



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

AUTOR: Alberto Antonio De Ramón Fernández

DIRECTOR: Luis Javier Lozano Blanco

CODIRECTORA: María José Salar García

Cartagena, Octubre de 2019

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Crisis energética.....	3
1.2. Pilas de Combustible Microbianas	4
1.3. Auge de las Técnicas de modelado	5
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	9
2.1. Objetivos.....	9
2.2. Plan de trabajo	9
3. ANTECEDENTES	13
3.1. Pilas de Combustible Microbianas	13
3.2. Estado Actual del Arte	14
3.3. Materiales para el ánodo.....	16
3.4. Materiales para el cátodo	18
3.5. Membranas	19
3.6. Sustratos.....	22
4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	25
4.1. Configuración de MFC utilizada.....	25
4.1.1. Inoculación	26
4.1.2. Medidas electroquímicas.....	26
4.2. Métodos estadísticos	27
4.2.1. Diseño k-factorial.....	27
4.2.2. Diseño Box-Behnken.....	29
4.3. Algoritmos de inteligencia artificial.....	33
4.3.1. Algoritmos de aprendizaje autónomo supervisado.....	36
4.3.2. Sistemas basados en el conocimiento	43
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	51
6. SIMULACIÓN Y MODELADO.....	57
6.1. Diseño k-factorial.....	57
6.2. Diseño Box Behnken.....	61
6.3. Lógica difusa.....	64

6.4 Redes Neuronales Artificiales	67
6.5 Support Vector Machines	71
6.6 Árboles de regresión (Random Forest).....	75
7. CONCLUSIONES.....	81
8. BIBLIOGRAFÍA	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución del consumo de distintas fuentes de energía en Estados Unidos.....	3
Figura 1.2 Producción de energía a partir de carbón en España.....	4
Figura 1.3 Clasificación de los sistemas bioelectroquímicos.....	5
Figura 2.1 Cronograma del tiempo invertido para el desarrollo de las actividades.....	10
Figura 3.1 Esquema de funcionamiento de una MFC alimentada con acetato.....	13
Figura 3.2 EcoBot II (A), EcoBot III (B) diseñados por el Bristol Robotic Laboratory y un teléfono móvil cargado mediante MFCs (C).....	16
Figura 3.3 Materiales comúnmente utilizados para la preparación del ánodo.....	17
Figura 3.4 Membranas más comunes en MFCs.....	21
Figura 4.1 Configuración de MFC utilizado para la realización de los experimentos.....	25
Figura 4.2 Proceso de fabricación de las membranas cerámicas	26
Figura 4.3 Superficie de respuesta sin curvatura.....	28
Figura 4.4 Representación geométrica de un diseño factorial de tres factores y dos niveles.....	29
Figura 4.5 Superficie de respuesta con curvatura.....	30
Figura 4.6 Representación geométrica de un DBB de tres factores y tres niveles.....	31
Figura 4.7 Principales ramas de investigación de la inteligencia artificial.....	34
Figura 4.8 Principales algoritmos de inteligencia artificial.....	35
Figura 4.9 Arquitectura de una red neuronal.....	38
Figura 4.10 Clasificación en un plano bidimensional mediante hiperplanos.....	40
Figura 4.11 Representación de clasificación en espacio tridimensional utilizando funciones Kernel a partir de representación bidimensional.....	41
Figura 4.12 Estructura de un árbol de decisión para la clasificación de procesos sostenibles.....	42
Figura 4.13 Concepto de lógica difusa vs lógica booleana.....	45
Figura 4.14 Estructura general de un sistema de lógica difusa.....	46
Figura 4.15 Ejemplo de evaluación de reglas de lógica difusa.....	48
Figura 5.1 Disposición de la 27 pilas de combustible utilizadas para la generación de potencia.....	51
Figura 6.1 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	59
Figura 6.2 Superficies de respuesta del efecto de los factores (dos a dos) sobre la potencia: a) Espesor y Resistencia; b) Espesor y Área ánodo y c) Resistencia y Área ánodo.....	60

Figura 6.3 Gráfico de efectos principales para la generación de potencia de una pila de combustible.....	60
Figura 6.4 Gráficos de efectos estandarizados para la potencia ($\alpha = 0.05$): a) Diagrama de Pareto y b) Gráfica de probabilidad normal.....	63
Figura 6.5 Superficie de respuesta para la potencia (espesor = 1.6 mm).....	64
Figura 6.6 Estructura general de un sistema Mamdani con tres entradas.....	64
Figura 6.7 Funciones de membresía para variables de entrada: (a) Espesor; (b) Resistencia y (c) Área del ánodo.....	65
Figura 6.8 Correlación cruzada entre la potencia de salida absoluta medida y la potencia de salida absoluta predicha por el sistema difuso.....	66
Figura 6.9 Comparación de los resultados experimentales (línea continua) con la potencia predicha por el sistema difuso (línea de puntos) (espesor = 1.6 mm).....	66
Figura 6.10 Superficie de respuesta para la potencia generada por el sistema difuso: a) Potencia vs Resistencia y Área ánodo; b) Potencia vs Resistencia y c) Potencia vs Área ánodo.....	67
Figura 6.11 Interfaz de diseño del software utilizado para el entrenamiento de la red neuronal.....	70
Figura 6.12 Estructura de la red neuronal implementada.....	70
Figura 6.13 Potencia predicha por la red neuronal (verde) vs Potencia obtenida experimentalmente (azul).....	71
Figura 6.14 Diagrama de dispersión y recta de regresión para los resultados predichos por la red neuronal.....	71
Figura 6.15 Representación de clasificación en espacio tridimensional utilizando funciones Kernel a partir de representación bidimensional.....	72
Figura 6.16 Interfaz de diseño del software utilizado para el entrenamiento del algoritmo SVM.....	73
Figura 6.17 Potencia predicha por el algoritmo SVM (verde) vs Potencia obtenida experimentalmente (azul).....	74
Figura 6.18 Diagrama de dispersión y recta de regresión para los resultados predichos por el algoritmo SVM.....	74
Figura 6.19 Estructura del algoritmo Random Forest.....	76
Figura 6.20 Interfaz de diseño del software utilizado para el entrenamiento del algoritmo Random Forest.....	76

Figura 6.21 Estructura del algoritmo Random Forest.....77

Figura 6.22 Potencia predicha por el algoritmo Random Forest (verde) vs Potencia obtenida experimentalmente (azul).....78

Figura 6.23 Diagrama de dispersión y recta de regresión para los resultados predichos por el algoritmo Random Forest.....78

CAPÍTULO

1

Introducción

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Crisis energética

A lo largo de los años, el desarrollo del ser humano ha ido acompañado de una industrialización de la sociedad y por tanto de un consumo energético cada vez mayor (figura 1.1). El aumento de la población mundial, el desarrollo de una sociedad cada vez más consumista y dependiente de la tecnología, la escasez de agua y el agotamiento de los combustibles fósiles ha desembocado en la actual crisis energética.

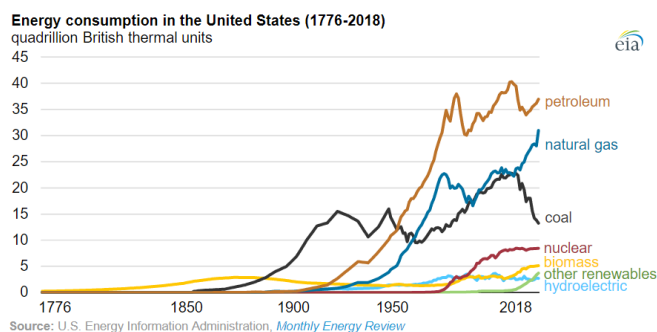


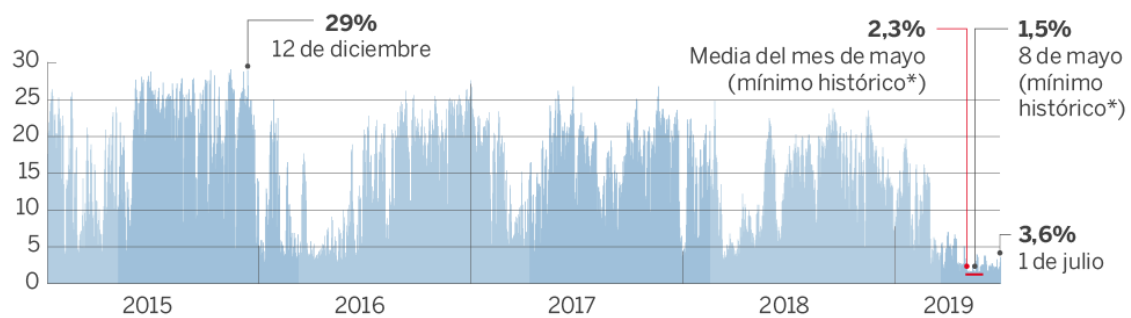
Figura 1.1 Evolución del consumo de distintas fuentes de energía en Estados Unidos.

A día de hoy, los combustibles fósiles abastecen el 80% de la energía consumida, sin embargo, su existencia limitada en la tierra así como sus emisiones a la atmósfera los convierten en una fuente de energía no renovable. La velocidad de consumo de estos combustibles es cada vez mayor a pesar de que la localización y extracción de nuevos pozos para su obtención se hace cada vez más lenta y compleja. De acuerdo con la teoría de Hubbert, la extracción de un pozo cualquiera sigue una curva con un punto máximo de producción, después del cual se hace más difícil la extracción en términos económicos hasta que deja de ser rentable el proceso. Esta curva de producción se puede extrapolar a un país entero. La llegada de este pico de producción no es objeto de debate pero sí la fecha en la que llegará, que solo podrá determinarse una vez haya pasado. La Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y el Gas (ASPO) predijo la llegada del pico del petróleo en 2010 y el del gas algo después. Aunque los científicos más optimistas prevén la existencia de reservas para 100 años más, otros en cambio sostienen que nos encontramos ante la crisis energética definitiva.

No solo por la cercanía de su agotamiento sino también por la contaminación ambiental derivada de las emisiones de CO₂ y gases de efecto invernadero fruto del uso de combustibles fósiles, es primordial el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables que los reemplacen y reduzcan la contaminación. Este hecho ha impulsado a la comunidad científica a desarrollar nuevas líneas de investigación tanto para mejorar el rendimiento de las energías renovables existentes como para el desarrollo de nuevos sistemas más eficientes. Entre estas nuevas líneas de investigación se encuentran la producción de hidrógeno o bioetanol, también de biodiesel de 1^a, 2^a y 3^a generación o la producción de electricidad mediante pilas de combustible. En el caso de España, la producción de energía a partir de carbón se ha visto reducida a mínimos históricos en la primera mitad de este año 2019 (figura 1.2).

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD CON CARBÓN EN ESPAÑA

En % sobre el total de la generación



* Los registros de Red Eléctrica comienzan en 1990.

Fuente: Red Eléctrica Española (REE). EL PAÍS

Figura 1.2 Producción de energía a partir de carbón en España.

1.2. Pilas de Combustible Microbianas

El calentamiento global, así como el agotamiento de los combustibles fósiles han impulsado el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables. Las pilas de combustible microbianas (MFCs, *Micorbial Fuel Cells*) son una tecnología emergente que permite abordar estos dos problemas mediante la producción de energía limpia a partir de una gran variedad de sustratos. Las MFCs son sistemas bioelectroquímicos en los que las bacterias actúan como catalizadores en la degradación de materia orgánica. Este proceso libera electrones, protones y pequeñas moléculas. Los electrones se hacen

circular por un circuito cerrado lo que permite la generación de corriente. La figura 1.3 muestra la clasificación de los sistemas bioelectroquímicos.

