes en un sistema de 10 ecuaciones diferenciales parciales y 22 ecuaciones algebraicas, excluyendo las ecuaciones químicas (3.1), (3.2) y (3.3). Contando con 27 parámetros, el sistema de ecuaciones está completo para su solución contemplando las condiciones fronteras definidas en el sistema. H₂: hidrógeno

3.1.3 Solución y simulación del caso base

La geometría del reactor se construyó en el software COMSOL Multiphysics® en su herramienta de diseño de estructuras asistido por computadora. Se parametrizó el objeto en coordenadas cartesianas en 2 dimensiones, aunque la figura se construyó en 3 dimensiones como basado en la **Figura 3.2**, sin embargo, para recortar los tiempos de simulación, limitados por las herramientas computacionales disponibles, aunque está listo para expandir a 3 dimensiones considerando una coordenada z que tome en cuenta la altura del reactor. El corte seccional de vista superior se ilustra en la **Figura 3.3**. De la geometría construida en 3D se realizó el corte planto utilizando la función *Work Planes* del mismo software.

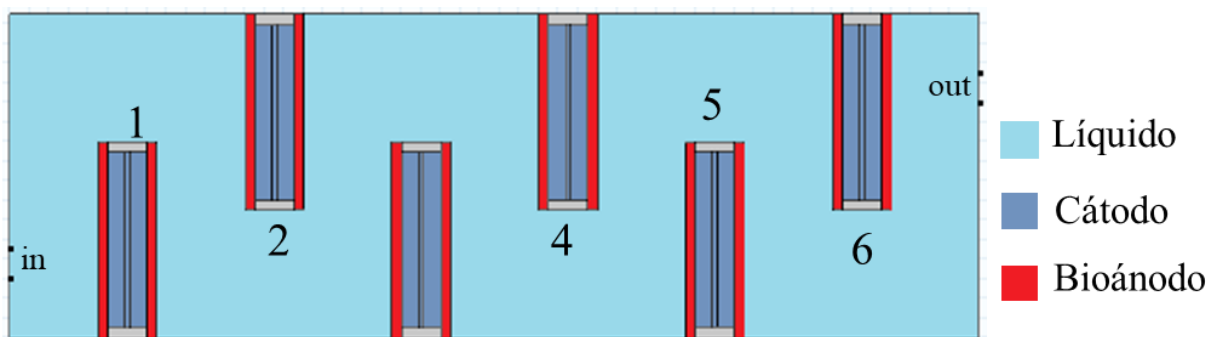


Figura 3.3. Corte seccional de vista superior para modelación en 2D. Se numeran los módulos de celda y están señaladas la entrada y la salida.

Los módulos que se pueden emplear para la simulación son *Chemical Reaction Engineering*, *Fluid Flow*, *Chemical Species Transport* y *Electrochemistry*. Se seleccionan los dominios y las fronteras correspondientes, es decir, el punto de entrada, las paredes del reactor y de los cassettes, los volúmenes de integración descritos en el modelo (líquido, bioánodo y cátodo), orificio de salida y terminales de conexión a la fuente de poder.

3.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD GLOBAL

El análisis de sensibilidad se lleva a cabo después de la simulación del caso base con el propósito de explorar las diferentes variables de diseño (entradas) y cuantificar su influencia en las cantidades de salida de interés, y se realiza bajo el mismo software COMSOL 6.1 utilizando el módulo de *Uncertainty quantification*, que cuenta con herramientas de cuantificación de incertidumbre bajo diferentes métodos de muestro de datos, modelos subrogados o metamodelos para simplificar el modelo multifísico en ecuaciones diferenciales parciales, evaluación y análisis de sensibilidad.

En este trabajo, las entradas de interés se eligen a partir de las EDP del modelo, presentes como condiciones iniciales o como condiciones de frontera pues son entradas que pueden ser controladas o afectar significativamente el desempeño del sistema.

3.2.1 Definición de las salidas de interés

En la simulación del modelo, las variables de estado se resolvieron en todos los puntos dentro del reactor mientras que las variables dependientes relacionan los valores de estas variables de estado con los parámetros conocidos. Por lo tanto, algunas condiciones iniciales y de frontera se considerarán como entradas del sistema. Las salidas, por otra parte, pueden ser las concentraciones de las especies químicas en el puerto de descarga, las densidades de corriente eléctrica en los electrodos o el flujo molar de hidrógeno. 'Se selecciona esta última como cantidad de salida de interés para evaluar el desempeño del reactor.

El modelo de la CEM en 2D, de parámetros distribuidos, resultaría en un problema de optimización restringido por ecuaciones con diferenciales parciales. Intuitivamente, se propondría maximizar la producción molar de hidrógeno a la salida de los 6 cátodos, sin embargo, la producción molar está sujeta tanto a las condiciones termodinámicas del catolito, la concentración de sustrato en la alimentación, el pH de la solución electrolítica y, principalmente, por el voltaje aplicado a cada celda. Por este supuesto, se cuantifican la eficiencia energética en función de la cantidad de energía extraída por el gas hidrógeno producido, moles de hidrógeno por entalpía de combustión del hidrógeno; y la corriente total que fluye por la celda por el voltaje aplicado.

El voltaje de celda es una variable de control para la operación de la celda y está restringido por la condición no espontánea de electrólisis. Esto quiere decir que debe aplicarse un voltaje de al menos 0.33 V (Cucu et al., 2013) para revertir el proceso galvánico y considerar que, teóricamente, el agua inicia su electrólisis a un voltaje aplicado de ~1.3 V (Nam et al., 2011). Estas condicionantes establecen la primera restricción de acotación. Este voltaje aplicado es una condición de frontera en la ecuación de Poisson de conservación de corriente.

Otra variable de operación determinante es el tiempo de residencia del agua residual municipal alimentada. El tiempo de operación reportado es de 1 día y este brinda

eficiencias del 66% según resultados experimentales (25% en la simulación). Este tiempo de residencia está controlado por el flujo volumétrico, lo cual está controlado por la velocidad de alimentación del líquido. Con un volumen de trabajo de 88 L, y el puerto de alimentación de $7 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, está dado por:

$$Q = \frac{V_r}{HRT} = \frac{0.088 \text{ m}^3}{86400 \text{ s}} = 1.16 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Por último, la velocidad inicial en el puerto de alimentación resultaría en:

$$v_0 = \frac{Q}{A_{in}} = 0.0014 \text{ m/s}$$

Esta velocidad de alimentación es una condición frontera en las ecuaciones de Navier-Stokes para describir la hidrodinámica del reactor. Esta velocidad inicial se puede expresar en función del tiempo de residencia (HRT) por la siguiente ecuación:

$$v_0 = \frac{V_r}{A_{in} HRT} \quad (3.35)$$

Los tiempos de residencia en tratamiento de aguas depende de la complejidad y carga orgánica del agua residual alimentada. Las aguas residuales municipales tienen una carga orgánica mediana, los tiempos estudiados para la oxidación del sustrato orgánico en sistemas bioelectroquímicos es de entre 4 h y 2 días. Leicester et al., 2020 encontraron que la operación de celdas bajo este arreglo multielectrodo incrementan la producción de hidrógeno en menores tiempos de residencia, sin embargo, representa un mayor costo energético por bombeo, por lo que se establece como límites para la acotación del problema tiempos de residencia de 6 horas a 2 días (Gil-Carrera, Escapa, Carracedo, et al., 2013; Reyes-Vidal et al., 2018), que correspondería a velocidades de alimentación de entre $7 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ y $7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$.

En cuanto a la carga de contaminante orgánico, idealmente, el agua residual alimentada en sistemas bioelectroquímicos ha sido tratada por procesos fisicoquímicos de separación (filtración, floculación) de forma que únicamente sólidos

disueltos sean alimentados para evitar la obstrucción en ductos, incrustaciones y ensuciamiento en los bioánodos. Gran parte de los experimentos de celdas de electrólisis/combustible microbianas que se han llevado a cabo utilizan como materia prima efluentes de procesos de digestión anaerobia, ricos en ácidos grasos volátiles como formiato, acetato, propionato, lactato y butirato (Wang et al., 2011). Además de estos, otros carbohidratos, alcoholes y lípidos pueden servir tanto como fuente de carbono y donadores de electrones. Esta clase de compuestos son los principales contaminantes de las aguas residuales municipales y se encuentran en relaciones no uniformes en las descargas de estas, por lo que la mayoría de los estudios a escala laboratorio se han realizado con alimentación de agua residual sintética, enriquecida con acetato, principalmente, y diversas sales inorgánicas para elevar la conductividad iónica del medio líquido. Este tratamiento resulta poco práctico en aplicación para tratamiento de aguas residuales, por lo que en este estudio se engloban las diversas macromoléculas biodegradables con un sustrato orgánico genérico estudiado regularmente en literatura de ingeniería ambiental concerniente a tratamiento de aguas residuales por procesos biológicos (Carstensen, 1996).

La concentración de sustrato está dada por la carga orgánica del agua residual. Este sistema ha sido estudiado para la oxidación de sustrato en agua residual municipal, que tiene carga orgánica mediana, de entre 500 y 5,000 mg/L de DQO (von Sperling, 2007). Sin embargo, esta variable es evidentemente la más difícil de controlar, dada la naturaleza de las descargas de contaminantes al agua residual, que puede presentar desviaciones considerables dependiendo de los hábitos de la población, incidencias infraestructurales y fenómenos meteorológicos.

El sustrato orgánico genérico asumido en el modelo tiene un peso molecular de 393 g/mol, por lo que una concentración de 13 mol/m³ equivaldrían a 5100 mgDQO/L, dentro del intervalo típico de descarga. Se seleccionan como intervalo de acotamiento para la concentración de sustrato de 3 a 21 mol/m³ (entre 800 y 8,000 mgDQO/L), como condición inicial de la ecuación de transporte de masa, la

concentración de alimentación $C_{S,0}$ para explorar su efecto sobre la producción de hidrógeno.

3.2.2 Ajuste y simulación de modelo subrogado

El análisis de sensibilidad global es realizado como un paso de estudio en COMSOL posterior a la simulación del reactor CEM. El análisis de sensibilidad global aplicado genera un modelo subrogado que simplifica la representación matemática del sistema, construido según funciones de distribución de probabilidad, de forma que el modelo en ecuaciones diferenciales parciales es transformado en un modelo compacto que representa y evalúa las salidas de interés en cierto dominio definido por las entradas de diseño. Este modelo subrogado es probabilístico y computa la varianza de la predicción en cada punto de muestreo del espacio de las entradas (Comsol, 2022).

El modelo subrogado puede ser generado por expansión polinomial del caos o por procesos gaussianos (con distribución normal). Se selecciona el último para el entrenamiento del modelo subrogado. Estos modelos tienen el objetivo de disminuir la complejidad matemática de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales. El modelo subrogado es evaluado aproximando la función de densidad de probabilidad de las salidas de interés mediante técnicas de muestreo.

3.2.3 Cuantificación de la influencia de las entradas sobre las salidas de interés

Para cuantificar la relación entre las variables de diseño y las salidas de interés dentro de la estructura matemática del modelo, el análisis de sensibilidad global asigna la incertidumbre de las salidas a la incertidumbre de las entradas a través de un esquema de muestreo de las funciones de densidad de probabilidad. El índice de Sobol es la métrica seleccionada para cuantificar estas relaciones. El método explora de las variables de entrada en su totalidad y descompone la varianza de las salidas en una sumatoria de contribuciones de cada variable de diseño (índices de Sobol de primer grado) así como el de sus interacciones (índices de Sobol totales). Ambos índices son computados a través de la simulación Monte Carlo bajo incertidumbre,

muestreando y evaluando las variables de diseño generando números pseudoaleatorios en un espacio definido por las funciones de distribución de probabilidad.

Tabla 3.1. Valores de las variables de entrada evaluados en el análisis de sensibilidad.

Entrada	Descripción	Límite inferior	Límite superior	Unidades
v_0	Velocidad en la entrada	7×10^{-4}	7×10^{-3}	m s^{-1}
$C_{s,0}$	Concentración inicial de sustrato	3	21	mol m^{-3}
V_{app}	Voltaje aplicado	0.33	1.3	V

En este estudio, se ejecutan simulaciones Monte Carlo para optimizar el error estimado en 7500 evaluaciones del modelo subrogado con una tolerancia relativa de 0.05. En la **Tabla 3.1** se presentan los valores de las variables de entrada evaluados en la simulación Monte Carlo. Esta tarea resulta en los índices de Sobol cuantificados y en superficies de respuesta que son graficadas por la simulación del modelo subrogado para cada salida de interés.

3.3 OPTIMIZACIÓN

Un problema de optimización es un modelo matemático con la adición de uno o más criterios de desempeño o funciones objetivo las cuáles pueden ser una minimización o una maximización. El planteamiento de un problema de optimización requiere la condición que el modelo cuente con al menos un grado de libertad, es decir, el modelo cuenta con al menos una variable independiente cuyo valor puede ser especificado para obtener la solución del modelo. El número de grados de libertad se obtiene como:

$$GL = N_{\text{variables independientes}} - N_{\text{ecuaciones independientes}}$$

Todo problema de optimización cuenta con tres categorías (Edgar et al., 2001):

- Al menos una función objetivo para optimizar.

- b. Restricciones de igualdad (sistema de ecuaciones).
- c. Restricciones de desigualdad.

Las categorías b y c corresponden al modelo matemático. Una *solución fehaciente* del problema de optimización es el conjunto de valores de las variables que satisfagan estas categorías con una precisión deseada. Una *solución óptima* es el conjunto de valores de las variables que satisfacen, además de las categorías b y c proveen de un valor óptimo a la categoría a. En algunos casos la solución óptima es única, en otros casos no. Si el modelo está subdeterminado, es decir, existen más variables conocidas que ecuaciones independientes en el modelo, la función objetivo de la categoría a es un criterio útil para disminuir el número de soluciones a solo una o unas pocas, especificando cual es la mejor solución. Si el sistema se encuentra sobredeterminado (más ecuaciones que número de variables) no existe solución que satisfaga todas las categorías y se opta por relajar todas o algunas de las restricciones (Edgar et al., 2001).

De forma genérica, un problema de optimización se formula como:

$$\begin{aligned} &\min f(\mathbf{x}) \\ &s. a. \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0 \text{ (restricciones de igualdad)} \\ &\mathbf{g}(\mathbf{x}) \geq 0 \text{ (restricciones de desigualdad)} \end{aligned}$$

Donde $\mathbf{x}$ es el vector de n variables ($x_1, x_2, \dots, x_n$), $\mathbf{h}(\mathbf{x})$ es el vector de ecuaciones de dimensión m_1 y $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ es el vector de desigualdades de dimensión m_2 . El número total de restricciones es $m = m_1 + m_2$.

En la metodología propuesta para diseño óptimo, el problema de optimización se formula con el propósito de maximizar la productividad de hidrógeno en la celda, pues resultaría contraproducente si la energía recuperada por el gas producido es menor que la energía eléctrica aplicada al sistema, que representaría una pérdida. Tanto la simulación como el análisis de sensibilidad global aportan grandes cantidades información, sin embargo, el análisis de sensibilidad global explora

intervalos de operación de las variables de diseño y facilita la identificación de la región donde la productividad molar de hidrógeno y la eficiencia de recuperación de energía son máximas. Así, se obtienen valores acotados más factibles para la maximización del problema planteado.

