

Capítulo 3. Caracterización de las CMB

3.1 Fundamentos de la generación de voltaje en una CMB

3.1.1 Termodinámica y la fuerza electromotriz

La electricidad se genera en una CMB sólo si la reacción global es termodinámicamente favorable. La reacción puede ser evaluada en términos de la energía libre de Gibbs, expresada en Joules (J), la cual es una medida del trabajo máximo que se puede derivar de la reacción (Newman, 1973; Bard y col., 1985), calculada como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\pi) \quad (3-1)$$

donde

ΔG_r (J): es la energía libre de Gibbs para las condiciones específicas

ΔG_r^0 (J): es la energía libre de Gibbs en condiciones estándar: 298.15 K, 1 bar de presión y una concentración de 1 M para todas las especies

R (8.31447 J mol⁻¹ K⁻¹): es la constante universal de los gases

T (K): es la temperatura absoluta

Π (sin unidades): es el cociente de la reacción calculada como las actividades de los productos divididas por las de los reactivos

La reacción estándar de energía libre de Gibbs se calcula a partir de energías tabuladas de la formación de compuestos orgánicos en agua, las cuales están disponibles en muchas fuentes (Thauer y col., 1977; Amend y Shock, 2001; Alberty, 2003).

Para los cálculos en las CMB, es más conveniente evaluar la reacción en términos de la fuerza electromotriz total de la celda (E_{fem}), E_{fem} (V), definido como la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Esto está relacionado con el trabajo, W (J), producido por la celda, o

$$W = E_{fem} Q = -\Delta G_r \quad (3-2)$$

donde

$Q = nF$: es la carga transferida en la reacción expresada en Coulombs y se determina por el número de electrones intercambiados en la reacción

n: es el número de electrones por mol de reacción

F (9.64853 × 10⁴ C/mol): es la constante de Faraday

Combinando estas dos ecuaciones se tiene:

$$E_{fem} = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad (3-3)$$

Si todas las reacciones son evaluadas en condiciones estándar, $\Pi = 1$, entonces:

$$E_{fem}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (3-4)$$

donde

E_{fem}^0 (V): es la fuerza electromotriz estándar de la celda

Por lo tanto, se pueden utilizar las ecuaciones anteriores para expresar la reacción global en términos de los potenciales como:

$$E_{fem} = E_{fem}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\pi) \quad (3-5)$$

La ventaja de la ecuación anterior es que es positiva para una reacción favorable y crea directamente un valor de fem para la reacción. Esta fem calculada proporciona un límite superior para el voltaje de celda, el potencial real derivado de una CMB será menor debido a varias pérdidas potenciales.

3.1.2 Potenciales estándares de electrodo

Las reacciones que ocurren dentro de una CMB se pueden analizar en términos de las reacciones de media celda o por medio de las reacciones que ocurren por separado en el ánodo y el cátodo. De acuerdo con la convención de la IUPAC, los potenciales estándar (a 298 K, 1 bar, 1 M) se presentan como un potencial de reducción, es decir, la reacción se escribe como consumidora de electrones (Bard y col., 1985). Por ejemplo, si el acetato es oxidado por las bacterias en el ánodo, la reacción se escribe como sigue:



Los potenciales estándar se presentan en relación con el electrodo normal de hidrógeno (ENH), el cual tiene un potencial de cero en condiciones estándar (298 K, $p_{\text{H}_2} = 1$ bar, $[\text{H}^+] = 1$ M). Para obtener el potencial teórico del ánodo, $E_{\text{Ánodo}}$, en condiciones específicas, utilizamos la ecuación (3-5), con las actividades de las diferentes especies suponiendo iguales a sus concentraciones. Para la oxidación de acetato (Tabla 3.1) se tiene:

$$E_{\text{Ánodo}} = E_{\text{Ánodo}}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \quad (3-7)$$

Para el potencial teórico del cátodo, $E_{\text{Cátodo}}$, si se considera el caso donde el oxígeno se utiliza como aceptor de electrones para la reacción, se tiene:



$$E_{\text{Cátodo}} = E_{\text{Cátodo}}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4} \quad (3-9)$$

Se ha utilizado una variedad de catolitos y para cada uno de ellos el voltaje de la celda varía. Por ejemplo, el óxido de manganeso y el ferrocianuro se han utilizado como alternativa al oxígeno. El pH de la solución del cátodo también puede variar, afectando el potencial del cátodo. Usando la ecuación 3-9 y los potenciales estándar tabulados disponibles de compuestos inorgánicos (Bard y col., 1985) bajo diferentes condiciones, se puede observar que el potencial teórico del cátodo para los diferentes catolitos varía de 0.361 a 0.805 V.