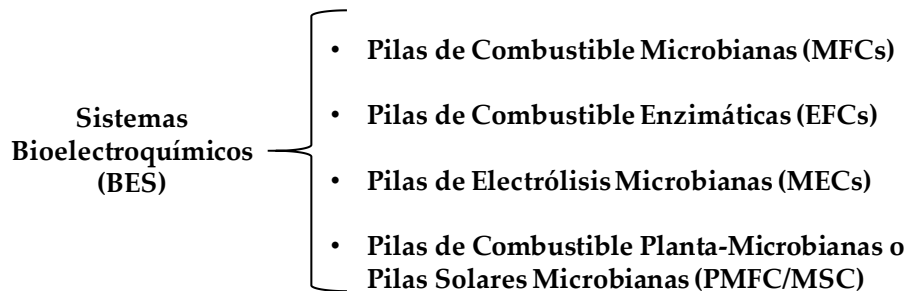


Figura 1.3 Clasificación de los sistemas bioelectroquímicos.

A diferencia de otros sistemas bioelectroquímicos como las pilas de electrólisis microbianas, las MFCs son sistemas autosuficientes que no requieren de ningún aporte energético para su funcionamiento. En el caso de las pilas de combustible enzimáticas, las enzimas son responsables de catalizar una reacción específica generando a su vez energía. Sin embargo, las enzimas tienen un elevado coste y tienden a desnaturalizarse en presencia de contaminantes o ante cambios bruscos de temperatura o pH. Esto hace que la implementación práctica de estos sistemas esté lejos de hacerse realidad. De entre todos ellos, las MFCs ofrecen un gran potencial para la producción de energía acoplada al tratamiento de residuos.

1.3. Auge de las Técnicas de Modelado

La modelización y la simulación es una actividad indispensable cuando nos enfrentamos con el análisis y diseño de sistemas multidisciplinares de cierta complejidad. El objetivo es ayudar o dar el soporte necesario durante el proceso de diseño y análisis de los procesos. Un modelo puede definirse como una representación simplificada de un sistema que nos facilitará explicar, comprender, cambiar, preservar, prever y controlar el comportamiento del mismo. Por su parte, la simulación es la disciplina del diseño de un modelo de un sistema real o teórico, la ejecución de dicho modelo en un ordenador y el análisis de la salida producida durante la ejecución. Las técnicas de modelado y simulación no son de nueva aparición, sino que han estado disponibles durante décadas y han sido aplicadas en disciplinas como ingenierías, medicina, biología, economía... Sin

embargo, ha sido en los últimos años cuando el desarrollo computacional y la evolución de las tecnologías de la información y la comunicación ha permitido recoger, almacenar y evaluar grandes volúmenes de información de manera automática o semiautomática, con el objetivo de encontrar patrones repetitivos, tendencias o reglas que expliquen el comportamiento de los datos en un determinado contexto.

CAPÍTULO

2

Objetivos y Plan de Trabajo

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivos

Los objetivos de este trabajo se han planteado teniendo en cuenta la crisis energética en la que nos vemos actualmente envueltos, así como la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía renovables que puedan competir con las formas convencionales. El potencial de las MFCs es enorme dada la posibilidad de producir energía limpia y depurar diferentes tipos de residuos simultáneamente. Sin embargo, la aplicación práctica de esta tecnología está aún limitada por su moderada producción de energía. Con el fin de optimizar la energía generada por MFC, se ha estudiado el efecto de distintas variables de diseño sobre el rendimiento del sistema en términos de producción de energía. Para ello, se han utilizado y comparado distintas técnicas de modelado, resaltando aquellas que ofrecen un resultado más preciso. Para llevar a cabo este trabajo, se han planteado los siguientes objetivos:

- Construcción, comisionado y puesta en marcha de 27 MFCs cerámicas alimentadas con orina de forma continua.
- Caracterización electroquímica de los sistemas y monitorización del voltaje a lo largo del experimento.
- Uso de los datos experimentales para modelar el efecto del espesor de la membrana, área de ánodo y resistencia externa aplicada y para predecir la potencia generada por el sistema y su punto de funcionamiento óptimo. Para ello, se han utilizado las siguientes técnicas de modelado:
 - Métodos estadísticos
 - Algoritmos de inteligencia artificial
 - ✓ Algoritmos de aprendizaje supervisado
 - ✓ Sistemas basados en el conocimiento

2.2. Plan de trabajo

Para la consecución de cada uno de los objetivos anteriormente descritos, se plantearon los siguientes hitos:

- **Hito 1:** Planteamiento del estudio. Selección de variables de estudio, diseño de experimentos (topología, materiales, número de experimentos) y documentación bibliográfica.

- **Hito 2:** Fase experimental. Preparación de los materiales, montaje de las MFCs y adquisición de datos.
- **Hito 3:** Procesamiento y análisis de los datos recopilados.
- **Hito 4:** Estudio de los modelos matemáticos y algoritmos de inteligencia artificial a aplicar y documentación bibliográfica.
- **Hito 5:** Aplicación de los métodos matemáticos y algoritmos de inteligencia artificial seleccionados. Análisis de los resultados.
- **Hito 6:** Preparar y redactar la memoria del Trabajo Fin de Grado.
- **Hito 7:** Cambios y modificaciones.

La figura 2.1 muestra un cronograma de todas las actividades realizadas organizadas por semanas.

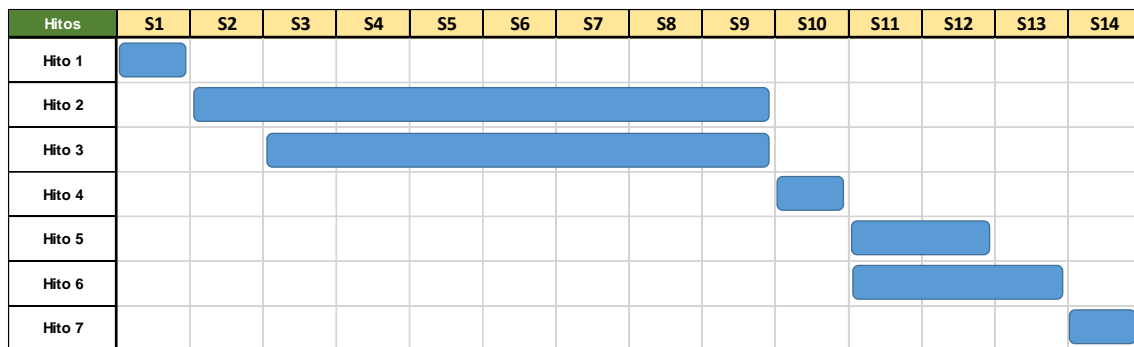


Figura 2.1 Cronograma del tiempo invertido para el desarrollo de las actividades.

CAPÍTULO

3

Antecedentes

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

3. ANTECEDENTES

3.1. Pilas de Combustible Microbianas

Las pilas de combustible microbianas (MFCs, *Microbial Fuel Cells*) son una tecnología que permite abordar conjuntamente dos de los problemas a los que se enfrenta la sociedad actual: la disponibilidad de agua y la crisis energética causada por el agotamiento de los combustibles fósiles. Las MFCs son sistemas bioelectroquímicos que aprovechan el metabolismo bacteriano para transformar la energía química contenida en distintos tipos de sustratos en energía eléctrica. Constan de una cámara anódica y una cámara catódica separadas físicamente por una membrana o separador selectivo. En el ánodo, los microorganismos oxidan la materia orgánica en condiciones anaeróbicas liberando protones, electrones y moléculas de pequeño tamaño. Desde el ánodo, los electrones pasan por un circuito eléctrico externo hacia el cátodo, donde son transferidos hacia un aceptor de electrones de alto potencial como puede ser el oxígeno. Una vez reducido el oxígeno, éste se combina con protones procedentes del compartimiento anódico a través de la membrana formando agua [1]–[3].

La corriente puede producirse a partir de sustratos simples como por ejemplo acetato, lactato o glucosa, pero lo que realmente diferencia esta tecnología de otros sistemas de producción de energía es la capacidad de tratamiento de aguas residuales tanto domésticas como industriales. La figura 3.1 muestra el funcionamiento de una MFC de doble cámara que utiliza acetato como alimentación [4].

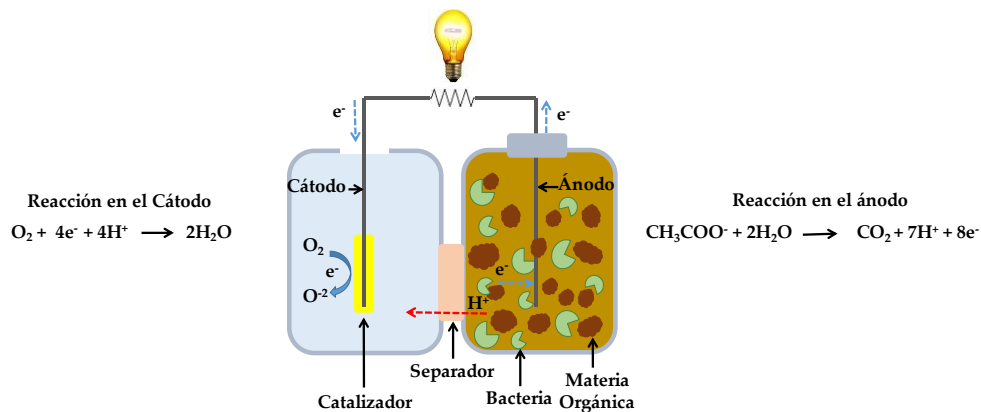


Figura 3.1 Esquema de funcionamiento de una MFC alimentada con acetato.

3.2. Estado Actual del Arte

El potencial de las MFCs es enorme dado que esta novedosa tecnología aporta importantes ventajas funcionales y operativas sobre las tecnologías actualmente empleadas para la generación de energía y para la depuración de aguas a partir de biomasa [4], [5]:

- La conversión de la energía química contenida en el sustrato a energía eléctrica es directa.
- Las MFCs pueden operar a temperatura ambiente, lo que las distingue del resto de procesos bioenergéticos actuales.
- Son dispositivos autosuficientes por lo que no requieren de un aporte de energía externo para su funcionamiento.
- Tienen su potencial aplicación en países poco desarrollados tanto para el tratamiento de aguas residuales como para la producción de energía limpia y de bajo coste.
- Comparadas con otras tecnologías de depuración de aguas residuales, las MFCs generan menor cantidad de fangos, lo que supone un ahorro económico.

Sin embargo, a pesar de las numerosas ventajas que ofrece esta tecnología y del crecimiento que ha experimentado en los últimos años, aún presenta algunas limitaciones que la alejan de su implementación a gran escala. La reacción de reducción de oxígeno que tiene lugar en el cátodo aún necesita la presencia de un catalizador para llevarse a cabo, lo que incrementa el precio final del dispositivo [6]. La resistencia interna de las MFCs es otro de los factores responsable de sus limitaciones en términos de potencia generada. Este parámetro depende fundamentalmente de la configuración del reactor y del tipo de separador empleado. En el caso de los separadores, los más comunes son las membranas poliméricas comerciales de intercambio protónico tipo Nafion® o Ultrex® debido a su alta conductividad protónica y a su estabilidad. Sin embargo, el elevado coste de estas membranas (aprox. 1400 \$ por m²) dificulta su uso en sistemas a gran escala. Además, presentan otras limitaciones como la permeación de oxígeno desde el cátodo al ánodo, dificultando el mantenimiento de las condiciones anaeróbicas en el

ánodo, acumulación de cationes en la cámara catiónica que provoca un gradiente de pH entre los compartimentos, y su tendencia a ensuciarse por acumulación de biomasa o depósitos del propio sustrato [4]. En los últimos años se han investigado materiales alternativos a las membranas comerciales, anteriormente nombradas, siendo los materiales cerámicos unos de los más prometedores debido a su bajo precio, disponibilidad natural y facilidad para adaptar su forma a distintas configuraciones de MFC. Además, estos materiales exhiben buena estabilidad a largo plazo y requieren de poco mantenimiento, lo que facilita su uso en aplicaciones prácticas [7], [8].