Dada la naturaleza del sistema de ecuaciones, donde las ecuaciones de distribución de secundaria (3.27), que presenta discontinuidades entre los dominios de los tipos de electrodo, es conveniente emplear métodos libres de gradientes (utilizados ampliamente para optimización de funciones continuas). Al mismo tiempo, con el sistema de ecuaciones no lineal, resulta apropiado plantear restricciones de desigualdad en un problema de optimización de restricciones acotadas. La factibilidad de un problema de optimización depende estrechamente de la formulación de un modelo adecuado. Muchos problemas son representados a través de ecuaciones diferenciales parciales, y el desarrollo de modelos multifísicos ha aumentado con avances en métodos numéricos y herramientas como la dinámica de fluidos computacional. Una secuela esencial en la simulación por CFD es la aplicación al control y diseño, y estas tareas pueden establecerse como problemas de optimización (Biegler et al., 2003), sin embargo, estos presentan un gran número de variables de estado y decisión y requieren algoritmos de solución complejos y grandes recursos computacionales.

3.3.1 Función objetivo

Se pretende encontrar un diseño óptimo de CEM para producir hidrógeno eficientemente. Para sistemas bioelectroquímicos en general, la eficiencia eléctrica, la eficiencia energética eléctrica, la tasa de productividad de gas metano o hidrógeno y la tasa de remoción de contaminante orgánico se pueden evaluar con funciones objetivo por sí solas o simultáneamente con una estructura matemática adecuada (Gadkari et al., 2018).

Como en muchos procesos y productos, la optimización multiobjetivo encuentra soluciones contradictorias entre los objetivos (Bai et al., 2020) y es el caso de los

sistemas bioelectroquímicos. En celdas de combustible microbianas, se han encontrado soluciones en las cuales la remoción entre contaminante orgánico y la densidad de corriente alcanzada, y estudios experimentales de celdas electrolíticas microbianas apuntan en la misma dirección. Por este motivo, se plantea un problema mono-objetivo.

La función objetivo, como planteado anteriormente, es la eficiencia energética eléctrica de la CEM, en búsqueda de maximizar la energía que se puede obtener por la combustión del hidrógeno respecto a la energía eléctrica suministrada, como se presenta en la ecuación (3.36).

$$\max \eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2} \Delta H_{H_2}}{I_{MEC} V_{app}} \quad (3.36)$$

En donde $\dot{n}_{H_2}$ (mol s⁻¹) es el flujo molar de hidrógeno producido en los cátodos, ΔH_{H_2} es la entalpía de combustión de gas hidrógeno, que nos indica qué tanta energía se puede extraer del uso de hidrógeno como combustible por cada mol de gas (285.83 kJ/mol). I_{MEC} es la corriente que circula por los electrodos (en A) y V_{app} (en V). Tanto el numerador como el denominador tienen unidades de W, por lo que se puede emplear la solución del modelo en estado estacionario.

3.3.2 Definición de las restricciones

Como ha sido discutido a lo largo de esta tesis, la CEM opera combinando una diversidad de fenómenos naturales bajo diferentes dificultades operacionales, biológicas y físicas. Estas pueden ser traducidas a una forma matemática e incorporadas al problema de optimización para obtener resultados fehacientes de diseño y proponer pautas claras para su implementación.

A pesar de que el modelo de proceso de CEM construido en la sección 3.1. devuelve resultados en concordancia con resultados experimentales, no toma en cuenta distintos aspectos que afectan evidentemente el desempeño del reactor, como la complejidad de la mezcla de componentes en agua residual ni de las poblaciones

microbianas, por mencionar algunas. No obstante, de acuerdo con el esquema de modelación propuesto, las restricciones de desigualdad pueden ser de acotamiento en las variables de diseño operacionales, similar a las regiones exploradas en el análisis de sensibilidad. El problema de optimización completo sería:

$$\max \eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2} \Delta H_{H_2}}{I_{MEC} V_{app}} \quad (3.36)$$

$$s. a. (3.4) - (3.34)$$

$$7 \times 10^{-4} < v_0 < 7 \times 10^{-3} \left(\frac{m}{s} \right) \quad (3.37)$$

$$3 < C_{S,0} < 21 \left(\frac{mol}{m^3} \right) \quad (3.38)$$

$$0.33 < V_{app} < 1.3 (V) \quad (3.39)$$

Mientras que el sistema de ecuaciones en (3.1) a (3.34) funge como restricción de igualdad en la función objetivo (3.36). Junto con las restricciones en (3.37) a (3.39), que exploran las regiones acotadas para la velocidad de alimentación, la concentración de alimentación y el voltaje aplicado y nos brindan 3 grados de libertad, se completa la estructura del problema de optimización y está listo para su implementación en herramientas computacionales.

3.3.3 Implementación iterativa

La solución del problema de optimización puede implementarse como Paso de Estudio en la solución del modelo en estado estacionario como un estudio de optimización general. Se selecciona el método de solución BOBYQA, un algoritmo disponible en COMSOL para la solución de problemas de optimización independiente de gradientes restringido por valores acotados, válido puesto que las ecuaciones de conservación de corriente no son diferenciables de forma continua en el modelo de distribución de corriente secundaria.

El algoritmo se ejecuta con una tolerancia de optimalidad de 0.5, evaluando el modelo hasta en 200 iteraciones. Esta escala se origina de escala de las

estimaciones iniciales de las variables de diseño y dicta el grado de oscilación de las variables de control en la ejecución del algoritmo de solución. Se espera obtener los perfiles de concentración, de densidad de corriente y velocidad que resulten en una eficiencia energética eléctrica máxima en esta subtarea.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL CASO BASE

EL modelo fue resuelto en COMSOL 6.1 en un computador de 8 GB de RAM de 4 núcleos y 2 GHz, se resolvió asumiendo estado estacionario con inicialización para simular el periodo de aclimatación del reactor y estimar la densidad de corriente de manera preliminar. Se tomaron los valores de concentración en la entrada como iniciales para este estudio, requerido a la no linealidad de las ecuaciones cinéticas. Los tiempos de simulación variaron de 4 minutos con 57 segundos a 7 minutos con 2 segundos. Se almacenó la documentación de los perfiles de velocidad, de concentración para las especies químicas, y los perfiles de densidad de corriente.

Para la discretización del sistema de ecuaciones en el espacio geométrico seleccionado, se estableció un mallado automático normal definido por las físicas, obteniendo 15,086 elementos triangulares, con elementos de tamaño medio en el dominio del líquido y elementos más finos en los bioánodos y los puertos de entrada y salida, con una calidad promedio de 79.2%. En la figura 4.1 se puede observar la constitución de estos elementos.

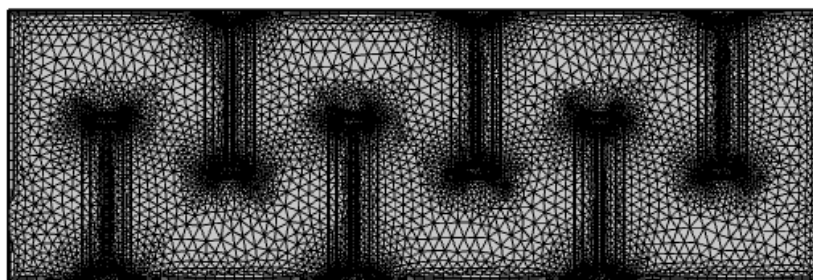


Figura 4.1. Elementos triangulares de mallado. La discretización controlada por los fenómenos de transporte aumenta la densidad de elementos en las regiones interfaciales entre los diferentes materiales.

4.1.1 Simulación del transporte de masa

Las reacciones de las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) fueron ingresadas al módulo de Ingeniería de reacción (Chemical reaction engineering module) de COMSOL Multiphysics 6.1, del que se obtienen modelos en 0D incluyendo únicamente los

parámetros cinéticos del sistema. Estas reacciones pueden estudiarse en más dimensiones con la función *Generate space-dependent model* del propio módulo. Se importa la geometría del corte de la vista superior y se definen los parámetros de transporte, así como las condiciones en la frontera en cada dominio definido en el modelo para los balances de masa. A continuación, se muestran los perfiles de concentración de sustrato (S: $C_{18}H_{19}O_9N$) y de la biopelícula formada en el bioánodo (X: $C_5H_7O_2N$).

Del perfil de concentraciones de la **Figura 4.2** se puede estimar la remoción del sustrato orgánico. La evaluación de valores derivados permite evaluar la eficiencia de remoción en el puerto de descarga mediante estimando el valor de concentración de sustrato en este punto ($L, \frac{9}{11}W$). Este valor se encuentra en 5.31 mol m^{-3} lo cual equivale a un 60% de remoción de sustrato orgánico en estado estacionario. El estudio experimental de Heidrich et al de 2013 encontró un 70% de remoción de contaminante a la salida. En la figura, se ilustra como la concentración de sustrato disminuye en cada módulo subsecuente, que recibe líquido con menor concentración de sustrato y regiones con concentración despreciable cerca de las paredes.

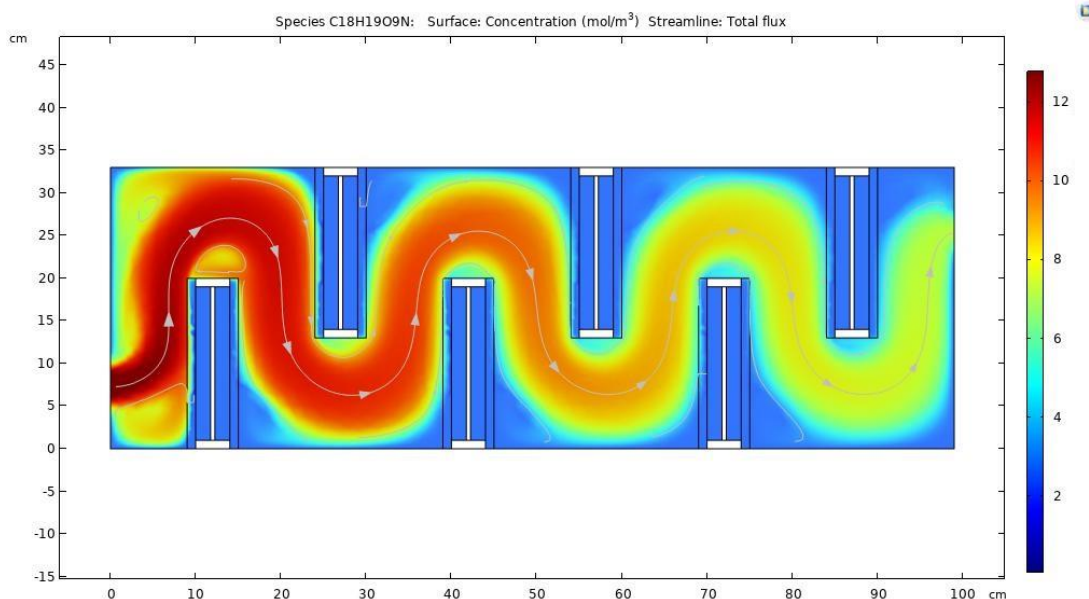


Figura 4.2. Perfil de concentración de sustrato en el reactor, se observa la disminución de concentración conforme avanza el flujo, señalado por la flecha gris.

En la **Figura 4.3** el perfil de concentración de biomasa hace evidente que, similar a la concentración de sustrato, los módulos más cercanos al puerto de alimentación tienen mayor concentración de biomasa en el bioánodo, indicando que el consumo metabólico de sustrato ocurre en mayor medida en los módulos cercanos a la entrada del líquido y se relaciona la presencia de biomasa con la tasa de remoción de sustrato. La concentración de la biomasa en cada celda varía desde 20.28 a 5.05 mol m^{-3} , con un promedio de 10.71 mol m^{-3} si se integran todos los bioánodos, mientras que el líquido solo presenta una concentración de 0.3 mol m^{-3} .

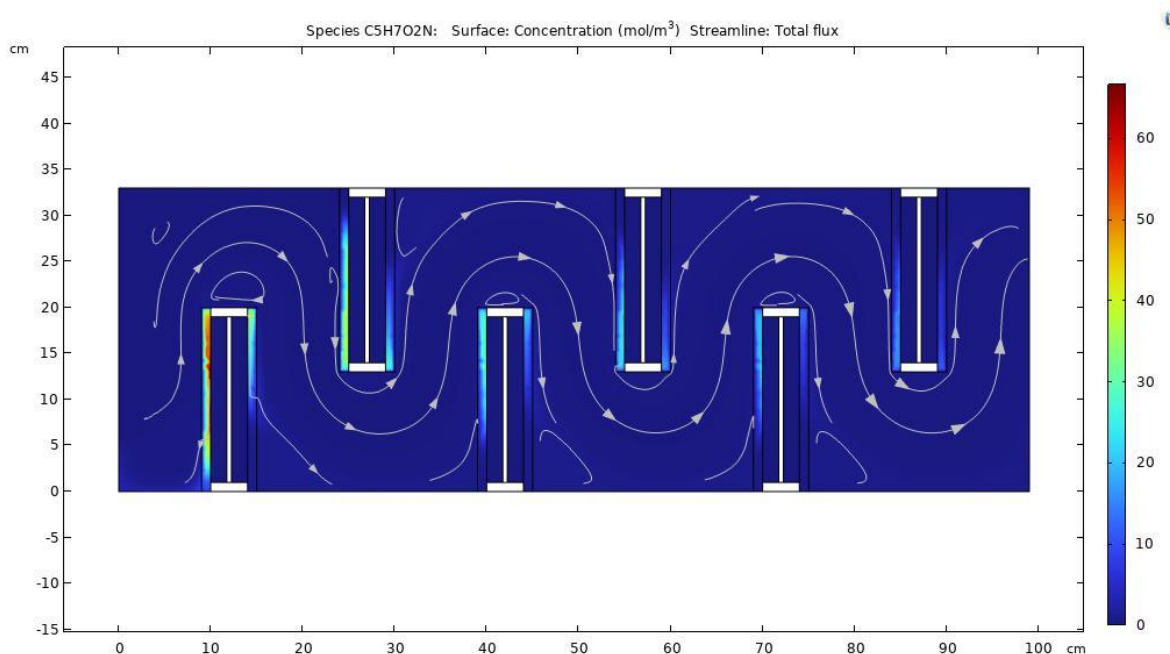


Figura 4.3. Concentración de la biomasa en el reactor, donde se observa gradientes de concentración principalmente en los bioánodos.

4.1.2 Simulación de la distribución de densidad de corriente

El estudio de distribución de corriente secundaria toma en cuenta la cinética electroquímica de los electrodos. Similar a la concentración de especies en el sistema, se encuentra que la densidad de corriente es mayor en el módulo más cercano al puerto de alimentación (**Figura 4.4**), donde la concentración de sustrato y biomasa es más alta (Borole et al., 2011).

Procesando los datos de la simulación de distribución de corriente (en A m^{-2}), se encontraron los valores de la magnitud de densidad de corriente en cada par de bioánodos y los cátodos, los cuales se encuentran en la **Tabla 4.1**. Los valores de densidad de corriente en los cátodos son un orden de magnitud menor que los del ánodo. Esto debido a las pérdidas por la resistencia interna del arreglo de celda y por la presencia de la membrana, que no permite el paso de otras especies cargadas. Los perfiles de potencial de los electrodos se pueden apreciar en la **Figura 4.5**. El potencial de los electrodos se conserva fijo en la operación a través de un control potencioestático, el potencial alcanzado en el ánodo es de 0.9 V y en el cátodo de -0.4 V, lo que permite la viabilidad de la reducción electroquímica de los protones. Integrando las densidades de corriente de los seis módulos de celda se estima una corriente total de 0.012 A.