La fem de la celda se calcula como:

$$E_{fem} = E_{Cátodo} - E_{Ánodo} \quad (3-10)$$

Donde el signo menos es el resultado de la definición del potencial del ánodo como reacción de reducción (aunque ocurre una reacción de oxidación). Se considera que el resultado utilizando la ecuación 3-10 es igual al de la ecuación 3-3 y la ecuación 3-5 sólo si el pH en el ánodo y el cátodo son iguales. La ecuación 3-10 demuestra que el uso del mismo ánodo en un sistema con diferentes condiciones cátodo como se indica en la Tabla 3.1, se producen diferencias en los voltajes de celda y por lo tanto diferentes niveles de potencia. La energía producida por una CMB depende de la elección del cátodo y esto debe considerarse al comparar las densidades de potencia registradas por diferentes CMB. En la tabla 3.1, E_{CMB} se calculó mediante la ecuación 3.5 y todos los potenciales mostrados están evaluados contra el ENH.

Tabla 3.1 Potenciales estándar E_0 y potenciales teóricos para las condiciones típicas en las CMB (Logan y col., 2006)

Electrodo	Reacción	E_0 (V)	Condiciones	E_{CMB} (V)
ánodo	$2HCO_3^- + 8e^- \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	0.187 ^a	$HCO_3^- = 5mM, CH_3COO^- = 5mM, pH=7$	-0.296 ^b
cátodo	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	$pO_2 = 0.2, pH=7$	0.805 ^b
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	$pO_2 = 0.2, pH=10$	0.627
	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$[Mn^{2+}] = 5mM, pH=7$	0.470
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.695	$pO_2 = 0.2, [H_2O_2] = 5mM, pH=7$	0.328
	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.361	$[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}]$	0.361

^a Calculado a partir de datos de energía libre de Gibbs tabulados en Thauer y col., 1977

^b Notar que una CMB con un ánodo de oxidación de acetato ($HCO_3^- = 5 mM, CH_3COO^- = 5 mM, pH = 7$) y un cátodo de reducción de oxígeno ($pO_2 = 0.2, pH = 7$) tiene un E_{CMB} de $0.805 - (-0.296) = 1,101 V$

3.1.3 Voltaje de circuito abierto

La fem de la celda es un valor termodinámico que no considera las pérdidas internas. El voltaje de circuito abierto (VCA) es el voltaje que se puede medir después de algún tiempo en ausencia de corriente. Teóricamente, el VCA debe acercarse a la fem de la celda. Sin embargo, en la práctica, el VCA es menor que la fem de la celda debido a varias pérdidas potenciales. Por ejemplo, un potencial típico medido de un cátodo de oxígeno con un pH de 7 es aproximadamente 0.2V. Ésto es claramente más bajo que el valor esperado de 0.805V, lo que indica la gran pérdida de energía que ocurre en el cátodo. A esta pérdida de energía se le conoce como sobrepotencial o como la diferencia entre el potencial en condiciones de equilibrio y el potencial real, que para este caso es 0.605V (0.805V - 0.2V). Ésto ilustra que la principal aplicación de los cálculos termodinámicos sirven para identificar el tamaño y la naturaleza de las pérdidas de energía.

3.2 Identificación de los factores que disminuyen el voltaje

El máximo voltaje (fem) que puede desarrollar una CMB en teoría es del orden de 1.1V. Sin embargo, la medida del voltaje en cualquier CMB es considerablemente más baja debido a una serie de pérdidas. En un circuito abierto, cuando la corriente no fluye, el voltaje máximo registrado en una CMB hasta ahora es de 0.80V (Liu y col., 2005a). Durante la generación de corriente, los voltajes registrados continúan por debajo de 0.62V (Rabaey y col., 2005a). En general, la diferencia entre la medida del voltaje de la celda y la fem de la celda se denomina sobretensión y es la suma de los sobrepotenciales del ánodo y el cátodo y de la pérdida óhmica del sistema.