Como se ha comentado previamente, el mayor potencial de las MFCs es el aprovechamiento de distintos tipos de residuos para producir bioelectricidad. Los sustratos sencillos como la glucosa o el acetato son útiles para el estudio de la tecnología a escala de laboratorio mientras que los sustratos complejos son más interesantes para la implementación práctica de estos sistemas. Hasta ahora, se ha utilizado aguas residuales domésticas y otras procedentes de industrias cárnicas, cerveceras, de la industria láctea o incluso papelera, entre otras, para la producción de energía en MFCs [9], [10]. Recientemente, también ha sido reportado el uso de orina humana como sustrato en este tipo de dispositivos. El incremento de los últimos años de la producción de fertilizantes ricos en nitrógeno y fósforo ha fomentado el uso de orina en MFCs, ya que mediante este proceso se pueden recuperar parte del nitrógeno y el fósforo que contiene este sustrato [11], [12]. El Bristol BioEnergy Centre es un grupo pionero en el uso de orina como sustrato en MFCs y producir energía suficiente para mover robots autónomos (EcoBot I, EcoBot II, EcoBot III y EcoBot IV) así como otros dispositivos electrónicos (figura 3.2) [13]–[17].

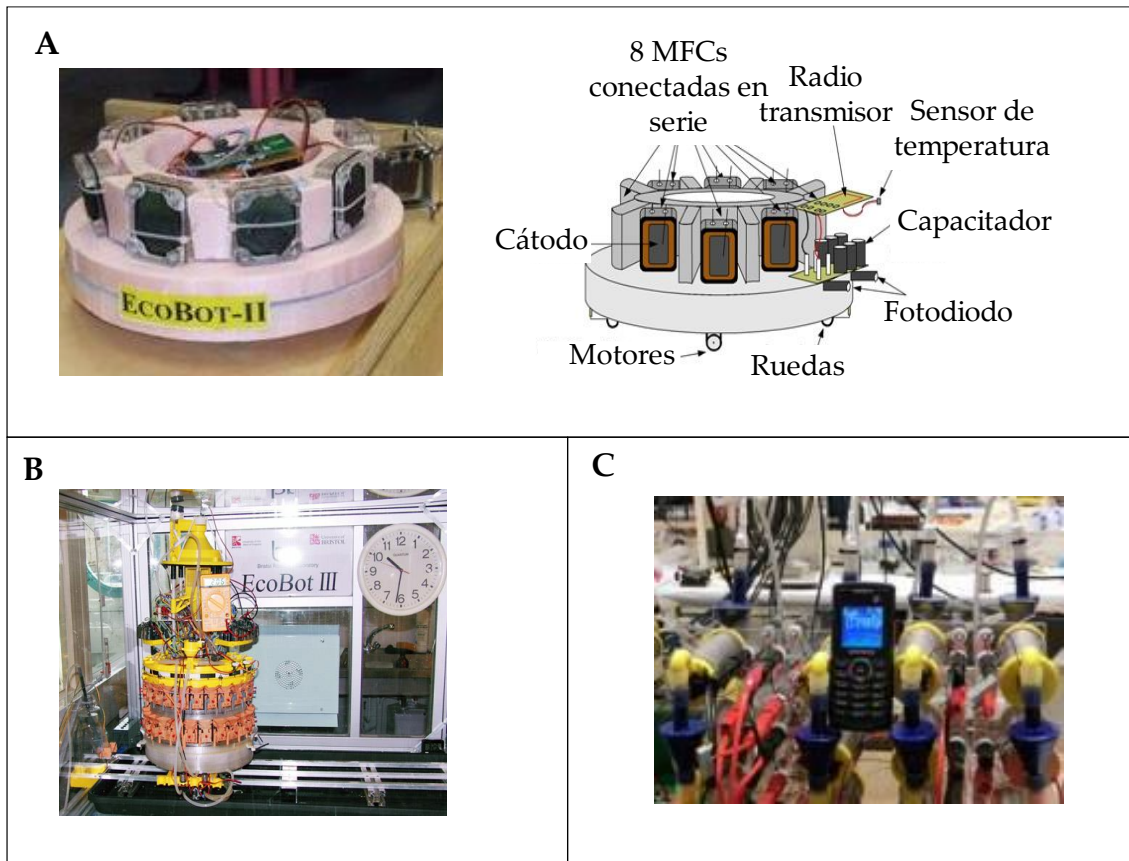


Figura 3.2 EcoBot II (A), EcoBot III (B) diseñados por el Bristol Robotic Laboratory y un teléfono móvil cargado mediante MFCs (C).

3.3. Materiales para el ánodo

Las principales funciones del ánodo son, en primer lugar, permitir la adhesión y el desarrollo del biofilm. En segundo lugar, facilitar la transferencia de electrones desde el biofilm hasta el cátodo a través del circuito externo. Para ello, el material utilizado para fabricar este electrodo tiene que cumplir las siguientes características: i) ser conductor, ii) ser resistente a la corrosión, iii) buena resistencia mecánica, iv) gran área superficie, v) ser biocompatible y sostenible, para no interferir en el crecimiento del biofilm y vi) bajo precio para no incrementar el coste total del sistema [18], [19].

Teniendo en cuenta estas propiedades, los materiales más usados son materiales carbonosos y metálicos. Entre los materiales carbonosos más usados están la tela, el velo y el cepillo de carbono, así como los gránulos o barra de grafito. Sin embargo, otros materiales como el acero inoxidable, el níquel o el cobre también han sido ampliamente utilizados para la fabricación de estos electrodos en MFCs (figura 3.3). De entre ellos, la

tela de carbono es muy utilizada ya que ofrece una gran área superficial y porosidad, así como buena conductividad y biocompatibilidad que facilitan el desarrollo y la adhesión del biofilm sobre su superficie. En el caso de los cepillos, éstos consisten en fibras de carbón enrolladas alrededor de un núcleo de titanio, que garantiza su buena conductividad electrónica a la vez que incrementa su precio. Este material ofrece una gran superficie, así como un buen ratio área/volumen [6], [19], [20].

El velo de carbono es uno de los materiales más económicos y buena porosidad, sin embargo, su fragilidad limita su uso en algunas configuraciones a gran escala. Los gránulos de grafito también tienen un bajo precio y una alta conductividad eléctrica, sin embargo, su área superficial también es reducida, lo que limita el espacio disponible para el desarrollo del biofilm. El cobre y el níquel también han sido comúnmente utilizados para la fabricación de este electrodo, sin embargo, se ha demostrado que la liberación de iones de estos metales afecta negativamente al crecimiento del biofilm y por lo tanto al rendimiento del sistema [6], [19], [20].

Entre los metales más utilizados para la elaboración de ánodos se encuentra el acero inoxidable que es muy conductor, resistente y barato. Sin embargo, dependiendo de la forma en la que se encuentre, su área superficial es menor que en el caso de los materiales carbonosos [21], [22].



Figura 3.3 Materiales comúnmente utilizados para la preparación del ánodo.

3.4. Materiales para el cátodo

Los materiales utilizados para la fabricación del cátodo suelen ser muy similares a los comentados previamente para el ánodo, siendo los materiales carbonosos los más utilizados. La cinética de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo es uno de los factores que limita el rendimiento de estos dispositivos bioelectroquímicos, y hasta ahora aún necesita la presencia de un catalizador para facilitar el desarrollo de la reacción [6].

Para acelerar la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo se han utilizado catalizadores biológicos como enzima o bacterias. En el caso de las enzimas, éstas son muy activas en pH neutros, sin embargo, tienden a desnaturalizarse rápidamente ante cambios bruscos de pH, temperatura o ante la presencia de contaminantes, además de su elevado precio [6], [23], [24].

Una alternativa a los catalizadores biológicos son los catalizadores inorgánicos, que en este caso se pueden clasificar en: i) catalizadores metálicos del grupo del platino (PGM), ii) catalizadores carbonosos sin metales y iii) catalizadores metálicos de grupos distintos al platino (PGM-free). De entre ellos, los más usados son los PGM debido a que son activos en un amplio espectro de pH, sin embargo, su elevado coste así como su tendencia al envenenamiento en presencia de distintos tipos de aniones y contaminantes hacen inviable su uso en sistemas a gran escala [6], [19], [20]. Una alternativa a estos materiales, son los materiales carbonosos como negro de carbono, carbón activo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono o grafeno, entre otros. El rendimiento de estos materiales comparados con los metales del grupo del platino, son muy prometedores como catalizadores de la reacción de reducción del oxígeno, y además su precio es significativamente más bajo [25]. Por último, los catalizadores PGM-free ofrecen resultados superiores a los materiales carbonosos y representan una alternativa real a los metales del grupo del platino. Estos catalizadores normalmente contienen metales de transición como el hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) o manganeso (Mn) entre otros. El hierro es uno de los más sostenibles y naturalmente disponibles comparado con otros metales de transición. Y se ha demostrado que la incorporación de hierro como catalizador mejora significativamente el rendimiento de la reacción [6], [26]–[28].

3.5. Membranas

Como sucede con los electrodos, la membrana también juega un papel crucial en el desarrollo de las MFCs como tecnología, sobre todo en lo referente a su aplicación práctica. Esto se debe a que la arquitectura y geometría de la MFC, así como la elección de los materiales juegan un papel fundamental en el rendimiento del sistema y en su coste final. Las funciones principales del separador son las siguientes: i) mantener la distancia entre los electrodos, evitando el corto circuito del sistema, ii) minimizar las pérdidas de sustrato que puede pasar del ánodo al cátodo y iii) mantener las condiciones anaerobias en el ánodo, reduciendo la entrada de oxígeno en este compartimento. Además, el separador tiene una gran influencia en la resistencia interna del sistema y por lo tanto en el rendimiento energético del mismo. Entre las propiedades que debe cumplir un buen separador, se encuentran: i) buena conductividad iónica, ii) baja permeabilidad al oxígeno, iii) baja tendencia al ensuciamiento por adhesión del biofilm o del sustrato, iv) baja resistencia interna y v) bajo coste [29], [30].

Uno de los factores que limitan la implementación práctica de esta tecnología en aplicaciones reales es el coste de los materiales, incluida la propia membrana. Las membranas poliméricas comerciales tipo Nafion o Ultrex están entre las más utilizadas debido a su elevada conductividad protónica aunque su alto coste y su permeabilidad al oxígeno y tendencia al ensuciamiento limitan su uso en sistemas a gran escala. Hasta ahora, los materiales utilizados como separadores en MFCs se pueden agrupar en: i) membranas intercambiadoras de iones, ii) puentes salinos y iii) membranas porosas [29]–[31] (ver figura 3.4).

Las membranas intercambiadoras de iones (IEMs) son las más usadas como separadores en MFCs y en función de su selectividad para transportar cargas positivas o negativas, se agrupan en: i) membranas intercambiadoras de cationes (CEMs), ii) membranas intercambiadoras de aniones (AEMs) y iii) membranas bipolares (BPMs), que consisten en una CEM y AEM ensambladas juntas permitiendo el movimiento simultáneo de aniones y cationes [29], [31].

Entre las CEMs, Nafion es la más usada. Su estructura consiste en una cadena principal hidrofóbica fluorocarbonada con grupos sulfato hidrofílicos negativamente cargados y

responsables, por tanto, del transporte de los protones. Una opción más económica es la membrana Ultrex CMI 700, cuya estructura contiene grupos poliestireno y divinilbenceno entrecruzados y grupos sulfónicos. Comparada con Nafion, Ultrex ofrece una mayor resistencia óhmica pero similar conductividad y estabilidad mecánica, por lo que ambas son ampliamente utilizadas. La mayor limitación de las CEMs que además de protones, también permiten el paso de otros cationes como el Na^+ , K^+ o el Ca^+ . Esto favorece la acumulación de protones en el compartimiento anódico, acidificándolo. Este hecho afecta negativamente a la actividad electrocatalítica del biofilm y por tanto a la producción de energía [29], [31].