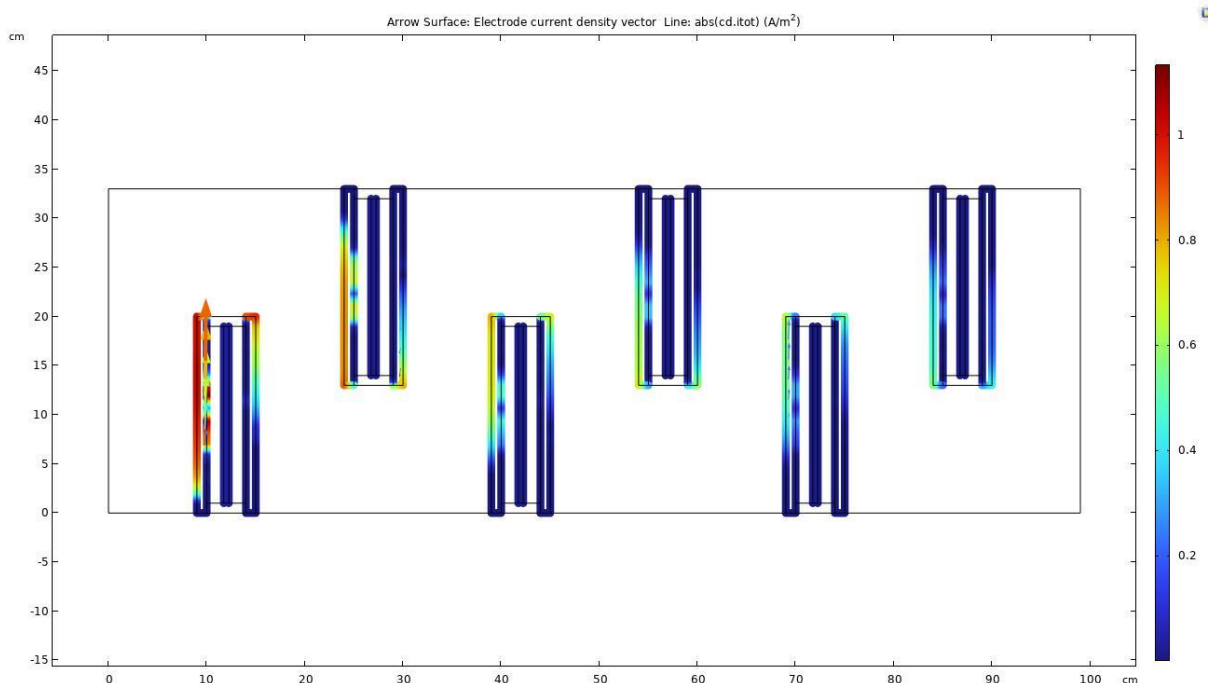


Figura 4.4. Perfil de densidad de corriente en los electrodos, ver **Tabla 4.1**.

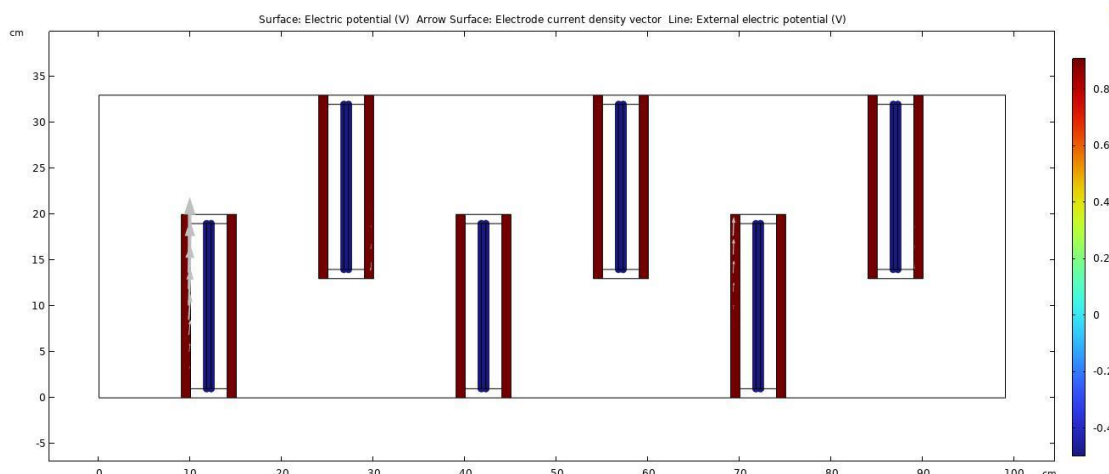


Figura 4.5. Potencial de los electrodos con referencia al voltaje aplicado por la fuente de poder.

Tabla 4.1. Densidades de corriente promedio en cada módulo.

Módulo	$j_{an} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$	$j_{cat} \text{ (A m}^{-2}\text{)}$
1	0.232	0.049
2	0.148	0.028
3	0.092	0.015
4	0.069	0.009
5	0.061	0.008
6	0.051	0.005

4.1.3 Producción de hidrógeno

El hidrógeno se distribuye únicamente en la cámara catódica, físicamente el gas es expulsado a través de ductos colocados en la parte superior de cada celda, donde se colectan los gases. Contrario a los comportamientos descritos para densidad de corriente, la concentración de hidrógeno en las celdas no es un gradiente uniforme, donde la concentración disminuye en cada celda subsecuente, lo cual coincide con el trabajo experimental de Heidrich. Esto puede explicarse puesto que la cinética del bioánodo no es un factor determinante en la producción de hidrógeno, que depende de la cinética del cátodo, a pesar de estar relacionadas. A pesar de estar relacionadas por la corriente electrónica (que fluye tanto en el cátodo como en el bioánodo), la densidad de corriente en el cátodo está influenciada por la corriente

iónica del catolito que aun con solución de buffer de fosfatos, recibe los protones de la oxidación del sustrato, acidificando el medio y afectando la migración de protones y, por consecuente, la producción de hidrógeno. La producción de hidrógeno en cada módulo de celda se presenta en la **Tabla 4.1** en términos de concentración y de flujo molar, y en la **Figura 4.6** se presenta el perfil de concentraciones, presente solamente en el dominio del cátodo.

La simulación predice que el sistema, en estado estacionario, produce 8.77×10^{-9} mol/s o 7.6×10^{-4} moles de hidrógeno por día de operación.

Tabla 4.2. Producción de hidrógeno en términos de concentración y de flujo molar

Módulo	C_{H_2} (mol m ⁻³)	n_{H_2} (mol s ⁻¹)
1	2.227	2.87×10^{-9}
2	1.867	1.46×10^{-9}
3	1.1389	1.24×10^{-9}
4	0.643	1.05×10^{-9}
5	1.185	1.31×10^{-9}
6	0.416	8.38×10^{-10}

La eficiencia del sistema en esta operación se obtiene por:

$$\eta_{H_2} = \frac{n_{H_2} \Delta H_{H_2}}{I_{MEC} V_{app}} = \frac{8.77 \times 10^{-9} \frac{mol}{s} * 285,830 \frac{J}{mol}}{0.01181 A * 1 V} \times 100 = 23.5\%$$

Esto contrasta con el 40% de recuperación energética eléctrica en el trabajo experimental. Los datos reportados pueden compararse con la información en el **Anexo 2**.

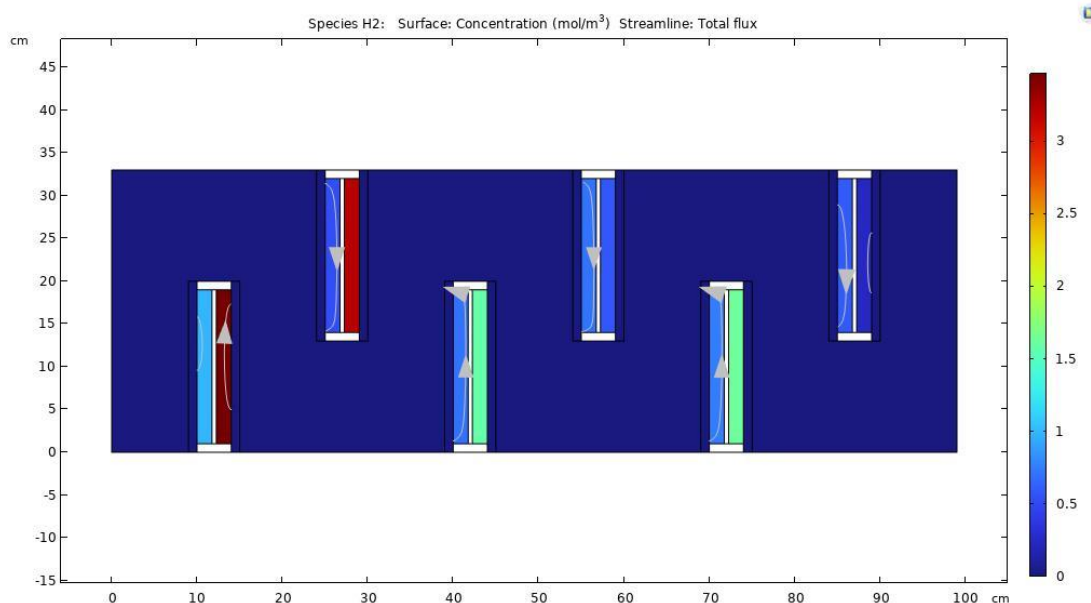


Figura 4.6. Concentración de gas hidrógeno en los compartimientos catódicos en estado estacionario.

4.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

4.2.1 Índices de Sobol de las variables de diseño

El análisis de sensibilidad arrojó los valores de los índices de Sobol de primer orden y totales para las tres variables de diseño seleccionadas. Se encontró que el mayor efecto sobre la productividad de hidrógeno y la eficiencia está dado por la velocidad inicial del fluido. Para la producción de hidrógeno, la concentración inicial de sustrato tiene mayor influencia y el voltaje aplicado presenta influencia casi nula. La eficiencia energética del sistema se ve más influenciada por el voltaje aplicado que por la concentración inicial de sustrato. La velocidad inicial del fluido da como consecuencia el tiempo de retención hidráulica, que se ha encontrado, tiene mayor influencia en el desempeño de la celda (Gil-Carrera, Escapa, Carracedo, et al., 2013; Leicester et al., 2020; Reyes-Vidal et al., 2018). Los valores de los índices de Sobol se muestran sobre los histogramas en **Fig. 4.7** y **Fig. 4.8** y la **Tabla 4.3**.

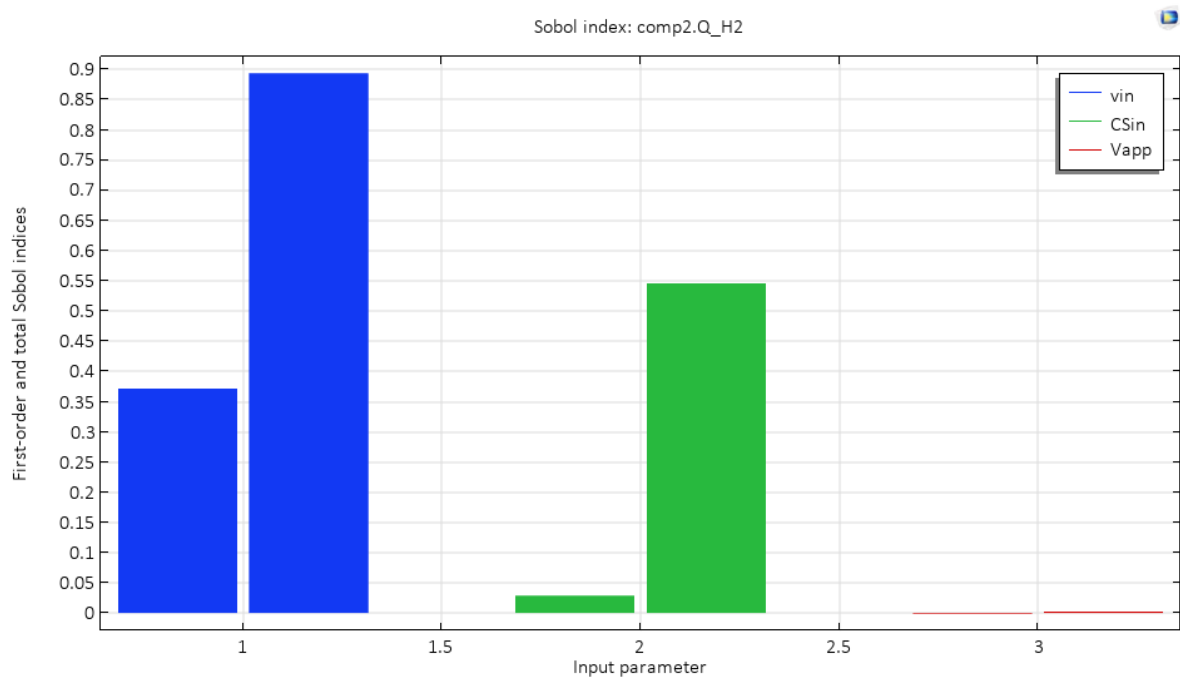


Figura 4.7. Índices de Sobol de primer orden y total de las variables de diseño v_{in} , $C_{S,0}$ y V_{app} . Efecto sobre la productividad de hidrógeno ($\dot{n}_{H_2}$).

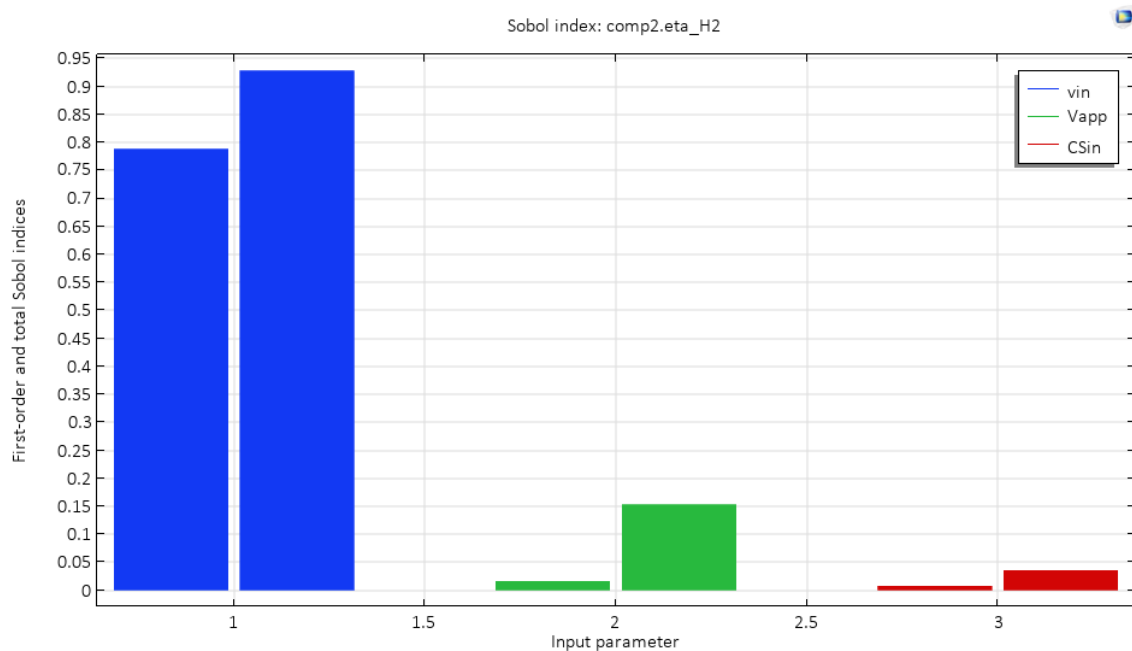


Figura 4.8. Índices de Sobol de primer orden y total de las variables de diseño. Efecto sobre la eficiencia energética de la celda (η_{H_2}).