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{fem}} - (\Sigma\eta_a + |\Sigma\eta_c| + IR_{\Omega}) \quad (3-11)$$

Donde $\Sigma\eta_a$ and $|\Sigma\eta_c|$ son los sobrepotenciales del ánodo y el cátodo respectivamente e IR_{Ω} es la suma de todas las pérdidas óhmicas, las cuales son proporcionales a la corriente generada (I) y a la resistencia óhmica del sistema (R_{Ω}). Los sobrepotenciales de los electrodos son generalmente dependientes de la corriente y en una CMB se pueden clasificar de la siguiente manera: (i) Pérdidas de activación, (ii) Pérdidas del metabolismo bacteriano y (iii) Pérdidas por transporte de masa o por concentración.

En general, las medidas de voltaje en las CMB son una función lineal de la corriente y pueden ser descritas simplemente como

$$E_{\text{celda}} = \text{VCA} - IR_{\text{int}} \quad (3-12)$$

Donde IR_{int} es la suma de todas las pérdidas internas de la CMB, las cuales son proporcionales a la corriente generada (I) y a la resistencia interna del sistema (R_{int}). Una comparación de las ecuaciones 3-11 y 3-12 muestra que los sobrepotenciales del ánodo y el cátodo que se producen en condiciones de circuito abierto están incluidos en el valor de VCA en la ecuación 3-12, mientras que la corriente depende de los sobrepotenciales de los electrodos y las pérdidas óhmicas del sistema están capturadas en IR_{int} . Los sistemas CMB que están bien descritos por la ecuación 3-12 muestran una potencia máxima de salida cuando la resistencia interna (R_{int}) es igual a la resistencia externa (R_{ext}) (Cheng y col., 2006b). Aunque la R_{int} incluye más que solo la resistencia óhmica (R_{Ω}), ambos

términos se usan indistintamente, pero los investigadores deben estar conscientes de las diferencias entre estos dos términos. El rendimiento una CMB se puede evaluar en términos de sobrepotenciales y pérdidas óhmicas o en términos de VCA y pérdidas internas, basados en diversas técnicas.

3.2.1 Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas o polarización óhmica en una CMB incluyen tanto a la resistencia al flujo de electrones a través de los electrodos y las interconexiones, así como a la resistencia al flujo de iones a través de la MIP (si está presente) y a los electrolitos anódicos y catódicos (Larminie y Dicks, 2000; Hoogers, 2003). Las pérdidas óhmicas se pueden reducir por medio de la disminución la distancia entre los electrodos, usando una membrana con una resistividad baja, comprobando minuciosamente todos los contactos y si es práctico, incrementar la conductividad de la solución a la máxima tolerada por las bacterias.

3.2.2 Pérdidas de activación

Debido a la energía de activación necesaria para la reacción de oxidación/reducción, las pérdidas de activación (polarización de activación) se producen durante la transferencia de electrones de o hacia el compuesto que reacciona en la superficie del electrodo. Este compuesto puede estar presente en la superficie bacteriana, como mediador en la solución o como aceptor final de electrones en el cátodo. Las pérdidas de activación a menudo muestran un fuerte incremento en corrientes bajas y un incremento constante cuando aumenta la densidad de corriente. Se pueden obtener bajas pérdidas de activación mediante el aumento de la superficie del electrodo, mejorando la catálisis de los electrodos, incrementando la temperatura de operación y mediante el establecimiento de una biopelícula enriquecida en el electrodo(s).

3.2.3 Pérdidas metabólicas bacterianas

Para generar energía metabólica, la bacteria transporta electrones de un sustrato a un potencial bajo a través de la cadena de transporte de electrones al aceptor final de electrones (oxígeno o nitrato) a un potencial más alto. En una CMB, el ánodo es el aceptor final de electrones y su potencial determina la ganancia de energía para las bacterias. Cuanto mayor sea la diferencia entre el potencial redox del sustrato y el potencial del ánodo, será posible una mayor ganancia de energía metabólica en las bacterias, pero será menor el máximo voltaje realizable por la CMB. Para aumentar al máximo el voltaje en una CMB, el potencial del ánodo debe mantenerse lo más bajo (negativo) como sea posible. Sin embargo, si el potencial del ánodo es demasiado bajo, el transporte de electrones se inhibe y la fermentación del sustrato (si es posible) puede proporcionar una mayor energía a los microorganismos. El impacto de un potencial bajo en el ánodo y su posible impacto en la estabilidad de la generación de energía debe ser abordado en nuevos estudios.