Como alternativa a las CEMs, surgieron las AEMs que permiten el paso de aniones como OH^- o Cl^- , gracias a la presencia de grupos carbonato o fosfato en su estructura. A diferencia de las CEMs, este tipo de membranas reduce la diferencia de pH entre los compartimentos de la pila favoreciendo la producción de energía y la eficiencia coulombica del sistema. Además de equilibrar el pH entre las cámaras, este tipo de membranas son menos permeables al oxígeno que las CEM y poseen una menor resistencia óhmica y por lo tanto, una mayor conductividad iónica. Sin embargo, este tipo de membranas están limitadas por las pérdidas de sustrato de la cámara anódica y su tendencia a la deformación en sistemas de una sola cámara [29], [31].

Una alternativa a las IEMs son los puentes salinos cuyo precio es significativamente inferior. Estos consisten en un tubo de cristal con un electrolito acuoso en su interior que permite la transferencia de los iones de una cámara a otra. Los electrolitos más comunes son cloruro potásico y tampón fosfato. En algunas ocasiones se añade agar para evitar la mezcla de las soluciones. A pesar de que esta opción permite obtener mayores eficiencias coulombicas debido a la baja difusión del oxígeno del cátodo al ánodo, su resistencia óhmica es muy elevada por lo que la generación de energía del sistema es normalmente inferior a los sistemas que incluyen una IEMs [29], [32].

Por último, se encuentran las membranas porosas selectivas de tamaño, cuyo mecanismo de separación se basa en la diferencia de tamaño en vez del tipo de carga. Este tipo de materiales se agrupan en microporosos y porosos. Al mismo tiempo, los microporosos se clasifican en membranas de microfiltración y membranas de ultrafiltración. En el caso

de las primeras, su resistencia óhmica es similar a la del Nafion. Sin embargo, reducen la diferencia de pH entre las cámaras y el ensuciamiento de la membrana. En términos de rendimiento energético, este parámetro es mayor que el ofrecido por Nafion, sin embargo, la reducción de DQO es mayor. Por último, los materiales porosos cubren distintos tipos de materiales permeables como son las telas (J-cloth, Nylon, etc), cerámicas, y materiales biodegradables como la goma natural o la celulosa, entre otros. Las principales ventajas de estos materiales, comparados tanto con las IEMs y las membranas microporosas, son su bajo coste y elevada conductividad protónica, que favorece el equilibrio de pH entre las cámaras. Sin embargo, este tipo de materiales favorece la transferencia de oxígeno al ánodo, así como la pérdida de sustrato afecta negativamente a la generación de energía [29], [33]–[35].

Recientemente, el uso de materiales cerámicos como separadores en MFCs ha ganado importancia debido a su bajo coste, su robustez y disponibilidad natural, así como su bajo mantenimiento que facilitan su uso en sistemas a gran escala [7], [8]. En la figura 3.4 se muestran los tipos de membranas más utilizados en MFCs.

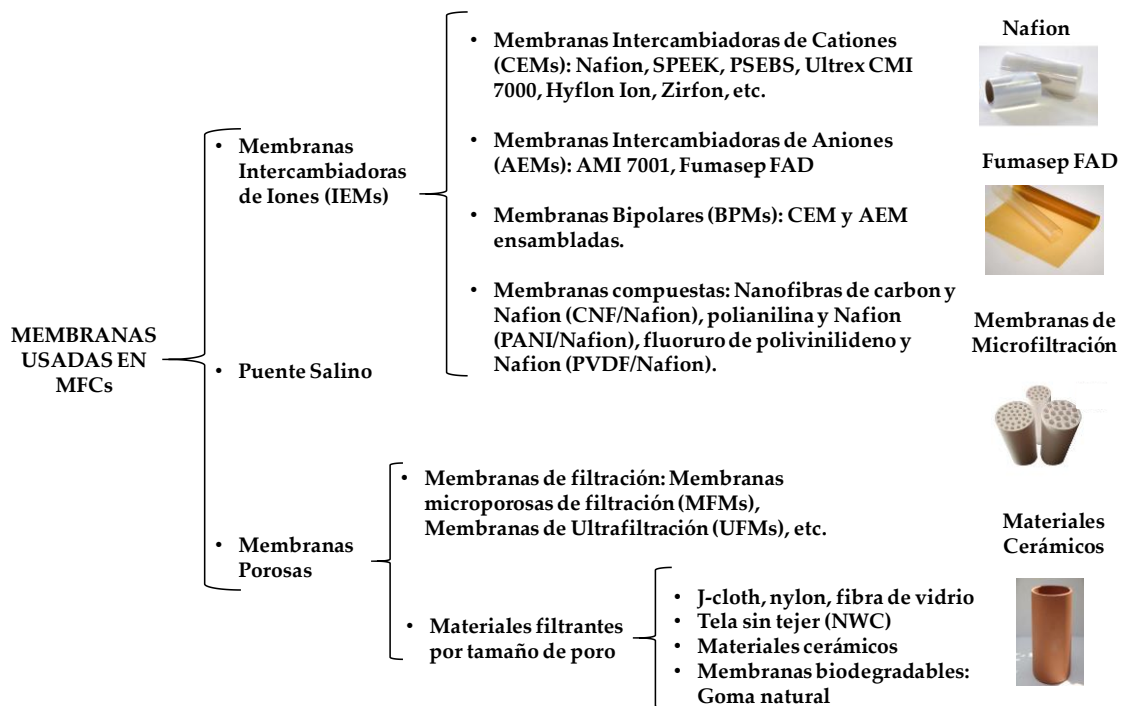


Figura 3.4 Membranas más comunes en MFCs.

3.6. Sustratos

A día de hoy, se ha estudiado el uso de una gran variedad sustratos como alimentación en MFCs para la producción de energía. Estos sustratos se pueden clasificar en simples o puros y complejos. Los sustratos simples o puros han sido ampliamente utilizados para estudiar aspectos fundamentales del sistema de operación, empleando normalmente cultivos puros de microorganismos. Algunos de los sustratos simples más usados hasta el momento son glucosa, fructosa, ácido acético o ácido láctico, entre otros [9], [10].

Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, una de las ventajas de las MFCs frente a otras tecnologías es su capacidad de producir energía y tratar aguas residuales simultáneamente. Por ello, la mayoría de la comunidad científica en el área se ha centrado en la reutilización de distintos tipos de residuos complejos. En este caso, las MFCs han sido empleadas con éxito para el tratamiento de efluentes domésticos como de la industria cervecera, alimentaria, animal, láctea o papelera, entre otras muchas. Además de la producción de energía, la posibilidad de tratar residuos carentes de valor ha centrado el interés de la comunidad científica en los últimos años, que ha aunado esfuerzos para impulsar esta tecnología y convertirla en una opción competitiva con el resto de tecnologías desarrolladas hasta el momento para el tratamiento de aguas. En este caso, el tratamiento del residuo no solo es en términos de reducción de DQO sino que también para recuperar otros compuestos que pueden resultar en productos de alto valor añadido. Por ejemplo, se ha demostrado que las MFCs son útiles para la eliminación de ciertos metales pesados. Por otro lado, cuando se utilizan sustratos ricos en nitrógeno y fósforo como puede ser el agua residual doméstica u orina pura, ambos compuestos se pueden recuperar para la posterior fabricación de fertilizantes [9]–[12], [34], [36]–[38].

CAPÍTULO

4

Materiales y Métodos Experimentales

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1. Configuración de MFC utilizada

MFCs cúbicas de una sola cámara y cátodo al aire se han utilizado para evaluar el efecto de tres parámetros de operación como son el área del ánodo, el espesor de la membrana y la resistencia externa sobre la energía producida por el sistema (figura 4.1). El ánodo consiste en una pieza de velo de carbono (20 g.m^{-2} , PRF composites, Dorset, Reino Unido) cubierto con carbón activo (AC. GBaldwin&Co., Reino Unido), alojado en un compartimento anódico con un volumen vacío de 12.5 mL. Como colector de electrones se usó un cable de níquel-cromo (0.4 mm, Scientific Wire Company). En cuanto al ánodo, este electrodo se fabricó a partir de una mezcla de carbón activo y politetrafluoroetileno (PTFE), en proporción 80/20 en peso, prensado sobre una malla de acero inoxidable. Membranas planas cerámicas ($3.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$) fueron preparadas manualmente cortando piezas cuadradas de arcilla húmeda y horneándolas a una temperatura final de 1070°C y una rampa de tiempo de 7 horas (figura 4.2). La tabla 4.1 muestra las distintas combinaciones de las variables a estudiar.

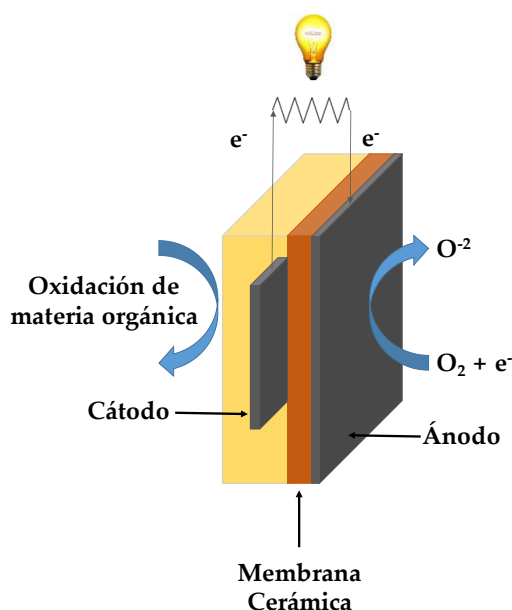


Figura 4.1 Configuración de MFC utilizado para la realización de los experimentos.



Figura 4.2 Proceso de fabricación de las membranas cerámicas.

Área de ánodo (cm ²)	Espesor de membrana (mm)	Resistencia (Ω)
22,25	1	20
102,25	1,6	710
182,25	2,2	1400

Tabla 4.1 Niveles estudiados de cada una de las variables seleccionadas.

4.1.1. Inoculación

Los sistemas fueron inoculados en discontinuo con una disolución 1:1 en volumen de lodo (Wessex Water Scientific Laboratory, Saltford, Reino Unido) y orina donada por los miembros del Bristol Robotic Laboratory (Bristol, Reino Unido). Después de 4 ciclos en los que la disolución se vació y reemplazó por una fresca, los sistemas fueron alimentados en modo continuo solamente con orina a una velocidad constante de 0.1 mL.min⁻¹ durante 360 horas. Durante este tiempo, el voltaje fue monitorizado continuamente mediante un adquisidor de datos Agilent data logger (LXI 34972A data acquisition/Switch unit).

4.1.2. Medidas electroquímicas

Las curvas de polarización de los sistemas se obtuvieron mediante medidas de voltamperometría de barrido lineal realizadas con un potenciostato (AUTOLAB III/FRA2, Metrohm, Holanda) desde circuito abierto (OCV, *Open Circuit Voltage*) hasta 0,02 mV a una velocidad de 0,25 mV.s⁻¹. Los sistemas se dejaron en OCV al menos

durante 2 horas antes de realizar las medidas. En este caso se utilizó la técnica de dos electrodos con el ánodo conectado al contra electrodo, el cátodo conectado al electrodo de trabajo y el electrodo de referencia cortocircuitado con el contra electrodo (datos no mostrados).

4.2. Métodos estadísticos

La Metodología de la Superficie de Respuesta (RSM, *Response Surface Methodology*) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta. Esto se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del proceso.

La diferencia entre un experimento RSM y un diseño experimental corriente radica en que un diseño experimental por sí solo tiene como objetivo localizar el ensayo “ganador” entre todos aquellos que se han probado. En cambio, un experimento RSM pretende localizar las condiciones óptimas de operación del proceso. Esto requiere de una estrategia más completa e incluye la posibilidad de efectuar varios experimentos secuenciales y el uso de técnicas matemáticas más avanzadas.