Tabla 4.3. Índices de Sobol de las entradas sobre el flujo molar de hidrógeno y la eficiencia de recuperación de energía eléctrica de la celda.

Índices de Sobol				
Entrada	Primer orden, $\dot{n}_{H_2}$	Total, $\dot{n}_{H_2}$	Primer orden, η_{H_2}	Total, η_{H_2}
v_0	0.371	0.893	0.788	0.928
$C_{S,0}$	0.0289	0.545	0.008	0.035
V_{app}	6.90E-04	0.003	0.016	0.153

Resulta intuitivo concluir que la eficiencia energética del sistema es altamente influenciada por el voltaje aplicado, siendo una entrada explícita en la ecuación para su cálculo. Sin embargo, aunque es esperable que la eficiencia incremente proporcionalmente con la producción de hidrógeno, el análisis de sensibilidad indica que este no es el caso. Como se puede observar en las **Figura 4.4** y **Figura 4.6**, la concentración de hidrógeno alcanzada en cada módulo no concuerda con la densidad de corriente alcanzada por cada conjunto de ánodos, ya que puede apreciarse que en módulos que alcanzan menor densidad de corriente pueden presentarse mayores concentraciones de hidrógeno generado en los módulos 3 y 5. En el trabajo experimental de (Heidrich et al., 2014), se encuentran comportamientos similares de discordancia entre el hidrógeno producido y la densidad de potencia de los módulos. No existe proporcionalidad directa. Esto puede deberse a los diversos mecanismos de transferencia de carga protónica.

Debido a la pureza encontrada en el trabajo experimental, se puede afirmar que solo los protones atraviesan la membrana no selectiva, mientras que el resto de las especies permanece en los dominios del bioánodo y del líquido. Esto también puede deducirse de la **Figura 4.6**. Como los protones que migran del bioánodo al cátodo, pasando por la membrana selectiva y el catolito de buffer de fosfatos, son reducidos para formar hidrógeno gaseoso, simultáneamente se presentan pérdidas de corriente por efectos de sobrepotencial de concentración, principalmente por la formación de burbujas que disminuyen el área electroactiva del cátodo, por lo que se desfavorece el flujo de corriente y la reducción consecutiva de protones en su superficie (Popat et

al., 2016). En este trabajo no se estudian gradientes de corriente debidos a la migración de protones, iones de la solución buffer ni hidrógeno gaseoso en el electrolito. Este caso puede estudiarse por la implementación de un modelo de distribución de corriente terciaria, que involucre el término de migración iónica (Lacroix et al., 2014).

4.2.2 Superficies de respuesta de las salidas de interés

La herramienta de Cuantificación de incertidumbre de COMSOL Multiphysics fue utilizada para realizar el análisis de sensibilidad. Este paso de estudio en el software convirtió el modelo en ecuaciones diferenciales parciales a un modelo compactado en el cual se evaluaron las relaciones entre las salidas de interés y las variables de diseño. A partir de la construcción de este modelo se obtuvieron gráficos de superficie de respuesta sobre ambas salidas de interés.

La **Figura 4.9** ilustra la producción de hidrógeno expresado en flujo molar, a cinco valores de voltaje aplicado: 0.75, 0.86, 0.97, 1.08 y 1.19 V. Existe casi nula variación en el flujo molar de hidrógeno, como se puede deducir del bajo índice de Sobol en el orden de 10^{-3} . Se alcanzan mayores producciones de hidrógeno a mayor velocidad de entrada del fluido y también a concentraciones iniciales de sustrato elevadas. El máximo de producción de hidrógeno se localiza en valores de alrededor de 9×10^{-7} mol/s.

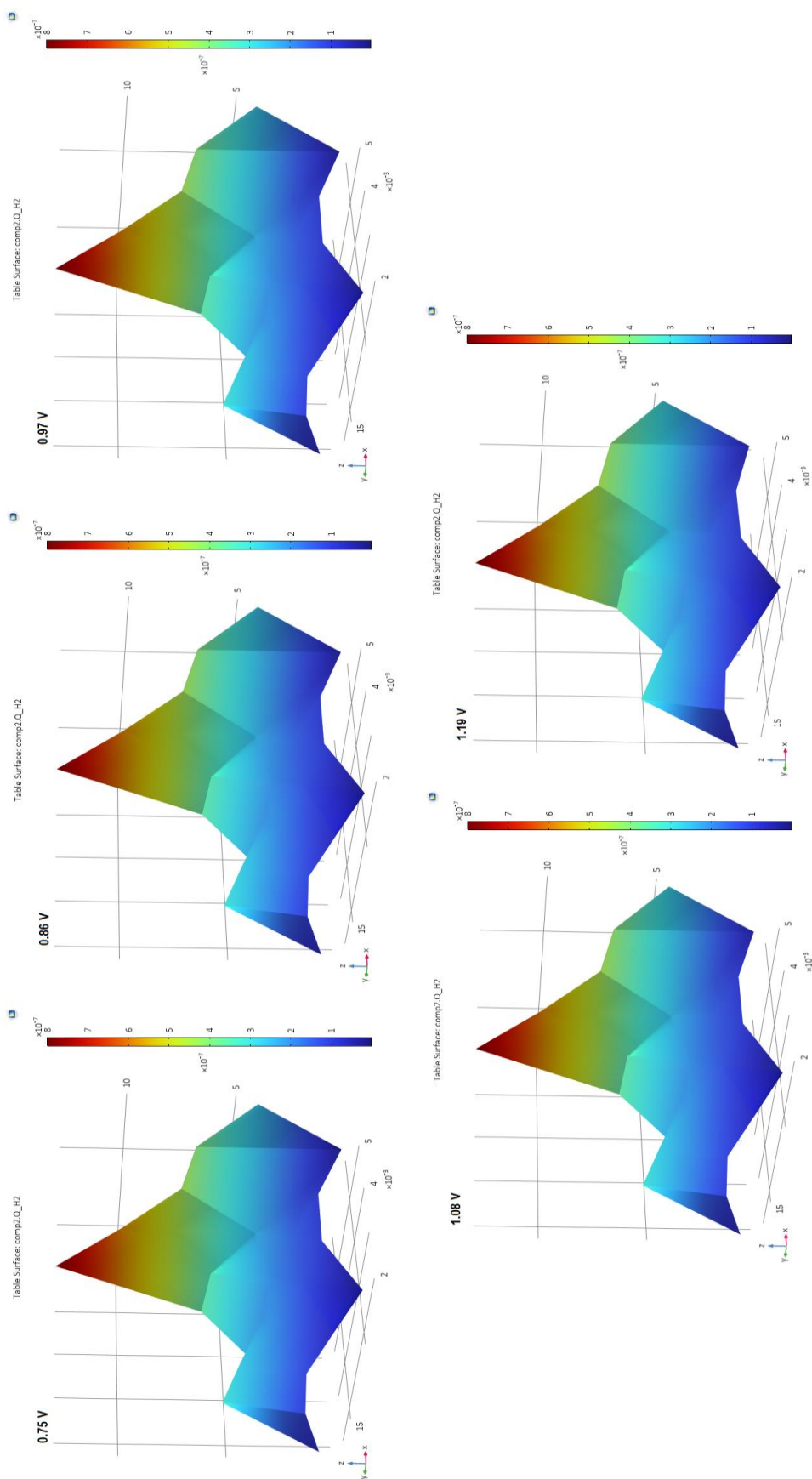


Figura 4.9. Gráficos de superficie de respuesta que estiman el efecto de la velocidad de entrada del fluido. El eje y corresponde a la concentración inicial de sustrato; el eje x es la velocidad de entrada de fluido. El eje z corresponde al flujo molar de hidrógeno producido con un máximo aproximado a $\sim 9 \times 10^{-7}$.

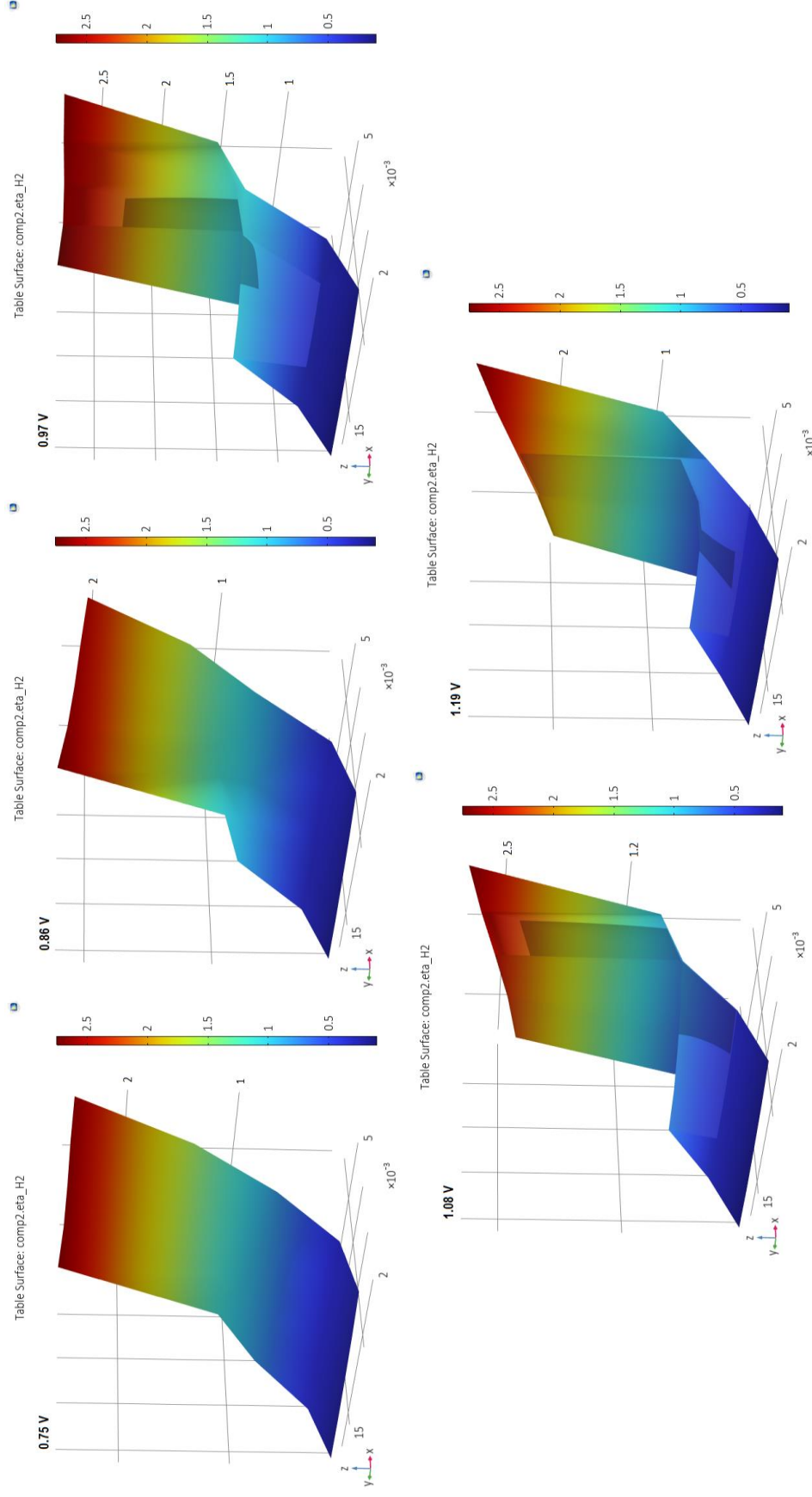


Figura 4.10. Gráficos de superficie de respuesta que predicen la eficiencia energética de la celda. El eje y corresponde a la concentración inicial de sustrato; el eje x es la velocidad de entrada de fluido. El eje z es la eficiencia energética del sistema con un máximo aproximado a ~ 2.5 .

En la **Figura 4.10**. se ilustran los gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia energética de la celda de la función objetivo en los mismos valores de voltaje aplicado que los estudiados en el análisis de respuesta de producción de hidrógeno (0.75, 0.86, 0.97, 1.08 y 1.19 V). El eje y corresponde a las concentraciones iniciales de sustrato, el eje x corresponde a las velocidades de entrada del fluido. En z la eficiencia energética de la celda. Aquí, la concentración inicial de sustrato tiene menor efecto sobre la respuesta, como predicho por los índices de Sobol. El voltaje aplicado es la segunda variable de diseño de mayor efecto, y puede encontrarse que en voltajes aplicados de 0.97 V y 1.19 V se encuentran las eficiencias máximas. Estos valores máximos se encuentran encima de 2.5.

A pesar de que el tradicionalmente se cuantifica el desempeño de las CEM en términos de eficiencia de remoción de contaminante orgánico, en densidad de corriente alcanzada en el bioánodo o en productividad de hidrógeno, particularmente como productividad volumétrica de hidrógeno (en términos de m^3 de H_2 por m^3 de reactor por día) (Rousseau, Ketep, et al., 2020), estos no contrastan con la energía eléctrica invertida en el proceso. En el contexto de eficiencia energética eléctrica de CEM, la remoción de contaminante orgánico se considera como un efecto secundario favorable y no como un objetivo de optimización.

La densidad de corriente del bioánodo es importante para evaluar la efectividad de las poblaciones microbianas en la biopelícula y los dispositivos se pueden considerar funcionales una vez que se observa corriente en el bioánodo, sin embargo, este no es el único factor que tiene influencia sobre la producción de hidrógeno dado que otras perturbaciones como el sobrepotencial del cátodo (consecuencia del material del que está construido), el sobrepotencial óhmico, que resulta de la resistencia de los materiales de la celda, las conexiones y las soluciones electrolíticas y los gradientes de pH perjudican la reacción de evolución de hidrógeno, y el control de estas no depende en el desempeño de las biopelículas (Popat & Torres, 2016).

A partir de los índices de Sobol y las superficies de respuesta obtenidas del análisis de sensibilidad se puede afirmar que la variable de diseño que tiene mayor influencia tanto en la eficiencia de recuperación energética de la celda como en la productividad de hidrógeno es la velocidad de alimentación del líquido, que se traduce en el tiempo de retención hidráulica. Conclusiones similares se han encontrado en trabajos experimentales con otras configuraciones de reactor (Gil-Carrera, Escapa, Carracedo, et al., 2013; Leicester et al., 2020).

Lo anterior puede atribuirse al hecho que mayores velocidades de alimentación de materia prima ofrecen mayor salida de producto de manera directamente proporcional. Es importante notar que, en el diseño propuesto, el flujo de líquido es laminar, así que los efectos de mezclado no son suficientemente elevados, sin embargo, gracias al arreglo de las celdas en caras opuestas, se logra un patrón de flujo en serpentín y cierto grado de turbulencia se da lugar en las caras de las celdas, y favorece el transporte de masa en estas regiones, que es donde ocurren las reacciones electroquímicas. Esto fue descrito en un modelo análogo de células de combustibles microbianas con geometría similar (Day et al., 2022) el cual se propone mejorar la topología y disminución de espacios entre los módulos de celda podría incrementar los efectos de transporte de masa y, por lo tanto, la productividad.