3.2.4 Pérdidas de concentración

Las pérdidas de concentración (polarización por concentración) ocurren cuando la tasa de transporte de masa de las especies de o desde el electrodo limitan la producción de corriente (Larminie y Dicks, 2000; Hoogers, 2003). Las pérdidas de concentración se producen principalmente a altas densidades de corriente debido a la limitada transferencia de masa de las especies químicas por difusión en la

superficie del electrodo. Las pérdidas de concentración del ánodo son causadas por una descarga limitada de especies oxidadas desde la superficie del electrodo o por un suministro limitado de especies reducidas hacia el electrodo. Ésto incrementa la relación entre las especies oxidadas y reducidas en la superficie del electrodo, la cual puede producir un incremento en el potencial de electrodo. En el lado del cátodo puede ocurrir lo contrario, provocando una caída en el potencial del cátodo.

3.3 Instrumentos para la medición

Además de los instrumentos convencionales utilizados para las mediciones químicas en los sistemas microbianos (por ejemplo, para determinar las concentraciones de sustrato y de productos de la degradación), los experimentos en CMB pueden requerir instrumentación electroquímica especializada (Liu y Logan, 2004; Rabaey y col., 2004). En la mayoría de los casos, los voltajes y los potenciales de electrodos son medidos de forma adecuada con medidores de voltaje comúnmente disponibles, con multímetros y con la adquisición de sistemas recolectores de datos conectados en paralelo con el circuito. Los voltajes de celda se pueden determinar directamente de la diferencia de voltaje entre el ánodo y el cátodo; los potenciales de electrodo se pueden determinar solamente contra un electrodo de referencia que debe ser incluido en el compartimiento del electrodo (Bard y Faulkner, 2001). La corriente se calcula utilizando la ley de Ohm ($I = E_{\text{celda}}/R$).

Para obtener una comprensión más detallada del sistema bioelectroquímico se puede utilizar un potencióstato (Ecochemie, Países Bajos; Princeton Applied Research, EEUU; Gamry Scientific, EEUU). Con un potencióstato, el potencial o la corriente de un electrodo se puede controlar con el fin de estudiar la respuesta electroquímica del electrodo a una condición específica. El potencióstato suele operarse en una configuración de tres electrodos, la cual consiste en un electrodo de trabajo (ánodo o cátodo), un electrodo de referencia y un electrodo contador (Bard y Faulkner, 2001). En los experimentos con CMB, el modo potencióstático de este instrumento se utiliza a menudo para las pruebas de voltametría, en el que se varía el potencial del electrodo de trabajo (ánodo o cátodo) a una cierta velocidad de registro (expresada en Vs^{-1}). La voltamperometría se puede utilizar para evaluar la actividad electroquímica de cepas o consorcios microbianos, la determinación de los potenciales redox estándar de los componentes redox activos (Rabaey y col., 2005b) y probar el rendimiento de nuevos materiales en el cátodo (Zhao y col., 2005). Un potencióstato también se puede utilizar en una configuración de dos electrodos para obtener curvas de polarización o para determinar la resistencia óhmica. En la configuración de dos electrodos, el conector del electrodo de trabajo está conectado al cátodo (terminal positiva) y los conectores del electrodo contador y de referencia están conectados al ánodo.

3.4 Cálculos y procedimientos para reportar datos

3.4.1 Potencial del electrodo

El potencial de un electrodo (ánodo y cátodo) sólo se puede determinar midiendo el voltaje contra un electrodo con un potencial conocido, es decir, un electrodo de referencia. Un electrodo de referencia se compone de varias fases de composición constante (Bard y Faulkner, 2001) y por lo tanto tiene un potencial constante. El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) o electrodo normal de hidrógeno (ENH) consiste en un electrodo de platino en una solución ácida saturada de hidrógeno y tiene un

potencial de 0V. Debido a que el NHE no es una referencia muy práctica para trabajar en un montaje experimental, otros electrodos de referencia son de uso frecuente. El electrodo de referencia más popular en los experimentos con CMB es electrodo de referencia plata- cloruro de plata (Ag/AgCl) debido a su simplicidad, estabilidad y no toxicidad. En una solución saturada de cloruro de potasio a 25°C, el electrodo de referencia Ag/AgCl desarrolla un potencial de +0.197 V contra el ENH. También práctico, pero menos común en los experimentos con CMB es el electrodo de calomelanos saturado (0.242V contra el ENH). Los potenciales de electrodo a menudo dependen en gran medida del pH del sistema, por lo que es importante reportar este dato.