4.2.1. Diseño k-factorial

El paradigma de RSM más simple es el diseño k-factorial de dos niveles. Un diseño k-factorial es un tipo de experimento diseñado que permite estudiar los efectos que k factores pueden tener en una respuesta. Al realizar un experimento, variar los niveles de todos los factores al mismo tiempo en lugar de uno a la vez, permite conocer las interacciones entre los factores. En un diseño factorial de dos niveles (2^k) se fijan dos valores (máximo y mínimo) para k factores o variables con el objetivo de definir los diseños experimentales a realizar.

Los diseños experimentales incluyen todas las combinaciones posibles entre los niveles de los factores. Aunque los diseños factoriales de 2 niveles no pueden explorar completamente una amplia región del espacio de los factores, sí proporcionan información útil con un número relativamente reducido de corridas o experimentos por factor. Dado que los diseños factoriales de 2 niveles pueden identificar tendencias importantes, se pueden usar como punto de partida para realizar experimentos adicionales. Por ejemplo, cuando se necesite explorar una región donde se cree que puede existir una configuración óptima, se puede ampliar el diseño factorial para formar un diseño central compuesto.

El modelo matemático que se ajusta a un diseño k-factorial viene determinada por la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (\text{ec.1})$$

El modelo anterior particularizado para tres factores puede reescribirse como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon \quad (\text{ec.2})$$

donde β_0 es el término independiente, β_1 , β_2 y β_3 son los coeficientes de los efectos principales, β_{12} y β_{23} son los coeficientes de las interacciones entre los efectos y ε es el error aleatorio.

La ecuación de la superficie de respuesta definida en la ecuación 2, al carecer de términos cuadráticos, proporciona una superficie plana como puede observarse en la figura 4.3.

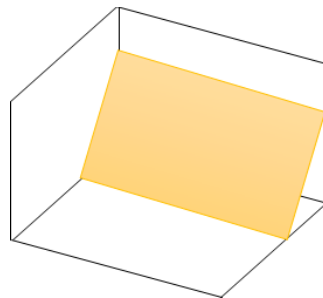


Figura 4.3 Superficie de respuesta sin curvatura.

Un diseño factorial de dos niveles y tres factores puede representarse geoméricamente como un cubo. Las ocho esquinas del cubo (figura 4.4) representan las ocho combinaciones posibles (2^3) entre los factores, que serán los ochos diseños experimentales a ensayar (tabla 4.2). El valor máximo de cada factor en el rango seleccionado se codifica como “1” y el valor mínimo como “-1”.

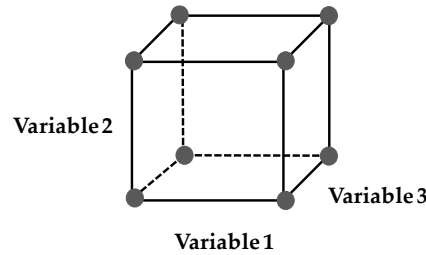


Figura 4.4 Representación geométrica de un diseño factorial de tres factores y dos niveles.

nº experimento (N)	variable 1 (x_1)	variable 2 (x_2)	variable 3 (x_3)
1	1	1	1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	-1	1
5	-1	1	1
6	-1	1	-1
7	-1	-1	1
8	-1	-1	1

Tabla 4.2 Número de experimentos necesarios para un diseño factorial de tres factores y dos niveles.

4.2.2. Diseño Box-Behnken

En estadística, los diseños de Box–Behnken (DBB) son diseños experimentales para la RSM, diseñados por George E. P. Box y Donald Behnken en 1960 [39]. Los DBB se utilizan con frecuencia para refinar los modelos después de haber determinado los factores importantes utilizando diseños de cribado o diseños factoriales, especialmente si se sospecha que existe curvatura en la superficie de respuesta.

El modelo matemático que se ajusta a un DBB viene determinada por la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{ec.3})$$

donde β_0 es el término independiente, β_i y β_{ii} son los coeficientes de los i -ésimo efectos principales y su efecto cuadrático respectivamente, β_{ij} es el coeficiente de interacción entre el i -ésimo y el j -ésimo factor y ε es el error aleatorio.

Esta ecuación, al contar con términos cuadráticos, proporciona una superficie de respuesta con cierta curvatura como puede observarse en la figura 4.5, pudiéndose así aproximar mejor al modelo real que en el caso del diseño k-factorial.

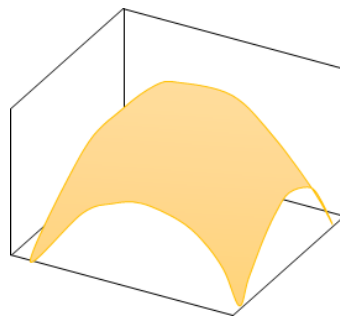


Figura 4.5 Superficie de respuesta con curvatura.

Los DBB [3] son una clase de diseños de segundo orden rotativos o casi rotativos basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles. Un DBB ha de cumplir los siguientes requisitos de diseño:

- Para cada factor, o variable independiente, se colocan tres valores igualmente espaciados, generalmente codificados como “-1”, “0” y “+1”.
- El diseño debe ser suficiente para ajustarse a un modelo cuadrático, es decir, uno que contenga términos al cuadrado, productos de dos factores, términos lineales y una intersección.
- La relación entre el número de puntos experimentales y el número de coeficientes en el modelo cuadrático debería ser razonable (aproximadamente entre 1.5 y 2.6).
- La estimación de la varianza debería depender principalmente de la distancia hacia el centro del cubo.

El número de experimentos (N) necesarios para el desarrollo de DBB se define como:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (\text{ec.4})$$

donde k es el número de factores y C_0 es el número de puntos centrales. A modo de comparación, el número de experimentos para un diseño central compuesto (otra metodología basada en el diseño de una superficie de respuesta) es $N = 2^k + 2k + C_0$.

En la figura 4.6 se muestra la representación gráfica de un BBD de tres factores y tres niveles. Los puntos representan las corridas experimentales o ensayos que se deben realizar:

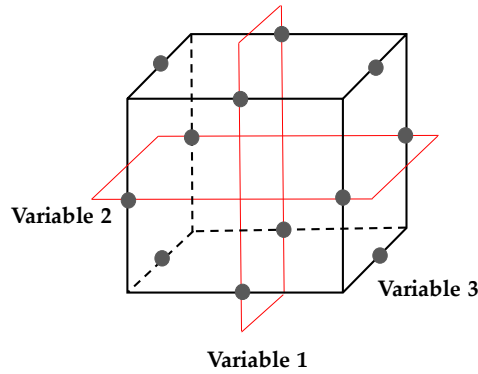


Figura 4.6 Representación geométrica de un DBB de tres factores y tres niveles.

Las tabla 1 contiene el número de experimentos necesarios para un DBB de tres factores y tres niveles, en donde el valor máximo, mínimo y medio de cada factor en el rango seleccionado está codificado como "1", "-1" y "0" respectivamente.

nº experimentos (N)	variable 1 (x_1)	variable 2 (x_2)	variable 3 (x_3)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Tabla 4.3 Número de experimentos necesarios para un DBB de tres factores y tres niveles.

Una comparación entre el DBB y otros diseños de superficie de respuesta (central compuesto, matriz Doehlert y diseño factorial completo de tres niveles) ha demostrado que el DBB y la matriz Doehlert son un poco más eficientes que el diseño central compuesto pero mucho más eficientes que los diseños factoriales completos de tres niveles donde la eficiencia de un diseño experimental se define como el número de coeficientes en el modelo estimado dividido por el número de experimentos [40].

La tabla 4.4 establece una comparación entre el número de corridas o ensayos necesarios para el DBB y otros diseños de superficie de respuesta para el modelo cuadrático. Como se observa, los diseños factoriales completos de tres niveles son costosos cuando el número de factores es superior a 2. Otra ventaja del DDB es que no contiene combinaciones para las cuales todos los factores están simultáneamente en sus niveles más altos o más bajos. Por lo tanto, estos diseños son útiles para evitar experimentos realizados en condiciones extremas para los cuales pueden producirse resultados insatisfactorios. Por el contrario, no están indicados para situaciones en las que se desea conocer las respuestas en los extremos, es decir, en los vértices del cubo. La DDB para cuatro y cinco factores se puede organizar en bloques ortogonales. Los bloques representan condiciones experimentales (por ejemplo, el día de la semana en que se realiza el experimento, quien es la persona que lo realiza, la hora...). Clasificar los experimentos por bloques permite estimar los efectos de dichas condiciones experimentales de forma separada e independiente de los efectos de los factores. Debido a la ortogonalidad de bloque, el modelo de segundo orden puede aumentarse para incluir efectos de bloque sin afectar las estimaciones de los parámetros, es decir, los efectos en sí mismos son ortogonales a los efectos de bloque. Este bloqueo ortogonal es una propiedad deseable cuando los experimentos tienen que organizarse en bloques y es probable que los efectos del bloque sean grandes.

Factores (k)	nº experimentos (N)		
	DCC	DD	DBB
2	9	7	-
3	15	13	13
4	25	21	25
5	43	31	41
6	77	43	61
7	143	57	85
8	273	73	113

Tabla 4.4 Comparación de la eficiencia entre distintas RSM: diseño central compuesto (DCC), diseño Box Behenken (DBB), diseño de Doehlert (DD).

En resumen, el diseño Box-Behnken es un buen diseño para la metodología de superficie de respuesta al permitir: (i) la estimación de los parámetros del modelo cuadrático; (ii) construcción de diseños secuenciales, (iii) detección de falta de ajuste del modelo; y (iv) uso de bloques demostrando que son más eficientes que otro tipo de diseños [40].

4.3. Algoritmos de inteligencia artificial

La inteligencia artificial (IA) se puede definir como “la automatización de actividades que vinculamos con procesos de pensamiento humano, actividades tales como toma de decisiones, resolución de problemas, aprendizaje...” [41]. El objetivo primordial de la IA es ser capaz de replicar la inteligencia humana, y por lo tanto ser capaz de realizar cualquier tarea intelectual. Como en cualquier otro sector, la IA tiene muchos campos de investigación que se pueden englobar en 6 categorías (figura 4.7): aprendizaje autónomo (*machine learning*), búsqueda y planificación, razonamiento y representación del conocimiento (sistemas expertos), visión, robótica y procesamiento del lenguaje natural. En este trabajo se han utilizado algoritmos de aprendizaje autónomo y sistemas expertos para la predicción de la potencia generada por una MFC en función del espesor de la membrana, la resistencia utilizada y el área del ánodo. El aprendizaje autónomo fue definido por Arthur Samuel en 1959 como “la habilidad de las computadoras de aprender sin ser explícitamente programadas para ello”[42]. El aprendizaje autónomo es la rama de la IA que se ocupa de la extracción de patrones de conjuntos de datos y

permite a una máquina encontrar reglas para un comportamiento óptimo y también adaptarse a los cambios que se produzcan.

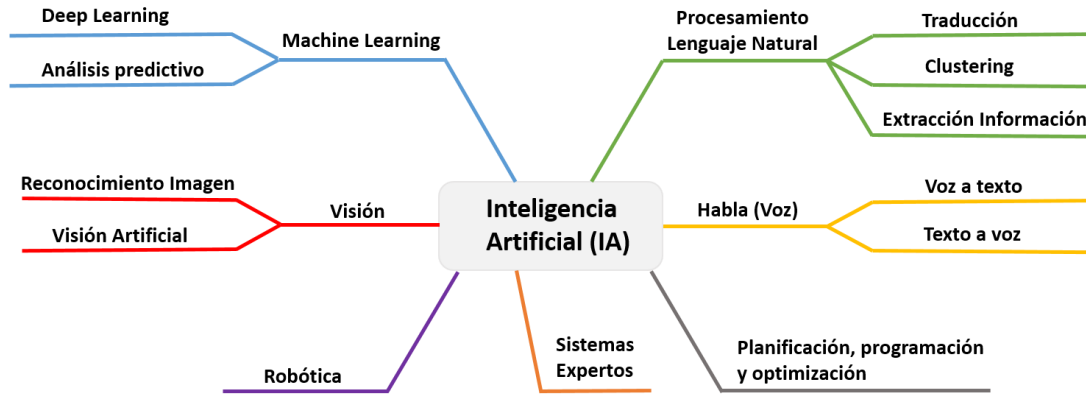


Figura 4.7 Principales ramas de investigación de la inteligencia artificial.