La concentración de sustrato en la alimentación y el voltaje aplicado muestran índices de Sobol de primer orden mucho menores respecto a la velocidad de alimentación del líquido, y aparecen en orden opuesto de relevancia; mientras que $C_{S,0}$ es la entrada de segunda mayor relevancia para la producción molar de hidrógeno, V_{app} lo es para la eficiencia de recuperación de energía eléctrica. Las interacciones entre estas variables de diseño con v_0 pueden resultar útiles para la toma de decisiones en la puesta en marcha de un reactor de CEM. La concentración de sustrato en la alimentación es altamente variable en aplicaciones reales, por lo que suele considerarse al voltaje aplicado como variable de diseño en estos sistemas, pero partiendo que los índices de Sobol totales resultaron al menos dos

órdenes de magnitud mayores es apreciable la influencia de las interacciones entre las entradas.

Estas interacciones son apreciables en las gráficas de superficie de respuesta. Para la producción molar de hidrógeno, $\dot{n}_{H_2}$, las superficies presentan mayor alteración en su morfología cuando se comparan a distintos valores de voltaje aplicado (se toma en cuenta que los índices de Sobol para el voltaje aplicado en esta cantidad fueron los más bajos encontrados). Un máximo similar puede notarse en todas las gráficas a valores elevados de v_0 y de $C_{S,0}$, indicando una relación estequiométrica directa debida a la materia prima alimentada. La producción molar de hidrógeno es independiente de la eficiencia de recuperación de energía eléctrica, no obstante, es de interés pues demuestra la factibilidad de la celda como herramienta para reducir protones a hidrógeno, y estas respuestas parecen indicar un máximo de producción en la escala de $10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ en este diseño.

En cambio, la morfología en las superficies de respuesta de la eficiencia de recuperación de energía eléctrica, η_{H_2} es apreciable. Un máximo es evidente en los valores de V_{app} estudiados más altos. Se observa que menores concentraciones de sustrato en la alimentación con mayores velocidades de alimentación del líquido no presentan los valores más elevados de η_{H_2} . En cambio, las regiones con un máximo se encuentran en los gráficos de superficie a V_{app} de 0.97 y 1.08 V, donde están por encima de 2.5, contra V_{app} a 1.19 V, donde los máximos están por debajo de 2.5,

El modelo subrogado se verificó empleando el mismo módulo de Cuantificación de incertidumbre corriendo 10 simulaciones adicionales en 10 puntos aleatorios de las variables de diseño (**Tabla 4.4**), donde se estiman valores predichos de las salidas de interés y la correlación se discierne de la raíz media cuadrática del error (**Tabla 4.5**). Se encuentra un error de verificación de 25% para la eficiencia de recuperación de energía eléctrica y 32% para la producción molar de hidrógeno.

Tabla 4.4. Corrida de validación del modelo subrogado a valores aleatorios de las variables de diseño.

V_0	$C_{S,0}$	V_{app}	$\dot{n}_{H2}$	η_{H2}	$\dot{n}_H^*$	η_{H2}^*
0.003265	6.3594	0.74395	7.45E-08	1.15135	8.63E-08	0.871
0.00246	12.902	1.2872	4.50E-08	0.28016	3.44E-07	0.363
0.005904	16.846	0.87005	1.13E-06	2.56825	1.31E-06	2.738
0.001514	7.7326	1.0257	6.37E-09	0.122225	1.12E-08	0.113
0.003122	15.002	0.70706	1.45E-07	1.2047	2.81E-07	0.840
0.006477	9.0597	0.82102	9.88E-07	2.1815	1.14E-06	2.303
0.005497	11.937	1.179	5.28E-07	2.61285	5.59E-07	2.562
0.004424	19.237	1.1484	4.77E-07	1.4999	5.17E-07	0.926
0.004639	4.5488	1.0532	1.70E-07	2.1257	3.69E-07	1.915
9.89E-04	16.72	0.95292	4.24E-09	0.05681	3.90E-09	0.062

Tabla 4.5. Validación del error sobre las salidas de interés por el modelo subrogado.

	Error de verificación	RMCE
$\dot{n}_{H2}$	1.4432×10^{-7}	0.3132
η_{H2}	0.2525	0.2588

4.3 RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN

La rutina de optimización fue programada para 200 iteraciones, pero convergió a las 38 iteraciones en un tiempo de estudio de 9 horas con 12 minutos y 40 segundos en la tolerancia de optimalidad establecida. Valores de tolerancia menores no llegaron a una convergencia en 200 iteraciones. Este fue el paso más costoso en recursos computacionales, sin embargo, se pudieron encontrar valores precisos para las variables de diseño.

El problema de optimización mono objetivo arrojó los valores óptimos que maximizan la eficiencia energética. En sistemas bioelectroquímicos es usual medir la eficiencia de remoción del contaminante orgánico, sin embargo, investigaciones con problemas de optimización multiobjetivo en celdas de combustible microbianas arrojan óptimos incompatibles entre la eficiencia energética y eficiencia de remoción del contaminante orgánico (K. Yang et al., 2017). Aparentemente, a mayor eficiencia

energética eléctrica se pierde capacidad de remoción de contaminante orgánico, lo cual parece ser el caso en el diseño estudiado en esta tesis.

4.3.1 Valores óptimos de las variables de diseño

Los valores óptimos encontrados se ilustran en la **Tabla 4.6**, el software almacena en la documentación del estudio la misma información que en el estudio de simulación de la etapa 1 de este esquema de modelación para los valores de operación óptimos. El valor de velocidad de entrada del fluido óptimo se traduce a un tiempo de residencia de 10.5 h según la ecuación. Los valores derivados como la remoción de sustrato (por la concentración de sustrato en la salida), la corriente total y la producción molar de hidrógeno se obtienen de la información obtenida en la simulación empleando los valores encontrados en esta etapa.

4.3.2 Resultados de la simulación en valores óptimos de diseño

En la **Figura 4.11** se muestra el perfil de concentración de sustrato a lo largo del reactor. Se observa comportamiento similar a la simulación del caso base a simple vista. Sin embargo, en la salida no se aprecia un gradiente de concentración tan atenuado como en el caso base. Obteniendo el valor derivado de concentración media en el puerto de salida, en las herramientas de post procesamiento de resultados de COMSOL, se encuentra que la concentración de salida es 11.61 mol/m^3 . Esto representa una remoción de sustrato orgánico del 30% únicamente, lo cual concuerda con trabajos previos que comparan estos criterios de desempeño. Un problema de optimización multiobjetivo podría armonizar esta discrepancia, encontrando un valor intermedio entre la eficiencia de remoción de contaminante y la eficiencia energética (Rousseau, Etcheverry, et al., 2020).

Tabla 4.6. Valores óptimos obtenidos por el algoritmo de optimización.

Variable de diseño	v_0 (m/s)	$C_{S,0}$ (mol/m ³)	V_{app} (V)
Estimación inicial	5.0×10^{-3}	19.00	1.0
Valor óptimo	3.32×10^{-3}	16.51	0.96

Otra cantidad relevante para la producción de corriente es la concentración de biomasa (**Figura 4.12**) en la biopelícula (Pinto et al., 2012; Torres et al., 2007). Se ha encontrado que biopelículas desarrolladas con mayor cantidad de bacterias electroactivas alcanzan mayores densidades de corriente en el bioánodo. En la simulación con valores óptimos de variables de diseño se alcanza a duplicar la concentración de biomasa en el bioánodo a 45 mol/m^3 . Esto evidentemente favorece la densidad de corriente alcanzada en el sistema, como se observa en la **Figura 4.13**. En la **Tabla 4.7** se presentan las densidades de corriente promedio de cada celda detalladamente.

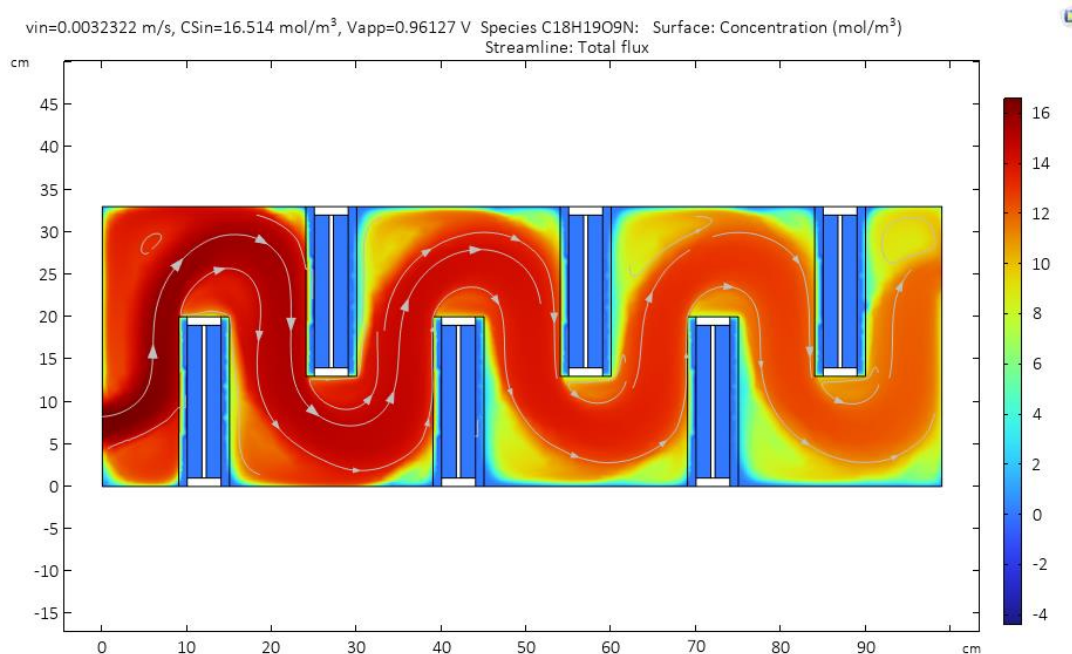


Figura 4.11. Perfil de concentración de sustrato, simulación a valores óptimos. La concentración de sustrato solo disminuye un 30%.

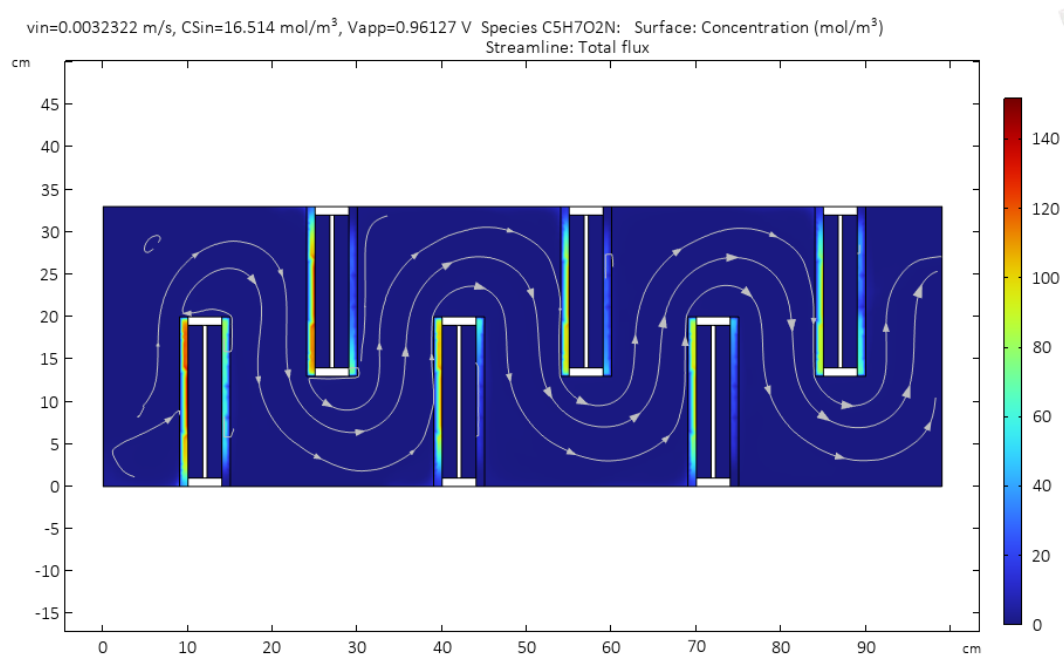


Figura 4.12. Perfil de concentración de biomasa en valores óptimos.

Por la celda, tomando en cuenta los 6 módulos de celda, circulan 0.027948 A de corriente. Esta corriente resulta de la integración de la corriente en cada dominio del electrodo.

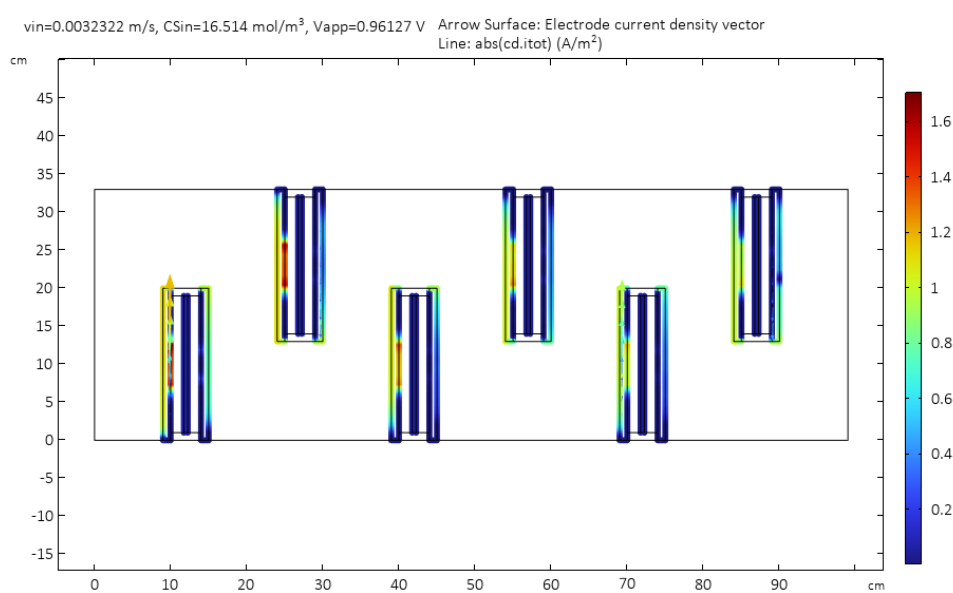


Figura 4.13. Perfiles de densidad de corriente en las celdas, simulación en valores óptimos.

Tabla 4.7. Valores óptimos de densidad de corriente en el bioánodo y el cátodo.

Módulo	$j_{an} (A m^{-2})$	$j_{cat} (A m^{-2})$
1	0.431	0.075
2	0.352	0.057
3	0.284	0.040
4	0.292	0.042
5	0.275	0.038
6	0.309	0.047

La productividad de hidrógeno se ve drásticamente incrementada en la simulación con valores óptimos. Las concentraciones de hidrógeno (**Figura 4.14**) en cada cátodo son prácticamente duplicadas; los flujos molares de hidrógeno aumentan en un factor de 20 y la eficiencia energética en un factor de 10. En la **Tabla 4.8** se reportan los valores de producción de hidrógeno en términos de concentración y de flujo molar, valores óptimos.