3.4.2 Potencia

El rendimiento global de una CMB se evalúa de muchas maneras, pero principalmente a través de la potencia de salida y la eficiencia coulombica. La potencia se calcula como sigue:

$$P = IE_{\text{celda}} \quad (3-13)$$

Normalmente, el voltaje se mide a través de una resistencia externa fija (R_{ext}), mientras que la corriente se calcula a partir de la ley de Ohm ($I = E_{\text{cell}}/R_{\text{ext}}$). Así, la potencia se calcula como:

$$P = \frac{E_{\text{celda}}^2}{R_{\text{ext}}} \quad (3-14)$$

Esta es la medida directa de la potencia eléctrica. La potencia máxima se calcula a partir de la curva de polarización.

3.4.3 Densidad de potencia

La potencia a menudo se normaliza con algunas características del reactor con el fin de hacer posible la comparación de la potencia de salida de diferentes sistemas. La elección del parámetro que se utiliza para la normalización depende de la aplicación, ya que muchos sistemas no están optimizados para la producción de energía. La potencia de salida suele ser normalizada con respecto a la superficie del ánodo, debido a que es el lugar donde se produce la reacción biológica (Habermann y Pommer, 1991; Park y col., 1999; Park y Zeikus, 2003; Rabaey y col., 2004). La densidad de potencia ($P_{\text{ánodo}}$, W/m^2) se calcula utilizando la superficie del ánodo ($A_{\text{ánodo}}$) como

$$P_{\text{ánodo}} = \frac{E_{\text{celda}}^2}{A_{\text{ánodo}}R_{\text{ext}}} \quad (3-15)$$

En muchos casos, sin embargo, se piensa que la reacción en el cátodo limita la generación de energía (Liu y Logan, 2004; Cheng y col., 2006c) o el ánodo consiste en un material que puede ser difícil de expresar en términos de superficie (material granular) (Rabaey y col., 2005a). En tales casos, el área del cátodo ($A_{\text{cátodo}}$), se puede utilizar para obtener la densidad de potencia ($P_{\text{cátodo}}$). Las áreas de las superficies de todos los componentes siempre deben indicarse, así como la superficie específica (si se conoce) y el método de su determinación.

Para realizar los cálculos del tamaño y costo de los reactores y como una comparación útil con respecto a las celdas de combustible, la potencia se normaliza con el volumen del reactor, o

$$P_v = \frac{E_{\text{celda}}^2}{vR_{\text{ext}}} \quad (3-16)$$

Donde P_v es la potencia volumétrica (W/m^3) y v es el volumen total del reactor (Bullen y col., 2006). La comparación del volumen del reactor resulta problemática cuando se comparan los reactores de una y dos cámaras, debido a que no hay una "segunda cámara" en un sistema de cátodo de aire. En tales casos, es útil comparar los reactores respecto al volumen del compartimiento anódico. Si varios reactores funcionan en concierto, por ejemplo, como una serie de reactores apilados, el volumen de aire utilizado por el cátodo o el volumen del catolito se incluye en el volumen total del reactor. Por lo tanto, el volumen utilizado en el cálculo debe ser indicado con claridad, así como los volúmenes de las cámaras individuales.

3.4.4 Curvas de polarización

Las curvas de polarización representan una poderosa herramienta para el análisis y caracterización de las celdas de combustible (Hoogers, 2003). Una curva de polarización representa el voltaje en función de la corriente (densidad). Las curvas de polarización se pueden registrar para el ánodo, el cátodo, o para toda la CMB utilizando un potencióstato. Si no está disponible un potencióstato, se puede utilizar una resistencia variable para configurar cargas externas variables. Usando una disminución periódica (o aumento cuando se inicia desde el corto circuito) de la carga, se mide el voltaje y la corriente se calcula utilizando la ley de Ohm. Para estudiar por separado el comportamiento del sistema en términos de los potenciales del ánodo o del cátodo, se utiliza un electrodo de referencia. Cuando se utiliza un potencióstato para registrar una curva de polarización se debe elegir una escala apropiada (1 mV s^{-1}) (Aelterman y col., 2006a). La curva de polarización debe registrarse tanto hacia arriba como hacia abajo (es decir, de una resistencia externa alta a una baja) y viceversa. Cuando se utiliza una resistencia externa variable para obtener una curva de polarización, los valores de corriente y de potencial deben tomarse sólo cuando se han establecido las condiciones de pseudo-equilibrio. El establecimiento del estado pseudo-estacionario puede tardar varios minutos o más dependiendo del sistema y la resistencia externa. Esta condición es sólo un estado de equilibrio temporal debido a que la concentración de sustrato en el reactor cambiará debido a la demanda de sustrato en el ánodo (a menos que se reponga continuamente). Esto a su vez afectará la incidencia de sustrato/transferencia de masa de productos sobre el voltaje y la corriente. Se debe tener cuidado en no esperar demasiado tiempo en el establecimiento del estado pseudo-estacionario. Las curvas de polarización también se pueden obtener sobre múltiples ciclos de lotes de alimentación, es decir, utilizando una resistencia para todo el ciclo, lo que permite la medición de la eficiencia coulombica para cada resistencia. Con el registro de datos a largo plazo se corre el riesgo de que ocurran cambios en la comunidad microbiana.