El aprendizaje autónomo de una máquina puede realizarse de dos formas: supervisada y no supervisada (figura 4.8). El objetivo del aprendizaje supervisado es aprender una función que, dada una muestra de datos y salidas deseadas, se aproxime mejor a la relación entre entrada y salida observable en los datos. Los algoritmos más implementados de aprendizaje supervisado incluyen regresión logística, redes bayesianas, máquinas soporte vectorial, redes neuronales artificiales y árboles de decisión. El aprendizaje no supervisado, por otro lado, no cuenta con resultados de salida, por lo que su objetivo es inferir la estructura natural presente dentro de un conjunto de datos y tienen un carácter exploratorio. El algoritmo *K-means* y los mapas autoorganizados, son por su parte, dos de los algoritmos de aprendizaje no supervisado más comunes.



Figura 4.8 Principales algoritmos de inteligencia artificial.

Un sistema basado en el conocimiento (KBS, *Knowledge Based System*) es una forma de IA que apunta a capturar el conocimiento de expertos humanos para respaldar la toma de decisiones. Los ejemplos de KBS incluyen sistemas expertos, llamados así por su confianza en la experiencia humana.

La arquitectura típica de un KBS incluye una base de conocimiento y un motor de inferencia. La base de conocimiento contiene una recopilación de información en un campo determinado como, por ejemplo, el diagnóstico médico. El motor de inferencia deduce las percepciones de la información contenida en la base de conocimiento. Los KBS también incluyen una interfaz a través de la cual los usuarios consultan el sistema e interactúan con él.

Un KBS puede variar con respecto a su método o enfoque de resolución de problemas. Algunos sistemas codifican el conocimiento experto como reglas y, por lo tanto, se denominan sistemas basados en reglas. Otro enfoque, el razonamiento basado en casos, sustituye las reglas por casos. Los casos son esencialmente soluciones a problemas existentes que un sistema basado en casos intentará aplicar a un nuevo problema.

A continuación, se describen de forma más detallada los algoritmos y sistemas de IA empleados en este trabajo:

4.3.1. Algoritmos de aprendizaje autónomo supervisado

Como se ha explicado anteriormente, este tipo de algoritmos se caracterizan por realizar un aprendizaje en el que se conocen tanto las variables de entrada (inputs) como las variables de salida (outputs) a clasificar o predecir.

4.3.1.1 Redes Neuronales Artificiales

Dentro de la IA, uno de los algoritmos más aplicados en numerosas áreas de conocimiento son las redes neuronales artificiales (RNA) tales como: perceptrón multicapa, redes de función de base radial, y mapas autoorganizados.

El concepto RNA fue asignado por científicos de la computación, matemáticos y expertos en IA. En la actualidad, no existe una definición consensuada de RNA. En la literatura actual podemos encontrar diferentes definiciones dependiendo del campo de aplicación:

- Modelo computacional, en paralelo, compuesto de unidades procesadoras adaptativas con altos niveles de conexión entre ellas [43].
- Circuito compuesto de un número elevado de elementos simples de proceso con una base neurológica. Cada elemento funciona sólo con información local. Además, cada elemento opera asincrónicamente por lo que no hay un reloj total del sistema [44].
- Procesador distribuido y con una estructura paralela que tiene la tendencia natural a almacenar conocimiento experimental, haciéndolo apto para su uso. Se parece al cerebro en dos cosas, el conocimiento es conseguido por la red a través de un proceso de aprendizaje y este conocimiento se almacena en los pesos sinápticos o conexiones entre neuronas [45].

En general, las RNA están inspiradas en las redes neuronales biológicas. Consisten en un conjunto de elementos simples de procesamiento llamados nodos o neuronas conectadas entre sí. Las conexiones tienen un valor numérico modificable llamado peso. El uso de las RNA ofrece características como: capacidad de adaptación, tolerancia a fallos, robustez y procesado en paralelo, entre otros [46].

En todo modelo de red neuronal artificial interviene los siguientes elementos que conforman su estructura:

- Señales de entradas (x_1, x_2, \dots, x_n) que pueden ser datos originales o provenientes de otras neuronas.
- Señales de salida (Y_1, Y_2, \dots, Y_m) que corresponden con los resultados de la red (clasificación o predicción en esta investigación).
- Pesos sinápticos ($W_{1k}, W_{2k}, \dots, W_{nk}$). que representan la interacción entre dos neuronas. Este peso se modifica durante el entrenamiento de la red para que se alcancen los valores de salida esperados.
- Regla de propagación. Una RNA realiza diferentes operaciones con las entradas y los pesos. Con esto se busca obtener el valor del potencial que posteriormente se utilizará para realizar el procesamiento. Una de las operaciones más comunes es la suma ponderada. Otra regla puede ser la distancia euclídea, que es utilizada por los mapas autoorganizados y las redes de función de base radial.
- Función de activación. El valor obtenido en la regla de propagación se envía a través de la función de activación y ésta define el nuevo estado o la salida de la capa. Según el entrenamiento de la red neuronal se elige la función de activación que pueden ser de tipo lineal, escalón, sigmoidea o Gaussiana.

Las RNA se pueden clasificar en diferentes formas dependiendo de los elementos básicos. Según el número de capas pueden ser monocapa y multicapa. Según el tipo de conexión son recurrentes y no recurrentes. Según el mecanismo de aprendizaje supervisadas, no supervisadas e híbridas. Según el tipo de conexión, totalmente conectadas y parcialmente conectadas.

Perceptrón Multicapa

El perceptrón multicapa (MLP, *Multilayer Perceptron*) es la arquitectura más usada para el aprendizaje supervisado [39]. Fue descrito por Rosenblatt (1958) [47] y consiste en una RNA formada por múltiples capas. La arquitectura del MLP tiene una capa de entrada, una capa de salida y una o más capas ocultas (figura 4.9).

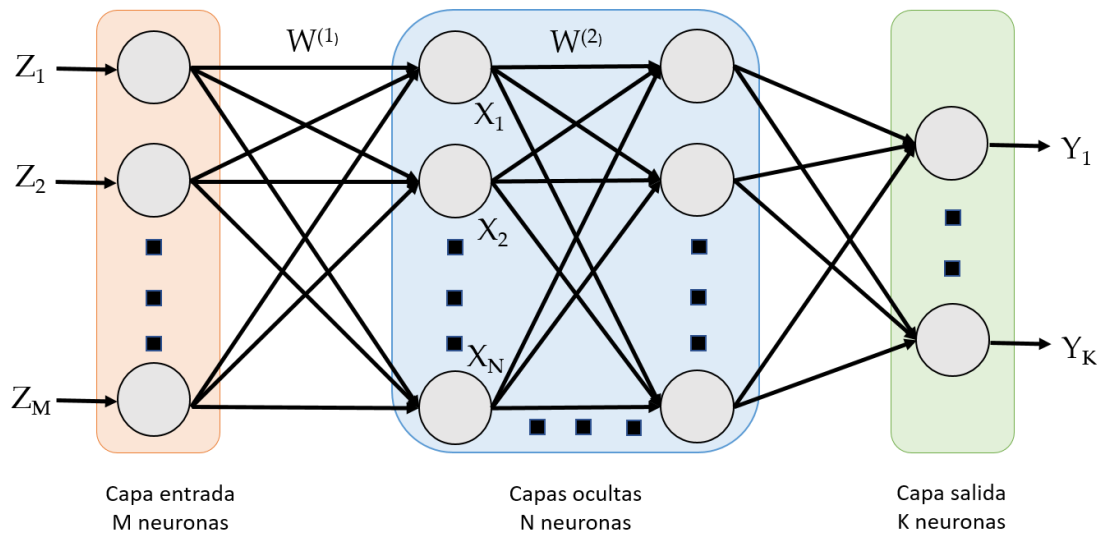


Figura 4.9 Arquitectura de una red neuronal.

Las neuronas de la capa de entrada se encargan de recibir las señales del exterior y de propagar dichas señales a la capa oculta. Las neuronas de la capa oculta realizan un procesamiento no lineal de las señales recibidas. El número de capas y neuronas de cada capa es la principal preocupación de los investigadores. El estudio de Kavasog˘ lu ha demostrado que el número de neuronas en la capa oculta influirá significativamente en la capacidad de la red para generalizar a partir de los datos de entrenamiento [48]. Un número pequeño de neuronas podría dar lugar a un escaso entrenamiento (*underfitting*) mientras que, demasiadas neuronas pueden dar lugar a un sobreentrenamiento (*overfitting*) [49]. No existe ninguna regla respecto al número óptimo de capas o neuronas ocultas, este debe estar enfocado al tipo de problema que se quiere solucionar. Sin embargo, Liu y He han utilizado la propusieron la siguiente ecuación para su cálculo [50]:

$$N_h = \lfloor J * (K - 1) / (I + J + I) \rfloor \quad (\text{ec.5})$$

donde N_h representa el número de nodos ocultos, J es el número de nodos de salida, I es el número de nodos de entrada y K es el número de ejemplos de entrenamiento.

La última capa actúa como salida de la red, generando la respuesta para los parámetros de entrada. El MLP utiliza el algoritmo de aprendizaje supervisado denominado retropropagación (*Backpropagation*) para entrenarse. Se trata de un algoritmo de descenso

de gradiente introducido por Rumelhart (1986) [51], que retropropaga las señales de la capa de salida buscando la minimización de la función de error. El algoritmo compara la salida de la red con la deseada y en función de los errores cometidos en la capa de salida, ajusta los pesos sinápticos que determinan las conexiones entre las neuronas mediante la retropropagación del error desde la capa de salida a la de entrada por medio de la capa o capas ocultas. El proceso se repite hasta lograr la salida correcta de la red.

Dado que el objetivo es que la salida de la red sea lo más próxima a la salida deseada, el aprendizaje de la red se plantea como un problema de minimización de errores de la siguiente forma:

$$\text{Min} (wE) \tag{ec.6}$$

siendo w el grupo de parámetros de la red (pesos y umbrales) y E una función error que determina la diferencia entre la salida de la red y la salida deseada. En la mayoría de los casos, la función error se define como:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e(n) \tag{ec.7}$$

donde N es el número de patrones y $e(n)$ es el error cometido por la red para el patrón n .

Las redes *Backpropagation* han demostrado su capacidad de trabajar con acierto en una gran cantidad de aplicaciones incluyendo clasificación y en la predicción de eventos.