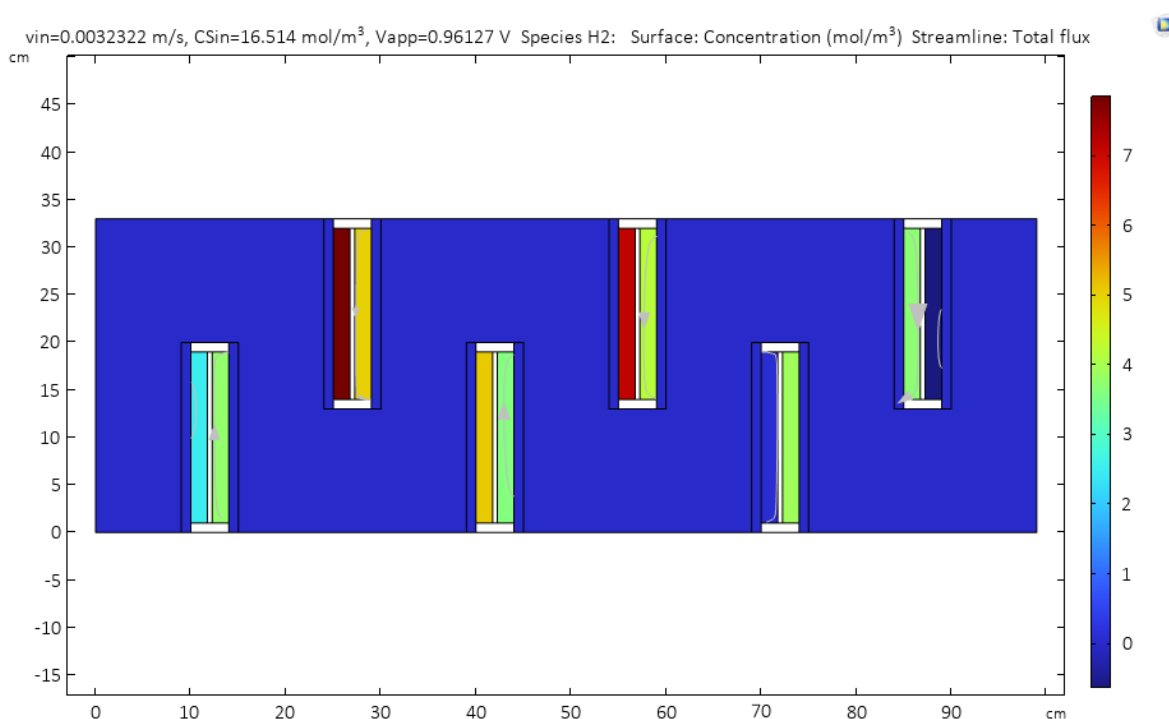


Figura 4.14. Perfiles de concentración de hidrógeno por celda en simulación con valores óptimos.

Tabla 4.8. Producción de hidrógeno tras optimización, en términos de concentración y de producción molar.

Módulo	C_{H_2} (mol m ⁻³)	n_{H_2} (mol s ⁻¹)
1	3.128	3.21×10^{-8}
2	6.428	8.48×10^{-8}
3	4.346	4.29×10^{-8}
4	5.657	5.78×10^{-8}
5	1.995	3.91×10^{-9}
6	1.532	2.92×10^{-8}

Estos son los valores óptimos de flujo molar de hidrógeno que maximizan la eficiencia del sistema, la suma de los flujos molares de hidrógeno de cada celda es 2.51×10^{-7} mol s⁻¹. La eficiencia de recuperación de energía eléctrica está dada por (3.36):

$$\eta_{H_2} = \frac{n_{H_2} \Delta H_{H_2}}{I_{MEC} V_{app}} = \frac{2.51 \times 10^{-7} \frac{mol}{s} * 285,830 \frac{J}{mol}}{0.027948 A * 0.96 V} \times 100 = 267\%$$

Con una producción molar de hidrógeno de 2.51×10^{-7} mol s⁻¹, aproximadamente 0.021 mol de hidrógeno por día. La corriente eléctrica alcanzada en la totalidad de módulos de celda bajo estas condiciones aumentó a 0.028 A, que resulta en una eficiencia de recuperación de energía eléctrica del sistema de 267%, que es un incremento drástico. Este puede explicarse por la mayor alimentación de materia prima (es decir, carga orgánica en el agua residual) y, si se controla adecuadamente en la operación real, el reactor se convertiría en un diseño viable en términos de producción energética, recuperando toda la energía eléctrica suministrada y transformando una fracción considerable de la energía química presente en el sustrato en energía aprovechable dado a que el hidrógeno es un vector energético.

A pesar de que la maximización de la eficiencia de recuperación de energía eléctrica aumenta sustancialmente el desempeño de la celda, resulta perjudicial para otros criterios de desempeño, como predicho por (Abu-Reesh, 2020) para celdas de

combustible microbianas. Recopilando datos de este paso de simulación se obtiene una concentración de sustrato en la salida del reactor de 11.61 mol m^{-3} , equivalente a $4.56 \text{ kg}_{\text{DQO}}$ por metro cúbico. Esto es no solamente alejado de los estándares de descarga señalados en la normatividad (de 180 g/L en México) sino que representa una eficiencia de remoción de contaminante orgánico de solo 30%, indicando que el exceso de sustrato podría inhibir el metabolismo microbiano, además de resultar inadmisibles para tratamiento de aguas residuales. Además, este exceso de sustrato y biomasa representaría mayor riesgo de contaminación para el compartimiento catódico.

En resumen, se encuentra que optimizar la eficiencia de recuperación de energía eléctrica puede, por sí solo, mejorar el desempeño de CEM para hacerlos viables energéticamente en el mercado, aplicando pequeños cambios en las variables de diseño. Se predice una eficiencia de recuperación energética máxima de 267 % incrementando la velocidad de alimentación del líquido (disminuyendo el tiempo de retención hidráulica) y con aumentos de 35 % de concentración de alimentación de sustrato y pequeñas reducciones de voltaje aplicado. Esto representa, a la vez, un aumento de 10 veces la eficiencia de recuperación energética predicha en el caso base y de 5 veces la encontrada en los trabajos experimentales.

5 CONCLUSIONES

El esquema de modelación matemática adoptado en este trabajo y las estrategias de solución empleadas hicieron posible la descripción de procesos bioelectroquímicos a diferentes escalas.

Una investigación numérica rigurosa llevada a cabo para un reactor probado experimentalmente a escala semipiloto se realizó tomando en cuenta una biopelícula con un espesor fijo desarrollada sobre un ánodo de material de carbón poroso, involucrando mecánica de fluidos en medio poroso, transporte de masa de diferentes especies bioquímicas relevantes y electroquímica descrita por modelos de distribución de corriente secundaria. Los resultados de esta modelación matemática muestran una aproximación considerablemente aceptable a los datos observados experimentalmente. El modelo propuesto estima satisfactoriamente la remoción de materia orgánica en el sistema y obtiene una subestimación de la eficiencia energética del sistema, debida, probablemente, a las diversas perturbaciones que se presentan operando esta clase de sistemas, como la naturaleza de los microorganismos presentes en el reactor y la cambiante composición del agua residual municipal en la operación real. Estas perturbaciones fueron abordadas por técnicas de análisis estequiométrico empleadas comúnmente en tratamiento biológico de aguas residuales, en el campo de la ingeniería ambiental.

El software empleado cuenta con herramientas que facilitan el análisis del modelo matemático. Mediante un análisis de sensibilidad global y tomando en cuenta la incertidumbre de tres variables de diseño seleccionadas, se cuantificó la influencia de estas entradas sobre la productividad y la eficiencia energética de la celda, resultando la velocidad de entrada del fluido, o bien, el tiempo de residencia de la materia orgánica en el reactor, es determinante en el desempeño del proceso.

Las incertidumbres estimadas permitieron evaluar una función objetivo formulada, con restricciones definidas en límites inferiores y superiores de estas variables de diseño, sobre el modelo basado en ecuaciones diferenciales parciales. Este estudio

encontró que realizando pequeños cambios en la operación de la celda mejoran en gran medida la eficiencia energética, logrando incrementarse más de 4 veces respecto a la eficiencia observada durante la operación real. El valor óptimo de velocidad de entrada de fluido (el tiempo de residencia) de 10.5 h resulta favorable en operación en plantas de tratamiento de aguas residuales, y el voltaje aplicado óptimo disminuye la entrada de energía por la fuente de poder externa, sin embargo, al incrementar la concentración de sustrato en el agua residual a los valores óptimos encontrados de 16.5 mol/m^3 , equivalente a 6,500 mg/L de DQO, puede resultar problemático en una planta tratadora municipal que recibe concentraciones de contaminante notoriamente menores y, además, son muy variables.

6 TRABAJO FUTURO

A pesar de contar con información obtenida por resultados experimentales, es importante realizar una validación experimental tanto del modelo construido como de los valores óptimos de las variables de diseño encontrados.

Debido a limitaciones computacionales, la implementación del modelo del se vio limitada. La geometría fue construida en 3D y pudo analizarse la hidrodinámica en tres dimensiones con los recursos disponibles. Desafortunadamente, al acoplar físicas nuevas la memoria disponible del equipo resultó insuficiente. El estudio del modelo en 3 dimensiones puede ofrecer nueva información para futura implementación de un diseño similar y potencialmente ayudar al escalamiento.

En este trabajo se estudió un sustrato genérico con una fórmula molecular empírica para la simulación de los procesos bioelectroquímicos. Las reacciones de reducción de estas moléculas se asumen que ocurren en un solo paso. En la realidad, numerosas especies químicas de distinta naturaleza, soluble o suspendida, con distinto grado de reducción, inorgánicos y hasta compuestos inhibidores, están presentes en el agua residual. Podrían tomarse en cuenta cada especie detectada estudiando la degradación de estos compuestos como cadena de reacciones. Adicionalmente, se asumen únicamente especies electroactivas, capaces de la degradación de sustrato como precursor de especies iónicas, y no electroactivas, capaces de producir otros compuestos, como el metano. En este trabajo, se despreció el metano y el dióxido de carbono de los balances de masa. Aunque el diseño seleccionado en el capítulo II reporta producción de hidrógeno prácticamente puro, la evaluación del reactor tomando en cuenta otras especies gaseosas puede ser de utilidad para estudiar técnicas de separación y purificación en otros sistemas sin membrana.

En este trabajo se modeló la distribución de corriente secundaria, tomando en cuenta sobrepotenciales de activación por cinética electroquímica. Esto resulta válido para la clase de anolito que se estudia, el agua residual, que tiene baja conductividad y se

puede asegurar que la concentración de especies iónicas es baja. Sin embargo, un estudio de distribución de corriente terciaria, tomando en cuenta flujo de especies cargadas por migración, puede ofrecer más información que permitiría optimizar las características del electrolito.

Como se discutió en los resultados de la optimización, para sistemas bioelectroquímicos es usual medir su desempeño en términos tanto de eficiencia energética como de remoción de contaminante orgánico. Este problema monoobjetivo fue resuelto solo en términos de la primera, sin embargo, y no sorprendentemente, se detectó, como es de conocimiento previo, que la mejora en la eficiencia energética empeora el grado de remoción de materia orgánica. En un mundo donde el agua es un recurso cada vez más competido, un problema de optimización multiobjetivo que busque maximizar ambos criterios resultaría benéfico no solo económicamente, sino ambientalmente, en el creciente contexto de economía circular y agotamiento de recursos.

Se puede someter el diseño propuesto, construido en el modelo dentro del software, para variar la geometría o el arreglo de los electrodos para encontrar un diseño más eficiente.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Abu-Reesh, I. M. (2020). Single-and multi-objective optimization of a dual-chamber microbial fuel cell operating in continuous-flow mode at steady state. *Processes*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/pr8070839>
- Ahn, Y., Im, S., & Chung, J. W. (2017). Optimizing the operating temperature for microbial electrolysis cell treating sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45), 27784–27791. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.139>
- Aiyer, K. (2021, November). *Amping Up the World of Electromicrobiology*. <https://asm.org/Articles/2021/November/Amping-Up-the-World-of-Electromicrobiology>
- Al-Shara, N. K., Sher, F., Iqbal, S. Z., Curnick, O., & Chen, G. Z. (2020). Design and optimization of electrochemical cell potential for hydrogen gas production. *Journal of Energy Chemistry*, 52, 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.026>
- Armaroli, N., & Balzani, V. (2011). The legacy of fossil fuels. *Chemistry - An Asian Journal*, 6(3), 768–784. <https://doi.org/10.1002/asia.201000797>
- Aryal, N., Ammam, F., Patil, S. A., & Pant, D. (2017). An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide. *Green Chemistry*, 19(24), 5748–5760. <https://doi.org/10.1039/c7gc01801k>
- Ashraf, H. M., & Abu-Reesh, I. M. (2024). Variance-based global sensitivity analysis of a multi-population, single-chamber microbial fuel cell operating in continuous flow mode at steady state. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(9), 10131–10145. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03429-6>
- Bai, Z., Mu, L., & Lin, H. C. (2020). Green product design based on the BioTRIZ multi-contradiction resolution method. *Sustainability (Switzerland)*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/su12104276>
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V, Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H., & Vavilin, V. A. (2002). *The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)*. <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/45/10/65/30636/65.pdf>
- Bellgardt, K.-H. (2000). Bioprocess Models. In *Bioreaction Engineering: Modeling and Control*, 44–105. Springer.

- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., & Steyer, J.-P. (2001). Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process. *Biotechnology and Bioengineering*, 75(4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bit.10036>
- Beyenal, H., & Babauta, J. T. (2015). *Biofilms in Bioelectrochemical Systems: From Laboratory Practice to Data Interpretation*. Wiley.
- Biegler, L. T., Ghattas, O., Heinkenschloss, M., Van, B., & Waanders, B. (2003). Large-Scale PDE-Constrained Optimization: An Introduction. *Introduction*, 1–9.
- Blanch, H. W., & Clark, D. S. (1995). *Biochemical Engineering*. CRC Press.
- Bo, T., Zhu, X., Zhang, L., Tao, Y., He, X., Li, D., & Yan, Z. (2014). A new upgraded biogas production process: Coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor. *Electrochemistry Communications*, 45, 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.05.026>
- Bonnet, B., Dochain, D., & Steyer, J.-P. (2007). Dynamical modelling of an Anaerobic Digestion Fluidized Bed Reactor. *Water Science and Technology*, 36(5), 285–292.
- Borole, A. P., Reguera, G., Ringeisen, B., Wang, Z. W., Feng, Y., & Kim, B. H. (2011). Electroactive biofilms: Current status and future research needs. In *Energy and Environmental Science*, 4(12), 4813–4834. <https://doi.org/10.1039/c1ee02511b>
- Carstensen, J. (1996). *Identification of Wastewater Processes*. <https://www.researchgate.net/publication/36222289>
- Casula, E., Molognoni, D., Borràs, E., & Mascia, M. (2021). 3D modelling of bioelectrochemical systems with brush anodes under fed-batch and flow conditions. *Journal of Power Sources*, 487. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229432>
- Cheng, S., & Logan, B. E. (2007). Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *PNAS*, 104, 18871–18873. <https://doi.org/10.1111/j.1365>
- Chezeau, B., & Vial, C. (2019). Modeling and Simulation of the Biohydrogen Production Processes. In *Biohydrogen*, 445–483. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64203-5.00019-8>

- Comsol. (2022). *The Uncertainty Quantification Module User's Guide*.
www.comsol.com/blogs
- Cucu, A., Costache, T. A., Tiliakos, T., Cucu, A., Costache, T. A., Divona, M., Tiliakos, A., Stamatina, I., & Ciocanea, A. (2013). Microbial Electrolysis Cell: Hydrogen Production Using Microbial Consortia from Romanian Waters. In *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 8(3).
<https://www.researchgate.net/publication/256459371>
- Dange, P., Pandit, S., Jadhav, D., Shanmugam, P., Gupta, P. K., Kumar, S., Kumar, M., Yang, Y. H., & Bhatia, S. K. (2021). Recent developments in microbial electrolysis cell-based biohydrogen production utilizing wastewater as a feedstock. In *Sustainability (Switzerland)* 13(16). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/su13168796>
- Day, J. R., Heidrich, E. S., & Wood, T. S. (2022). A scalable model of fluid flow, substrate removal and current production in microbial fuel cells. *Chemosphere*, 291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132686>
- Dionisi, D. (2017). *Biological Wastewater Treatment Processes: Mass and Heat Balances*. Taylor & Francis Group, LLC.
- Dudley, H. J., Lu, L., Ren, Z. J., & Bortz, D. M. (2019). Sensitivity and bifurcation analysis of a differential-algebraic equation model for a microbial electrolysis cell. *SIAM Journal on Applied Dynamical Systems*, 18(2), 709–728.
<https://doi.org/10.1137/18M1172223>
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M. (David M.), & Lasdon, L. S. (2001). *Optimization of chemical processes*. McGraw-Hill.
- Ekama, G. A. (2009). Using bioprocess stoichiometry to build a plant-wide mass balance based steady-state WWTP model. *Water Research*, 43(8), 2101–2120.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.036>
- Escapa, A., Mateos, R., Martínez, E. J., & Blanes, J. (2016). Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. from laboratory to pilot plant and beyond. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55, 942–956. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.029>
- Escapa, A., San-Martín, M. I., Mateos, R., & Morán, A. (2015). Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater

- treatment: Bottlenecks and limitations. *Bioresource Technology*, 180, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.096>
- Falcone, P. M., Hiete, M., & Sapio, A. (2021). Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 31. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100506>
- Fan, Y., Hu, H., & Liu, H. (2007). Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, 171(2), 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.220>
- Flores-Estrella, R. A., Alcaraz-Gonzalez, V., & Haarstrick, A. (2022). A Catalytic Effectiveness Factor for a Microbial Electrolysis Cell Biofilm Model. *Energies*, 15(11), 4179. <https://doi.org/10.3390/en15114179>
- Flores-Estrella, R. A., Garza-Rubalcava, U. de J., Haarstrick, A., & Alcaraz-González, V. (2019). A dynamic biofilm model for a Microbial Electrolysis Cell. *Processes*, 7(4), 183. <https://doi.org/10.3390/pr7040183>
- Gadkari, S., Gu, S., & Sadhukhan, J. (2018). Towards automated design of bioelectrochemical systems: A comprehensive review of mathematical models. In *Chemical Engineering Journal*, 343, 303–316. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.005>
- García-Moreno, A. I., González-Barbosa, J. J., Hurtado-Ramos, J. B., Ornelas-Rodríguez, F. J., & Ramírez-Pedraza, A. (2016). Análisis de la sensibilidad en un modelo de calibración cámara-LiDAR. *Revista Internacional de Metodos Numericos Para Calculo y Diseno En Ingenieria*, 32(4), 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.rimni.2015.05.002>
- Gautam, R., Nayak, J. K., Talapatra, K. N., Amit, & Ghosh, U. K. (2021). Assessment of different organic substrates for Bio-Electricity and Bio-Hydrogen generation in an Integrated Bio-Electrochemical System. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.223>
- Gil-Carrera, L., Escapa, A., Carracedo, B., Morán, A., & Gómez, X. (2013). Performance of a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell (MEC) under several hydraulic retention times and applied voltages. *Bioresource Technology*, 146, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.020>

- Gil-Carrera, L., Escapa, A., Mehta, P., Santoyo, G., Guiot, S. R., Morán, A., & Tartakovsky, B. (2013). Microbial electrolysis cell scale-up for combined wastewater treatment and hydrogen production. *Bioresource Technology*, 130, 584–591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.062>
- Gil-Carrera, L., Mehta, P., Escapa, A., Morán, A., García, V., Guiot, S. R., & Tartakovsky, B. (2011). Optimizing the electrode size and arrangement in a microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 102(20), 9593–9598. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.026>
- Gildemyn, S., Rozendal, R. A., & Rabaey, K. (2017). A Gibbs Free Energy-Based Assessment of Microbial Electrocatalysis. In *Trends in Biotechnology* 35(5), 393–406. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.02.005>
- Gude, V. G. (2016). Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview. In *Journal of Cleaner Production*, 122, 287–307. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.022>
- Hangos, K., & Cameron, I. (2001). *Process Modelling and Model Analysis*, 4. Academic Press.
- Harnisch, F., & Holtmann, D. (2019). *Bioelectrosynthesis* (F. Harnisch & D. Holtmann, Eds.). Springer.
- He, Ch., Ju, J., Jian, D., Jiao, Y., Jing, Y., Li, G., Li, P., Liu, Z., Lu, C., Ma, K., Yan, S., Zhang, Q., Zhang, Z., Zhang, H., Zhao, S., & Zhu, S. (2021). Waste to Renewable Biohydrogen: Volume 1: Advances in Theory and Experiments. Elsevier Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821659-0.01001-7>
- He, Y. J., & Ma, Z. F. (2013). Robust optimal operation of two-chamber microbial fuel cell system under uncertainty: A stochastic simulation based multi-objective genetic algorithm approach. *Fuel Cells*, 13(3), 321–335. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200196>
- Heidrich, E. S., Dolfing, J., Scott, K., Edwards, S. R., Jones, C., & Curtis, T. P. (2013). Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(15), 6979–6989. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4456-7>
- Heidrich, E. S., Edwards, S. R., Dolfing, J., Cotterill, S. E., & Curtis, T. P. (2014). Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic

- wastewater at ambient temperatures for a 12month period. *Bioresource Technology*, 173, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.083>
- Henze, M., & Harremoës, P. (1997). *Wastewater treatment: Biological and Chemical Processes* (2nd ed.). Springer.
- Hernández-García, K. M., Cercado, B., Rivero, E. P., & Rivera, F. F. (2020). Theoretical and experimental evaluation of the potential-current distribution and the recirculation flow rate effect in the performance of a porous electrode microbial electrolysis cell (MEC). *Fuel*, 279. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118463>
- Hernández-García, K. M., Cercado, B., Rodríguez, F. A., Rivera, F. F., & Rivero, E. P. (2020). Modeling 3D current and potential distribution in a microbial electrolysis cell with augmented anode surface and non-ideal flow pattern. *Biochemical Engineering Journal*, 162. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107714>
- Horváth-Gönczi, N. N., Bagi, Z., Szuhaj, M., Rákhely, G., & Kovács, K. L. (2023). Bioelectrochemical Systems (BES) for Biomethane Production—Review. *Fermentation*, 9(7), 610. <https://doi.org/10.3390/fermentation9070610>
- Ieropoulos, I., Greenman, J., & Melhuish, C. (2008). Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: Stack configuration and scalability. *International Journal of Energy Research*, 32(13), 1228–1240. <https://doi.org/10.1002/er.1419>
- International Energy Agency. (2021). *World Energy Outlook 2021*. www.iea.org/weo
- Islam, A. K. M. K., Dunlop, P. S. M., Hewitt, N. J., Lenihan, R., & Brandoni, C. (2021). Bio-Hydrogen Production from Wastewater: A Comparative Study of Low Energy Intensive Production Processes. *Clean Technologies*, 3(1), 156–182. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol3010010>
- Ivase, T. J. P., Nyakuma, B. B., Oladokun, O., Abu, P. T., & Hassan, M. N. (2020). Review of the principal mechanisms, prospects, and challenges of bioelectrochemical systems. In *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 39(1). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/ep.13298>
- Jadhav, D. A., Carmona-Martínez, A. A., Chendake, A. D., Pandit, S., & Pant, D. (2021). Modeling and optimization strategies towards performance enhancement of microbial fuel cells. In *Bioresource Technology*, 320. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124256>

- Kadier, A., Simayi, Y., Abdeshahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., & Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. In *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427–443. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.008>
- Karimi Alavijeh, M., Mardanpour, M. M., & Yaghmaei, S. (2015). A generalized model for complex wastewater treatment with simultaneous bioenergy production using the microbial electrochemical cell. *Electrochimica Acta*, 167, 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.133>
- Kitching, M., Butler, R., & Marsili, E. (2017). Microbial bioelectrosynthesis of hydrogen: Current challenges and scale-up. In *Enzyme and Microbial Technology*, 96, 1–13. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2016.09.002>
- Korth, B., Rosa, L. F. M., Harnisch, F., & Picioreanu, C. (2015). A framework for modeling electroactive microbial biofilms performing direct electron transfer. *Bioelectrochemistry*, 106, 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2015.03.010>
- Krieg, T., Madjarov, J., Rosa, L. F. M., Enzmann, F., Harnisch, F., Holtmann, D., & Rabaey, K. (2019). Reactors for microbial electrobotechnology. In *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 167, 231–271. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. https://doi.org/10.1007/10_2017_40
- Lacroix, R., Silva, S. Da, Gaig, M. V., Rousseau, R., Délia, M. L., & Bergel, A. (2014). Modelling potential/current distribution in microbial electrochemical systems shows how the optimal bioanode architecture depends on electrolyte conductivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(41), 22892–22902. <https://doi.org/10.1039/c4cp02177k>
- Lalauette, E., Thammannagowda, S., Mohagheghi, A., Maness, P. C., & Logan, B. E. (2009). Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6201–6210. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.112>
- Lee, H. S., Parameswaran, P., Kato-Marcus, A., Torres, C. I., & Rittmann, B. E. (2008). Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. *Water Research*, 42(6–7), 1501–1510. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.036>

- Leicester, D. D., Amezaga, J. M., Moore, A., & Heidrich, E. S. (2020). Optimising the hydraulic retention time in a pilot-scale microbial electrolysis cell to achieve high volumetric treatment rates using concentrated domestic wastewater. *Molecules*, 25(12). <https://doi.org/10.3390/molecules25122945>
- Liang, P., Huang, X., Fan, M. Z., Cao, X. X., & Wang, C. (2007). Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77(3), 551–558. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1193-4>
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. In *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5181–5192. <https://doi.org/10.1021/es0605016>
- Lopez-Cruz, I., Moreno Raquel, S., Rojano-Aguilar, A., & Ruiz Garcia, A. (2012). Análisis de sensibilidad global de un modelo de lechugas (*Lactuca sativa* L.) cultivadas en invernadero. *Agrociencia*. <https://www.researchgate.net/publication/262648592>
- Lu, L., Xing, D., Liu, B., & Ren, N. (2012). Enhanced hydrogen production from waste activated sludge by cascade utilization of organic matter in microbial electrolysis cells. *Water Research*, 46(4), 1015–1026. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.073>
- Luo, S., Sun, H., Ping, Q., Jin, R., & He, Z. (2016). A review of modeling bioelectrochemical systems: Engineering and statistical aspects. In *Energies*, 9(2), 1–27. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en9020111>
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2008). Biofuels: A technological perspective. In *Energy and Environmental Science*, 1(5), 542–564. <https://doi.org/10.1039/b807094f>
- Maddy, J. (2004). *Hydrogen and Wales: a vision of the hydrogen economy in Wales*. University of Glamorgan.
- Marcus, A. K., Torres, C. I., & Rittmann, B. E. (2007). Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell. *Biotechnology and Bioengineering*, 98(6), 1171–1182. <https://doi.org/10.1002/bit.21533>

- Maureira, D., Romero, O., Illanes, A., Wilson, L., & Ottone, C. (2023). Industrial bioelectrochemistry for waste valorization: State of the art and challenges. In *Biotechnology Advances*, 64. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108123>
- Millington, R. J., & Quirk, J. P. (1961). Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1200–1207. <https://doi.org/10.1039/TF9615701200>
- Mintzer, I. M. (1990). Energy, Greenhouse Gases, and Climate Change. *Annu. Rev. Energy*, 15, 513–550. www.annualreviews.org
- Mohanakrishna, G. K. S. P. D. (2017). Reactor Design for Bioelectrochemical Systems. In D. Das (Ed.), *Microbial Fuel Cell A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts*, 1, 209–227. Springer International Publishing.
- Mohd Asrul, M. A., Atan, M. F., Abdul Halim Yun, H., & Lai, J. C. H. (2021). Mathematical model of biohydrogen production in microbial electrolysis cell: A review. In *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(75), 37174–37191. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.021>
- Najafpour, G. D. (2015). Bioreactor Design. In *Biochemical Engineering and Biotechnology*, 193–226. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63357-6.00006-7>
- Nam, J. Y., Tokash, J. C., & Logan, B. E. (2011). Comparison of microbial electrolysis cells operated with added voltage or by setting the anode potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17), 10550–10556. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.148>
- Paitier, A. (2017). *Etude de la mise à l'échelle des piles à combustible microbiennes : collecteurs de courant et hydrodynamique*. <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI107/these.pdf>
- Paitier, A., Haddour, N., Gondran, C., & Vogel, T. M. (2022). Effect of Contact Area and Shape of Anode Current Collectors on Bacterial Community Structure in Microbial Fuel Cells. *Molecules*, 27(7), 2245. <https://doi.org/10.3390/molecules27072245>
- Pedroza-Medina, U. R., Cházaro-Ruiz, L. F., Femat, R., & Román-Martínez, A. (2023). Optimal design of a microbial electrolysis cell for biohydrogen production. En A. Kokossis, M. C. Georgiadis, & E. N. Pistikopoulos (Eds.), *Computer Aided Chemical Engineering*, 2317–2322. Elsevier.