En general, las curvas de polarización se pueden dividir en tres zonas:

- i. Comenzando desde el VCA a corriente cero, aquí hay un descenso inicial del voltaje: Las pérdidas de activación son dominantes en esta zona
- ii. El voltaje cae más lentamente y la caída de voltaje es bastante lineal con la corriente: Las pérdidas óhmicas son dominantes en esta zona

- iii. Hay una rápida caída del voltaje a corrientes altas: Las pérdidas de concentración (efectos de transporte de masa) son dominantes en esta zona (línea continua, Figura 3.1a).

En las CMB, las curvas de polarización lineales se encuentran más a menudo (línea discontinua, Figura 3.1a). En una curva de polarización lineal, el valor de la resistencia interna (R_{int}) de la CMB se obtiene fácilmente a partir de la curva de polarización, ya que es igual a la pendiente (por ejemplo, $R_{int} = -\Delta E/\Delta I = 26 \Omega$; Figura 3.1a, línea discontinua).

3.4.5 Curvas de potencia

Una curva de potencia que describe a la potencia o densidad de potencia como función de la corriente o densidad de corriente, se calcula a partir de la curva de polarización. La Figura 3.1b (línea sólida) muestra una curva de potencia típica basada en una curva de polarización previamente reportada (Figura 3.1) (Niessen y col., 2004). Como no fluye corriente en condiciones de circuito abierto, no hay potencia producida. A partir de este punto en adelante, la potencia se incrementa con la corriente hasta un punto de potencia máxima (PPM) (14.6 mW en la Figura 3.1b). Más allá de este punto, la potencia decae debido al incremento de las pérdidas óhmicas y sobrepotenciales de electrodo hasta el punto en que no se produce más potencia (condiciones de corto circuito).

En muchas CMB, la resistencia óhmica juega un papel importante en la definición de la potencia máxima posible (PPM), en parte debido a la baja conductividad iónica de las soluciones del sustrato (Liu y col., 2005b) pero por lo general a un bajo grado de optimización en el diseño de la celda. El efecto de incrementar la resistencia óhmica en la forma de una curva de polarización se muestra en la Figura 3.1a. La curva continua representa los datos originales obtenidos previamente, mientras que la curva discontinua se calcula mediante la inclusión de una resistencia adicional de $\Delta R_{\Omega} = 20 \Omega$ restando una caída de potencial de $\Delta E_{IR} = I \Delta R_{\Omega}$. Incrementando la resistencia óhmica en esta cantidad se produce una curva de polarización que es lineal (Figura 3.1, línea discontinua), la cual se observa normalmente en las CMB. Cuando una curva de polarización es lineal, la pendiente es igual a la resistencia interna (ecuación 3-12), que para este ejemplo fue de $R_{int} = 30 \Omega$ (línea discontinua).

Si la curva de polarización no es lineal (línea continua), no se puede definir una R_{int} independiente de la corriente y el sistema se expresa mejor en términos de la resistencia óhmica (R_{Ω}) y de los sobrepotenciales de electrodo $\Sigma \eta_a$ y $|\Sigma \eta_c|$ (ecuación 3-11). El aumento de la resistencia óhmica disminuye el PPM de 14.6 a 4.8 mW. El semiciclo simétrico de la curva de potencia (línea discontinua, Figura 3.1b) es típico para una alta resistencia interna en la CMB limitada por la resistencia óhmica, en vez de una celda limitada por la transferencia de masa (línea continua, Figura 3.1b). En el caso del semiciclo simétrico, el PPM se producirá en un punto donde la $R_{int} = R_{ext}$.