4.3.1.2. Máquinas de soporte vectorial

El concepto de máquina de soporte vectorial (SVM, *Support Vector Machine*) fue introducido por primera vez en 1992 por Boser, Guyon y Vapnik [52]. Las SVM son un conjunto de métodos de aprendizaje supervisado utilizados para la clasificación y la regresión que utilizan la teoría del aprendizaje automático para maximizar la precisión predictiva y evitar automáticamente el ajuste excesivo de los datos. Las SVM pueden definirse como sistemas que utilizan el espacio de hipótesis de funciones lineales en un espacio de características de alta dimensión, entrenado con un algoritmo de aprendizaje de la teoría de la optimización que implementa un sesgo de aprendizaje derivado de la teoría del aprendizaje estadístico. En la actualidad se está utilizando para muchas aplicaciones, como análisis de escritura a mano, análisis de caras, aplicaciones basadas

en regresión y especialmente para la clasificación de patrones. Las bases de las SVM han sido desarrolladas por Vapnik [53] y han ganado popularidad debido a muchas características prometedoras, como un mejor rendimiento empírico. La formulación utiliza el principio de Minimización del Riesgo Estructural (SRM, *Structural Risk Minimization*), que se ha demostrado que es superior al principio de Minimización del Riesgo Empírico (ERM, *Empirical Risk Minimization*) tradicional utilizado por las redes neuronales convencionales [4]. SRM minimiza el límite superior del riesgo esperado, mientras que ERM minimiza el error en los datos de entrenamiento. Es esta diferencia la que provee a SVM con una mayor capacidad para generalizar, que es el objetivo del aprendizaje estadístico. Las SVM se desarrollaron originalmente para resolver problemas de clasificación, pero en los últimos décadas también se han utilizado en problemas de regresión [54]. Las SVM utilizan la construcción de un hiperplano o conjunto de hiperplanos en un espacio de dimensión alta o infinita. Dado un conjunto de datos que pertenecen a dos categorías diferentes, el modelo SVM representa cada uno de los datos de entrada como puntos en el espacio y encuentra todos los hiperplanos capaces de separarlos y clasificarlos según su clase, y también puede predecir si un punto pertenece a una categoría u otra (figura 4.10). Las SVM buscan resolver un problema de optimización, ya que la solución óptima estará dada por el hiperplano que maximiza la distancia o el margen entre las diferentes clases o categorías (denominado margen funcional), ya que en general, cuanto mayor sea el margen, menor será el error de generalización del clasificador.

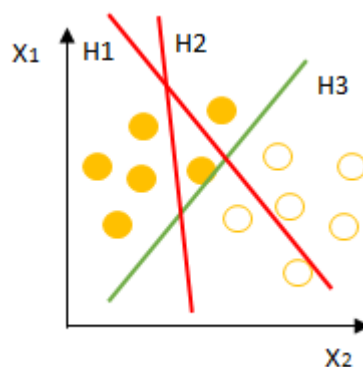


Figura 4.10 Clasificación en un plano bidimensional mediante hiperplanos.

Sin embargo, no todos los problemas pueden representarse en un plano bidimensional ni pueden resolverse a partir de un vector, plano recto o hiperplano n-dimensional. Este puede ser el caso de aquellos problemas que tienen más de dos variables predictoras, clasificaciones en más de dos categorías, curvas de separación no lineales o donde el conjunto de datos no puede estar completamente separado. Esta limitación se puede superar a través de las funciones Kernel, que son responsables de proyectar el conjunto de datos al espacio con una dimensión más grande, lo que aumenta la capacidad de cálculo de las SVM (figura 4.11). La función Kernel juega un papel crítico en las SVM y su rendimiento y están basadas en la reproducción de Kernel Hilbert Spaces [55][56][57][58]. Algunas de las funciones Kernel más utilizadas son la función polinomial, la función de base radial gaussiana, la función de base exponencial y el perceptrón multicapa [55].

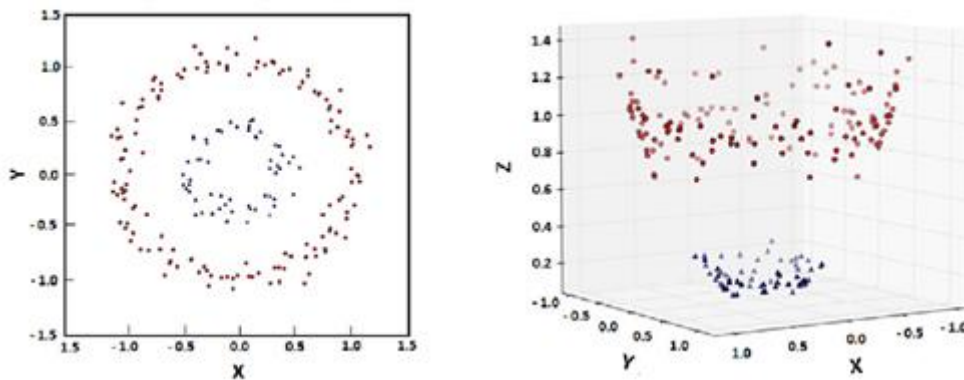


Figura 4.11 Representación de clasificación en espacio tridimensional utilizando funciones Kernel a partir de representación bidimensional [59].

4.3.1.3 Árboles de decisión

Un árbol de decisión es una colección de nodos relacionados destinados a crear una decisión sobre la pertenencia de valores a una clase (árboles de clasificación) o a proporcionar una estimación de un valor numérico (árboles de regresión). Los algoritmos para la construcción de árboles de decisión suelen trabajar de manera *top-down* [60]. El árbol se construye dividiendo el conjunto fuente, que constituye el nodo raíz del árbol, en subconjuntos que constituyen los hijos sucesores, escogiendo en cada paso o nodo la variable que mejor divide el conjunto de elementos. Cada nodo representa una regla de división para un atributo específico. En el ejemplo de la figura (figura 4.12)

muestra las posibilidades de que un proceso sea sostenible. Las cifras debajo de las hojas el porcentaje de observaciones en cada hoja del árbol. El árbol muestra un 20% de posibilidades de que el proceso acabe siendo sostenible si consume energías renovables y no produce residuos ni emisiones de CO₂.

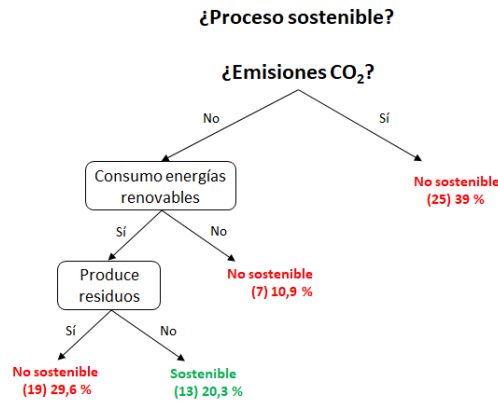


Figura 4.12 Estructura de un árbol de decisión para la clasificación de procesos sostenibles.

La división se realiza en función de un conjunto de reglas basadas en características de clasificación [61]. Para resolver el problema de clasificación, esta regla separa los valores que pertenecen a diferentes clases, para la regresión los separa para reducir el error de manera óptima para el criterio del parámetro seleccionado. Este proceso se repite en cada subconjunto derivado de una manera recursiva llamada partición recursiva. La recursión se completa cuando el subconjunto en un nodo tiene los mismos valores de la variable objetivo, o cuando la división ya no agrega valor a las predicciones.

El algoritmo puede utilizar diferentes métricas para tomar la decisión más adecuada en cada nodo. En problemas de clasificación, el coeficiente Gini es uno de los que se usan de forma habitual para estudiar la precisión de la clasificación realizada en cada nodo. Determina la probabilidad de que un elemento seleccionado aleatoriamente de un subconjunto esté clasificado incorrectamente en caso de que éste hubiera sido etiquetado aleatoriamente entre todas las posibles clases de dicho subconjunto. Este coeficiente se calcula como:

$$I_G(f) = 1 - \sum_{i=1}^m f_i^2 \quad (\text{ec.8})$$

siendo m el número de clases existentes en cada nodo y f_i la fracción de elementos clasificados como i en el subconjunto.

Por otro lado, la reducción de la varianza es uno de los métodos más utilizados cuando se plantea resolver un problema de predicción de una variable continua. La reducción de la varianza de un nodo N se define como la reducción total de la varianza de la variable de destino x debido a la partición en este nodo:

$$I_V(N) = \frac{1}{|S|} \sum_{i \in S} \sum_{j \in S} \frac{1}{2} (x_i - x_j)^2 - \left(\frac{1}{|S_t|} \sum_{i \in S_t} \sum_{j \in S_t} \frac{1}{2} (x_i - x_j)^2 - \frac{1}{|S_f|} \sum_{i \in S_f} \sum_{j \in S_f} \frac{1}{2} (x_i - x_j)^2 \right) \quad (\text{ec. 9})$$

donde S , S_t y S_f son el conjunto de índices de la muestra de prepartición, conjunto de índices de la muestra para el que la prueba de partición es cierto y un conjunto de índices de la muestra para el que la prueba de partición es falsa, respectivamente.

Algunas técnicas, a menudo llamados métodos conjuntos híbridos, construyen más de un árbol de decisión. Es el caso del método *Random Forest* que crea varios árboles aleatorios en diferentes subconjuntos de entrenamiento. El modelo resultante se basa en la estimación de todos estos árboles y es menos propenso a presentar problemas de sobreentrenamiento.

4.3.2. Sistemas basados en el conocimiento

Como se explicó anteriormente, un KBS genera y utiliza el conocimiento de diferentes fuentes de información. Estos sistemas utilizan conceptos de IA para la resolución de problemas y para apoyar el aprendizaje humano y la toma de decisiones y acciones. Los KBS se consideran una rama importante de la IA. Son capaces de tomar decisiones basadas en el conocimiento que reside en ellos y pueden comprender el contexto de los datos que se procesan.

Los KBS en general consisten en un motor de interfaz y una base de conocimiento. El motor de interfaz actúa como motor de búsqueda, y la base de conocimiento actúa como depósito de conocimiento. El aprendizaje es un componente esencial de los KBS y la simulación del aprendizaje ayuda a mejorar los sistemas.

En comparación con los sistemas de información basados en computadora tradicionales, los KBS tienen muchas ventajas. Pueden proporcionar documentación eficiente y también manejar grandes cantidades de datos no estructurados de manera inteligente. Los KBS pueden ayudar en la toma de decisiones de expertos y permitir a los usuarios trabajar en un nivel superior de experiencia y promover la productividad y la coherencia.

Estos sistemas se consideran muy útiles cuando la experiencia no está disponible, o cuando los datos deben almacenarse para su uso futuro o deben agruparse con diferentes experiencias en una plataforma común, lo que proporciona una integración de conocimiento a gran escala. Finalmente, los KBS son capaces de crear nuevo conocimiento al referirse al contenido almacenado.

Las limitaciones de los KBS son la naturaleza abstracta del conocimiento en cuestión, la adquisición y manipulación de grandes volúmenes de información o datos, y las limitaciones de las técnicas cognitivas y otras técnicas científicas.

4.3.2.1. Lógica Difusa

La lógica difusa es un enfoque matemático introducido por Zadeh en 1965 [62], en el que el valor de verdad de las variables puede ser cualquier número real entre 0 y 1 y puede variar entre completamente falso y completamente verdadero. Esta técnica proporciona un sistema de inferencia capaz de replicar los procedimientos de razonamiento humano en sistemas basados en el conocimiento. La lógica difusa se aplica a situaciones que no están claras o son vagas. Cualquier evento, proceso o función que esté cambiando continuamente no siempre se puede definir como verdadero o falso, lo que significa que necesitamos definir tales actividades de manera difusa.

La lógica difusa proporciona más expresividad al evento difuso en contraste con la lógica booleana de verdadero/falso o 0/1. Por ejemplo, si debemos evaluar si un proceso es eficaz o no, la respuesta debería ser un sí o un no según la lógica booleana tradicional. Sin embargo, las situaciones de la vida real son mucho más complejas para ser descritas por la lógica booleana. Por lo tanto, la respuesta más precisa a si un proceso es eficaz puede estar en algún lugar entre esta dicotomía. La lógica difusa asigna un valor de verdad del intervalo $[0,1]$ a cada propuesta mediante el uso de su función de pertenencia (p.e. 0,75 eficaz). Dado que el intervalo consta de infinitos valores de 0 a 1, cada propuesta puede describirse mejor utilizando lógica difusa. Matemáticamente, la lógica difusa tiene más poder que la lógica booleana, ya que cada sistema booleano puede reducirse a un sistema difuso. Esta mejor expresividad del concepto difuso se logra mediante el uso de una complejidad computacional ligeramente mayor.