- Picioreanu, C., Kreft, J. U., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2004). Particle-based multidimensional multispecies biofilm model. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(5), 3024–3040. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.5.3024-3040.2004>
- Pinto, R. P., Srinivasan, B., Escapa, A., & Tartakovsky, B. (2011). Multi-population model of a microbial electrolysis cell. *Environmental Science and Technology*, 45(11), 5039–5046. <https://doi.org/10.1021/es104268g>
- Pinto, R. P., Tartakovsky, B., & Srinivasan, B. (2012). Optimizing energy productivity of microbial electrochemical cells. *Journal of Process Control*, 22(6), 1079–1086. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2012.04.005>
- Popat, S. C., & Torres, C. I. (2016). Critical transport rates that limit the performance of microbial electrochemistry technologies. *Bioresource Technology*, 215, 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.136>
- Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., & Keller, J. (2010). *Bioelectrochemical Systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application*. IWA Publishing.
- Rader, G. K., & Logan, B. E. (2010). Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 8848–8854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.033>
- Rauch, W., Vanhooren, H., & Vanrolleghem, P. A. (1999). A Simplified Mixed-Culture Biofilm Model. *Water Resource*, 33(9), 2148-2162. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00415-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00415-1)
- Renslow, R., Babauta, J., Kuprat, A., Schenk, J., Ivory, C., Fredrickson, J., & Beyenal, H. (2013). Modeling biofilms with dual extracellular electron transfer mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(44), 19262–19283. <https://doi.org/10.1039/c3cp53759e>
- Retka Schill, S., & Jessen, H. (2013). *Perspectives on 2013*. Ethanol Producer Magazine. <https://ethanolproducer.com/articles/perspectives-on-2013-9270>
- Reyes-Vidal, Y., López-Maldonado, J., Castañeda, F., Orozco, G., & Rivera, F. F. (2018). Evaluation of Inlet Design and Flow Rate Effect on Current Density Distribution in a Microbial Electrolysis Cell Using Computational Simulation Techniques, Coupling Hydrodynamics and Bioanode Kinetics. *International*

Journal of Chemical Reactor Engineering, 16(11), 20170259.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0259>

- Rivera, I., Schröder, U., & Patil, S. A. (2018). Microbial electrolysis for biohydrogen production: Technical aspects and scale-up experiences. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation*, 871–898. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00036-4>
- Rizzo, A., Boano, F., Revelli, R., & Ridolfi, L. (2013). Can microbial fuel cells be an effective mitigation strategy for methane emissions from paddy fields? *Ecological Engineering*, 60, 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.033>
- Rousseau, R., Etcheverry, L., Roubaud, E., Basséguy, R., Délia, M. L., & Bergel, A. (2020). Microbial electrolysis cell (MEC): Strengths, weaknesses and research needs from electrochemical engineering standpoint. In *Applied Energy*, 257, 113938. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113938>
- Rousseau, R., Ketep, S. F., Etcheverry, L., Délia, M. L., & Bergel, A. (2020). Microbial electrolysis cell (MEC): A step ahead towards hydrogen-evolving cathode operated at high current density. *Bioresource Technology Reports*, 9, 100399. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100399>
- Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C., & Figueiredo, J. L. (2013). HYDROGEN PRODUCTION BY ALKALINE WATER ELECTROLYSIS. En *Quim. Nova*, 36(8).
- Shuler, M. L., & Kargi, F. (2001). *Bioprocess Engineering: Basic Concepts* (Second ed). Prentice Hall.
- Sleutels, T. H. J. A., Ter Heijne, A., Buisman, C. J. N., & Hamelers, H. V. M. (2012). Bioelectrochemical systems: An outlook for practical applications. In *ChemSusChem*, 5(6), 1012–1019. Wiley-VCH Verlag.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201100732>
- Soeder, D. J. (2020). Fracking and the environment: A scientific assessment of the environmental risks from hydraulic fracturing and fossil fuels. In *Fracking and the Environment: A Scientific Assessment of the Environmental Risks from Hydraulic Fracturing and Fossil Fuels*. Springer International Publishing.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-59121-2>
- Sun, M., Sheng, G. P., Zhang, L., Xia, C. R., Mu, Z. X., Liu, X. W., Wang, H. L., Yu, H. Q., Qi, R., Yu, T., & Yang, M. (2008). An MEC-MFC-coupled system for

- biohydrogen production from acetate. *Environmental Science and Technology*, 42(21), 8095–8100. <https://doi.org/10.1021/es801513c>
- Tartakovsky, B., Mehta, P., Santoyo, G., & Guiot, S. R. (2011). Maximizing hydrogen production in a microbial electrolysis cell by real-time optimization of applied voltage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17), 10557–10564. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.162>
- Tchobangolous, G., Burton, F. L., & Stensel, D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse: Vol. II*. Metcalf & Eddy, Inc. by McGraw Hill Companies, Inc.
- Torres, C. I., Kato Marcus, A., & Rittmann, B. E. (2007). Kinetics of consumption of fermentation products by anode-respiring bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77(3), 689–697. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1198-z>
- Vanrolleghem, P. A. (1998). Bioprocess Model Identification. En *Advanced Instrumentation, Data Interpretation, and Control of Biotechnological Processes*, 251–318. Springer-Science.
- von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal* (IWA Publishing, Volume 1).
- Wagner, R. C., Regan, J. M., Oh, S. E., Zuo, Y., & Logan, B. E. (2009). Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells. *Water Research*, 43(5), 1480–1488. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.037>
- Wang, A., Sun, D., Cao, G., Wang, H., Ren, N., Wu, W. M., & Logan, B. E. (2011). Integrated hydrogen production process from cellulose by combining dark fermentation, microbial fuel cells, and a microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 102(5), 4137–4143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.137>
- Wanner, O., & Gujer, W. (1986). A Multispecies Biofilm Model. *Biotechnology Bioengineering*, 28, 314–328. <https://doi.org/10.1002/bit.260280304>
- Yang, K., He, Y., & Ma, Z. (2017). Multi-objective steady-state optimization of two-chamber microbial fuel cells. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(8), 1000–1012. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.019>
- Yang, Y., Xu, M., Guo, J., & Sun, G. (2012). Bacterial extracellular electron transfer in bioelectrochemical systems. In *Process Biochemistry*, 47(12), 1707–1714. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.07.032>

- Yasri, N., Roberts, E. P. L., & Gunasekaran, S. (2019). The electrochemical perspective of bioelectrocatalytic activities in microbial electrolysis and microbial fuel cells. In *Energy Reports*, 5, 1116–1136. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.007>
- Yin, Y., Fu, C., & Ma, F. (2019). Global Sensitivity Analysis of a Microbial Fuel Cell Model. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(11), 10592–10606. <https://doi.org/10.20964/2019.11.55>
- Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. In *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>
- Zeng, Y., Choo, Y. F., Kim, B. H., & Wu, P. (2010). Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(1), 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.101>
- Zhai, H. (2019). Advanced Membranes and Learning Scale Required for Cost-Effective Post-combustion Carbon Capture. *IScience*, 13, 440–451. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.03.006>
- Zhang, X.-C., & Halme, A. (1995). MODELLING OF A MICROBIAL FUEL CELL PROCESS. In *BIOTECHNOLOGY LETTERS*, 17(8), 809–814. <https://doi.org/10.1007/BF00129009>

8 INFORME DE ANÁLISIS DE SIMILITUD

DISEÑO ÓPTIMO DE CELDAS ELECTROLÍTICAS MICROBIA...

Por: PURIEL ROBERTO EDROZA MEDINA

A partir de: 11 jun 2025 10:53:01
29,875 words - 377 matches - 220 sources

Índice de similitud

14%

Modo: Informe de similitud

texto del trabajo:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS PROGRAMA DE POSGRADO
EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS "DISEÑO ÓPTIMO DE

28

CELDA ELECTROLÍTICA MICROBIANA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO

52

" TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS PRESENTA

29

: PEDROZA MEDINA URIEL ROBERTO D I R E C T O R : DRA. ALICIA ROMÁN MARTÍNEZ C O D I R E C T O R : DR. LUIS FELIPE CHÁZARO
RUIZ

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. JUNIO 2025 UASLP-Sistema de Bibliotecas Repositorio Institucional Tesis digitales
Restricciones de uso DERECHOS RESERVADOS PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL Todo el material
contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos
Mexicanos. El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de
autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el
autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y
sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor . Diseño óptimo de

1

celdas electrolíticas microbianas para la producción de biohidrógeno

52

© 2025 por Uriel Roberto Pedroza Medina / Alicia Román Martínez is licensed under se distribuye bajo una licencia

9 ANEXOS

ANEXO 1. PARÁMETROS USADOS EN EL MODELO

Tabla 0.1. Parámetros usados en el modelo. Valor, unidades y fuente bibliográfica.

Parámetro	Valor	Unidades	Referencia
Parámetros geométricos			
A_{an} (*6)	2.73	$m^2 m^{-3}$	Heidrich, 2012
A_{cat} (*6)	3.6	$m^2 m^{-3}$	Heidrich, 2012
Alto de celda (L)	0.3	m	Heidrich, 2013
Diámetro de puertos	0.03	m	Heidrich, 2013
Espesor de membrana	3×10^{-5}	m	ENTEK, Ltd.
Parámetros cinéticos y de transporte			
K_s , constante de Monod de sustrato	10	$mol m^{-3}$	Cucu, 2013
k_1 , tasa de consumo de sustrato	8.14×10^{-5}	$Mol m^{-3} s^{-1}$	Henze, 1997
k_2 , tasa de consumo por bacterias	1×10^{-4}	s^{-1}	Henze, 1997
k_d , tasa de decaimiento celular	5.8×10^{-7}	s^{-1}	Pedroza-Medina et al., 2023
D_s , difusividad de sustrato	5.3×10^{-10}	$m^2 s^{-1}$	Henze, 1997
D_x , difusividad de biomasa	3×10^{-10}	$m^2 s^{-1}$	Casula, 2021

D _C , difusividad de CO ₂	1.85 x10 ⁻⁹	m ² s ⁻¹	Engineering Toolbox
D _H , difusividad de protón	9 x10 ⁻⁹	m ² s ⁻¹	Casula, 2021
D _{H2} , difusividad de hidrógeno	5.11 x10 ⁻⁹	m ² s ⁻¹	Engineering Toolbox
Parámetros electroquímicos			
Conductividad del efluente	0.17	S m ⁻¹	Heidrich, 2013
Conductividad, buffer	10.8	S m ⁻¹	Engineering Toolbox
Conductividad del ánodo (tela de carbono)	370	S m ⁻¹	Engineering Toolbox
Conductividad del cátodo (malla inox)	1.4x10 ⁶	S m ⁻¹	Engineering Toolbox
Conductividad de la biopelícula	5x10 ⁻⁴	S m ⁻¹	Pedroza-Medina et al., 2023

ANEXO 2. INFORMACIÓN EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE HEIDRICH

La información proporcionada en (Heidrich et al., 2013) se encuentra en las figuras A1, A2 y A3, para un tiempo de operación de 85 días.

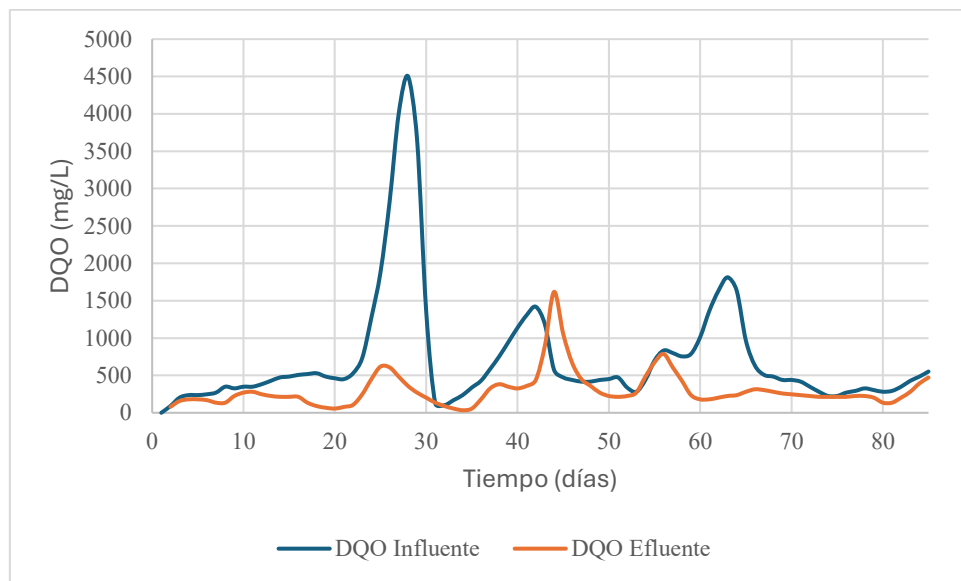


Figura 0.1. Información del DQO entrante y saliente durante la operación.

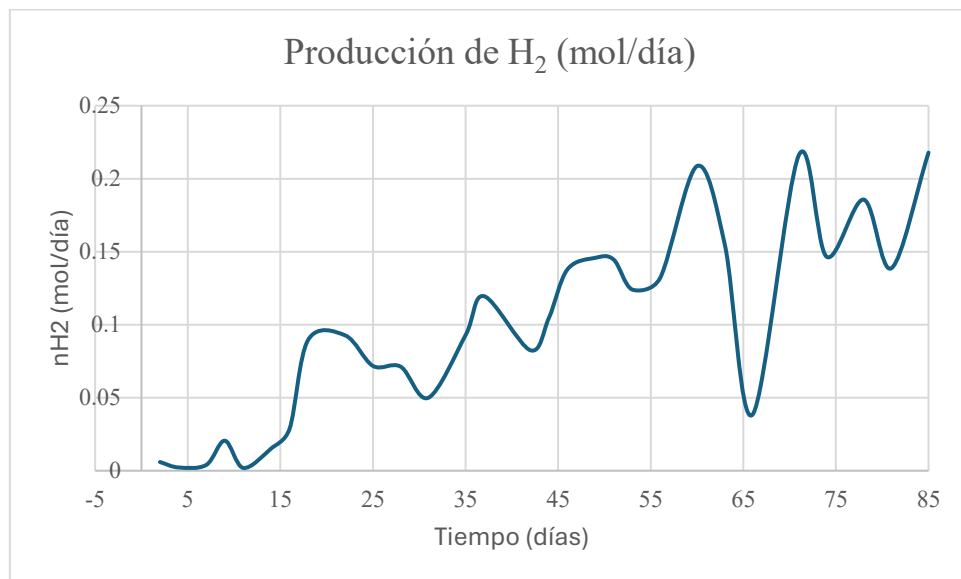


Figura 0.2. Producción de hidrógeno diaria (NOTA: los muestreos no fueron diarios).

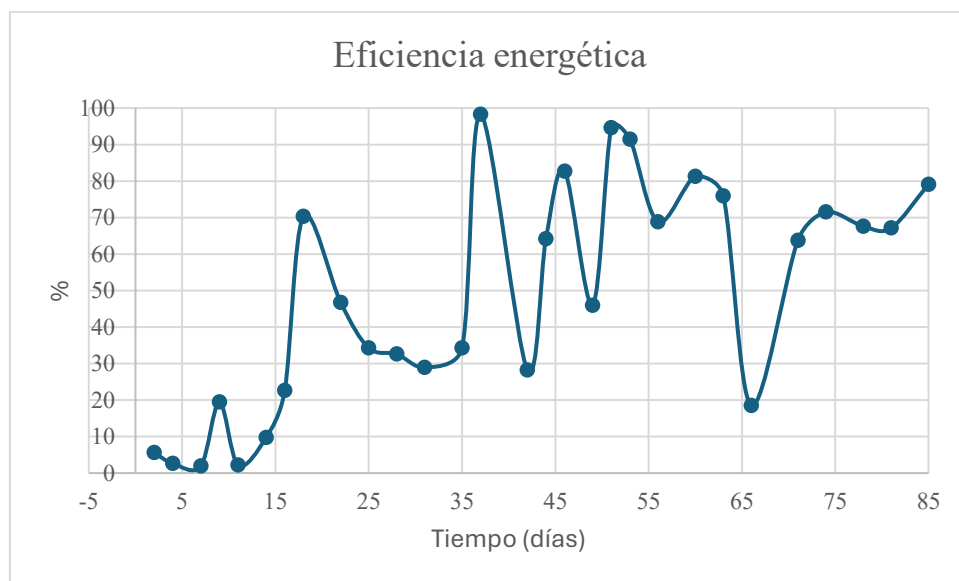


Figura 0.3. Porcentaje de eficiencia de recuperación energética encontrada por día.

Tabla 0.1. Desempeño individual de cada módulo a lo largo de 12 meses. El módulo 4 fue retirado pues falló desde el inicio de la operación.

	Densidad de potencia (mW/m ²)	Eficiencia energética (%)	Corriente (A)	Hidrógeno (mol/día)
Celda 1	0.62	18.1	0.000164	0.001719
Celda 2	0.71	77.2	0.000188	0.007839
Celda 3	0.88	60.7	0.000233	0.006862
Celda 5	0.65	44.4	0.000172	0.004304
Celda 6	0.44	50.6	0.000116	0.004263