3.4.6 La eficiencia del tratamiento

Las CMB han sido propuestas como un método para el tratamiento de aguas residuales, por lo que es importante evaluar el rendimiento global en términos de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) o el carbono orgánico total (TOC). La mayoría de autores se centran en el rendimiento en términos de la remoción de DQO, ya que es una medida común en la eficiencia de tratamiento de aguas y también porque la remoción de DQO es necesaria en los cálculos. La eficiencia de remoción de DQO (ϵ_{DQO}) puede ser calculada como la relación entre la

DQO removida y el afluente de DQO. Este parámetro mide la cantidad del combustible disponible que se ha convertido dentro de la CMB, ya sea en corriente eléctrica (a través de la eficiencia coulombica) o en biomasa o a través de reacciones competitivas con aceptores de electrones alternativos (por ejemplo con el oxígeno, el nitrato y sulfato).

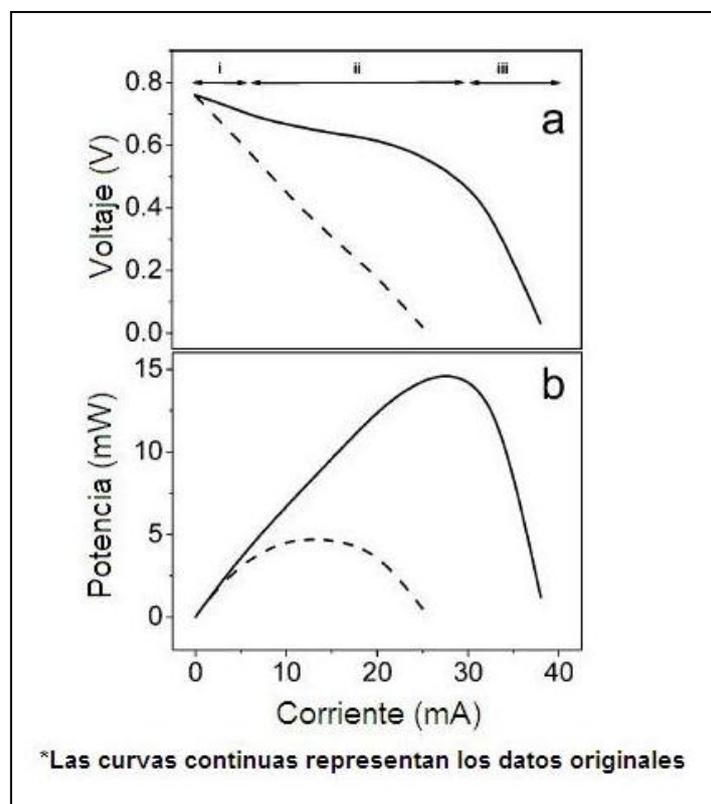


Figura 3.1 Curvas de polarización (a) y curvas de potencia (b) de una CMB operada con almidón (Niessen y col., 2004)

3.4.7 Eficiencia coulombica.

La eficiencia coulombica, ϵ_C , se define como la relación entre el total de Coulombs transferidos al ánodo provenientes del sustrato y el máximo de Coulombs posibles generados si todo el sustrato removido produce corriente. El total de Coulombs obtenidos se determina mediante la integración de la corriente en el tiempo, de modo que la eficiencia coulombica para una CMB en el modo de alimentación por lotes, ϵ_{Cb} , evaluada durante un período de tiempo t_b , se calcula como (Rabaey y col., 2005a; Cheng y col., 2006b)

$$\epsilon_{Cb} = \frac{M \int_0^{t_b} I dt}{F v_{\text{ánodo}} \Delta DQO} \quad (3-17)$$

donde

$M=32$: es el peso molecular de oxígeno

F : es constante de Faraday

$b = 4$: es el número de electrones intercambiados por mol de oxígeno

$V_{\text{ánodo}}$: es el volumen de líquido en el compartimiento del ánodo

ΔDQO : es el cambio de la DQO en el tiempo t_b

Para un flujo continuo a través del sistema, la eficiencia coulombica, ϵ_{Cb} , se calcula sobre la corriente generada en condiciones estables como

$$\epsilon_{\text{Cb}} = \frac{MI}{Fbq \Delta\text{DQO}} \quad (3-18)$$

donde

q : es la tasa de flujo volumétrico del afluente

ΔDQO : es la diferencia entre el afluente y efluente de la DQO

La eficiencia coulombica se ve disminuida por la utilización de receptores de electrones alternativos por las bacterias, ya sea por los presentes en el medio (aguas residuales) o por aquellos que se difunden a través de la MIP, tales como el oxígeno. Otros factores que reducen la eficiencia coulombica son los procesos competitivos y el crecimiento bacteriano. Las bacterias que no pueden utilizar el electrodo como aceptor de electrones son susceptibles de utilizar el sustrato para la fermentación o metanogénesis. Mientras que el ánodo se mantenga lo suficientemente atractivo para que las bacterias debido a su potencial, los aceptores de electrones alternativos no se usaran. Sin embargo, compuestos de alto potencial, tales como el nitrato (+0.55 V) es casi seguro que se usarán.

3.4.8 El aumento del rendimiento

El crecimiento celular ϵ_c se reducirá debido a la desviación de los electrones dentro de la biomasa. La utilización de sustratos para el crecimiento (Y) se calcula como:

$$Y = \frac{X}{\Delta\text{DQO}} \quad (3-19)$$

donde X es la biomasa (g DQO) producida en el tiempo (t_b o el tiempo de retención hidráulico).

Una ventaja importante de una CMB es la baja producción celular en comparación con los procesos aerobios. Esto se debe a la reducida energía disponible para el crecimiento de la biomasa, ya que una parte significativa de la energía del sustrato se convierte en energía eléctrica. Los informes de la producción de biomasa DQO en CMB oscilan entre 0.07 y 0.22g (g sustrato DQO)⁻¹, mientras que la producción típica aerobia en el tratamiento de aguas residuales son generalmente de 0.4 g biomasa DQO (g sustrato DQO)⁻¹ (Rabaey y Verstraete, 2005). La tasa de crecimiento se puede medir directamente mediante la determinación de la biomasa (g DQO) acumulada en la superficie del electrodo y descargada en el efluente (para la operación continua). La baja producción de biomasa en las CMB es una ventaja especialmente atractiva ya que la disposición de lodos por combustión (tecnología estándar en Europa) cuesta aproximadamente 600 euros por tonelada.

3.4.9 Balance de la DQO

Una vez que la eficiencia para la producción de electricidad y de biomasa se han completado, la fracción de DQO que se ha removido por procesos desconocidos, ϕ , se puede calcular como:

$$\phi = 1 - \varepsilon_C - Y \quad (3-20)$$

3.4.10 Velocidad de carga

Al examinar el uso de las CMB para el tratamiento de aguas residuales, es útil examinar los resultados logrados con esta nueva tecnología en términos de velocidades de carga con las que normalmente se obtiene en los sistemas convencionales de tratamiento. Para ello, se calcula la carga en base a las tasas de carga volumétrica como B_v ($\text{kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Los valores típicos de B_v logrados hasta la fecha son de hasta $3 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (Rabaey col., 2003), en comparación con los valores de la degradación anaerobia ($8\text{--}20 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) o de los procesos de lodos activados ($0.5\text{--}2 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Estas velocidades de carga se pueden normalizar con el volumen total del ánodo para compararlo con los procesos de suspensión de biomasa (lodos activados, degradación anaerobia) y con el total de la superficie del ánodo para compararlo con los procesos en la biopelícula.

3.4.11 Eficiencia energética

El factor más importante para evaluar el desempeño de una CMB para generar electricidad, es evaluar el sistema en términos de la recuperación de energía. La eficiencia energética, ε_E , se calcula como el cociente de la potencia producida por la celda en un intervalo de tiempo t entre el calor de la combustión del sustrato orgánico añadido en ese tiempo, o como sigue:

$$\varepsilon_E = \frac{\int_0^t E_{\text{celda}} I dt}{\Delta H m_{\text{añadido}}} \quad (3-21)$$

donde

ΔH : es el calor de combustión (J mol^{-1})

$m_{\text{añadido}}$: es la cantidad (moles) de sustrato añadido

Esto suele calcularse sólo para afluentes de composición conocida (aguas residuales sintéticas), ya que no se conoce el ΔH de las aguas residuales actuales. La eficiencia energética en las CMB varía del 2 al 50% o más cuando son utilizados sustratos fácilmente biodegradables (Rabaey y col., 2003; Liu y Logan, 2004).