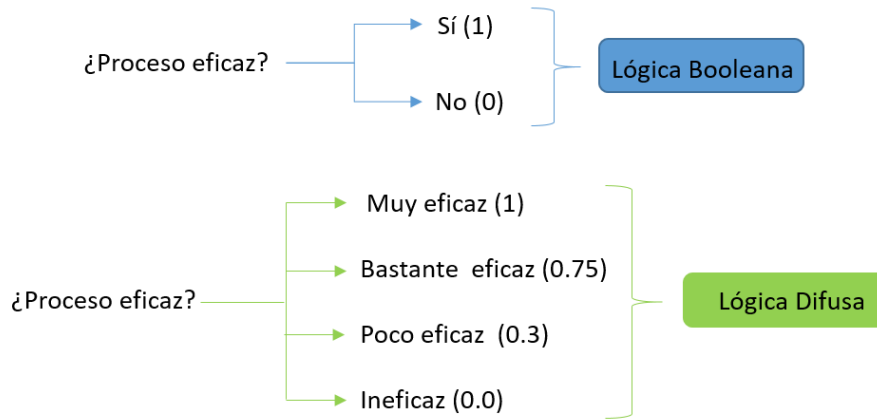


Figura 4.13 Concepto de lógica difusa vs lógica booleana.

Según la Teoría Clásica de Conjuntos postulada por Georg Cantor, un conjunto es una colección desordenada de diferentes elementos que se puede escribir explícitamente enumerando sus elementos usando el conjunto de corchetes. Si se cambia el orden de los elementos o se repite cualquier elemento del conjunto, no se realiza ningún cambio en el mismo. Por su parte, se considera que un conjunto difuso es una clase de objetos con un continuo de grados de membresía. Tal conjunto se caracteriza por una función de membresía que asigna a cada objeto un grado de pertenencia al conjunto y que varía entre cero y uno. Esta función de membresía representa el grado de verdad en lógica difusa. En notación matemática, el conjunto difuso \tilde{A} en el universo de información U se puede definir como un conjunto de pares ordenados:

$$\tilde{A} = \{y \in U\} \quad (\text{ec.10})$$

donde $\mu_{\tilde{A}}(x)$ es la función de membresía \tilde{A} que toma valores en el rango $[0,1]$, para el elemento x , esto es, $\mu_{\tilde{A}}(x) \in [0,1]$. De esta forma la función $\mu_{\tilde{A}}(x)$ mapea U en un espacio de membresía M .

El sistema de inferencia difuso constituye la unidad más importante de un sistema de lógica difusa. Un sistema de inferencia difuso (FIS, *Fuzzy Inference System*) es un sistema de razonamiento aproximado capaz de deducir posibles conclusiones a partir de información incompleta. Para ello utiliza reglas "IF-THEN" junto con conectores tipo "OR" y "AND" para inferir reglas de decisión. Como se observa en la figura 4.14, un FIS consta de 4 unidades fundamentales.

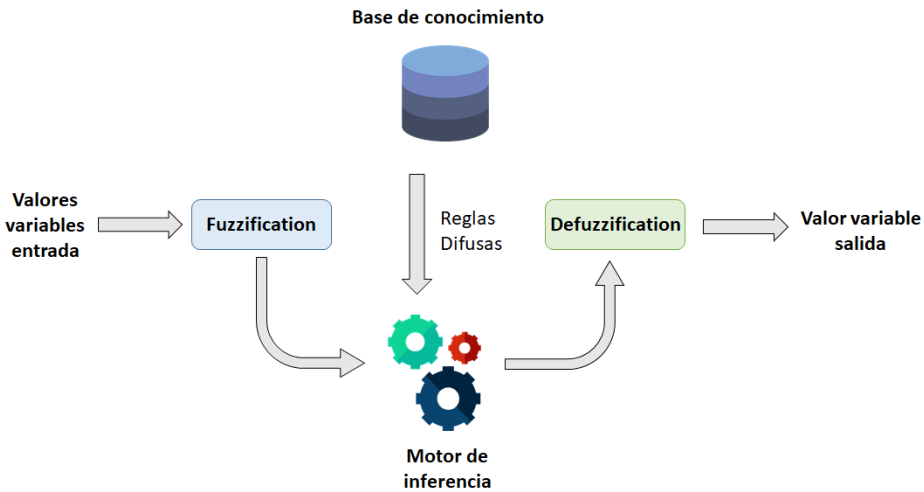


Figura 4.14 Estructura general de un sistema de lógica difusa.

Unidad de “Fuzzification”

La unidad de “Fuzzification” codifica valores continuos en valores de un conjunto difuso mediante la asignación de un cierto grado de pertenencia. Por lo tanto, tal y como se expuso anteriormente, un conjunto difuso \tilde{A} es una clase de objetos x del mismo espacio de puntos X con un continuo de grados de pertenencia a ese conjunto [62].

Este proceso nos permite evaluar una proposición como parcialmente verdadera o falsa. Este grado de pertenencia está representado por un número en el intervalo $[0,1]$ y está determinado por la función de pertenencia $\mu_{\tilde{A}}$ que define el conjunto difuso:

$$\mu_{\tilde{A}}(x) \rightarrow [0, 1] \quad (\text{ec.11})$$

donde $\mu_{\tilde{A}}(x) = 1$ si x pertenece completamente al conjunto \tilde{A} , $\mu_{\tilde{A}}(x) = 0$ si x no pertenece al conjunto \tilde{A} y $\mu_{\tilde{A}}(x) < 1$ si x pertenece parcialmente al conjunto \tilde{A} .

Dependiendo del problema a tratar, la función de membresía se particulariza para cada variable. Las funciones de membresía más utilizadas son: triangular, trapezoidal, gaussiana y sigmoïdal. Todas ellas deben ser continuas y tomar valores entre 0 y 1.

Base de conocimiento

Es la que contiene las reglas difusas *IF-THEN* que van a ser utilizadas para codificar el conocimiento existente del área de estudio. Para ello, la lógica difusa utiliza variables lingüísticas que son palabras o sentencias en lenguaje natural (alto, poco, medio, muy

poco, moderadamente alto...). Las reglas difusas son responsables de modelar el problema que necesita ser resuelto y se expresan como una relación entre antecedente (IF) y consecuente (THEN):

IF <antecedente difuso> THEN <consecuente difuso>,

donde <antecedente difuso> y <consecuente difuso> pueden ser una sentencia simple o múltiple (compuesta). Por ejemplo, *IF <valorResistencia bajo> AND <valorArea medio> AND <valorEspesor alto> THEN <valorPotencia alto>*

Cada regla es evaluada por el sistema de forma independiente, obteniendo un valor del consecuente de acuerdo con el valor de verdad del antecedente.

Motor de inferencia

La unidad de inferencia es responsable de generar un valor de salida para cada valor de entrada utilizando la teoría de conjuntos difusos [20]. El proceso de inferencia aplica las reglas difusas a las entradas después del proceso de “*fuzzification*”. La relación difusa representa el grado de presencia o ausencia de asociación entre dos o más procesos de conjuntos difusos [63], [64].

Unidad de “*Defuzzification*”

El resultado proporcionado por la unidad de inferencia debe expresarse en un valor no difuso, siendo el método del centroide uno de los más utilizados para este propósito [65]. Este método calcula el valor discreto cuya vertical divide el conjunto de salida difusa en dos áreas iguales (figura 4.15 D).

Los FIS más implementados actualmente son el de Mamdani y el de Sugeno, existiendo diferencias importantes entre ellos. Las funciones de membresía de un sistema Sugeno solo pueden ser de tipo lineal o constante, mientras que Mamdani admite funciones de tipo triangular, trapezoidal, gaussianas... El sistema Sugeno es computacionalmente eficiente, proporciona buenos resultados con técnicas lineales, garantiza la continuidad en la superficie de salida y es más adecuado para el análisis matemático. Por su parte Mamdani es más intuitivo, tiene mayor aceptación y presenta una mejor interacción con el usuario. En la figura 4.15 puede verse de forma gráfica el proceso de obtención de un

valor real en un sistema Mamdani. En la etapa “a” se produce a la “fuzzificación” de los valores discretos a través de sus funciones de membresía (A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2, C3). En la etapa “b” se evalúan dos reglas de la base de conocimiento. En “c” se produce la inferencia de un único conjunto difuso y finalmente en “d” se extrae mediante la técnica del centroide el valor discreto de salida.

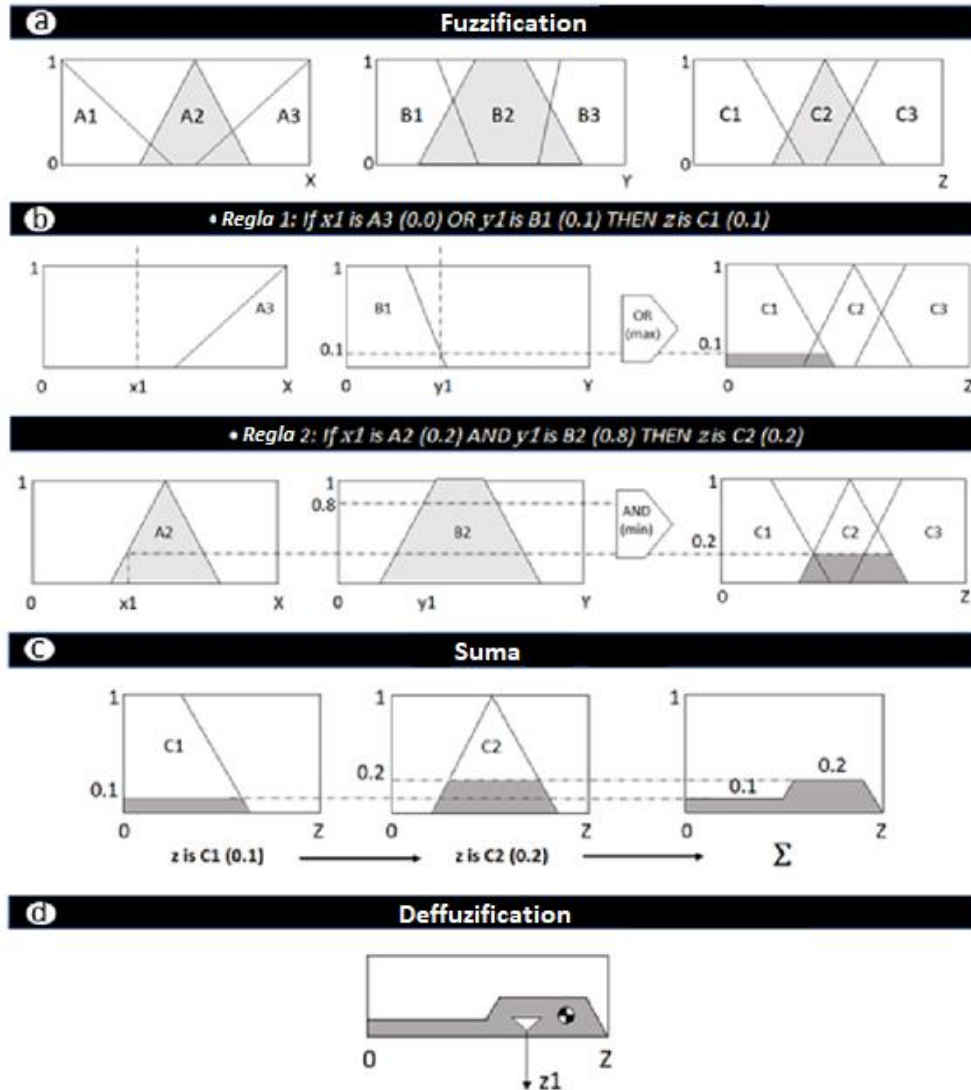


Figura 4.15 Ejemplo de evaluación de reglas de lógica difusa [66].

CAPÍTULO

5

Resultados Experimentales

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las MFCs fueron inoculadas en discontinuo y a continuación, alimentadas en continuo con orina. Una vez estabilizados los sistemas, la resistencia externa se fue variando desde 1400 Ω hasta 20 Ω , pasando por 710 Ω . Las MFCs se mantuvieron durante 360 horas bajo los valores de resistencia externa anteriormente descritos. La figura 5.1 muestra la disposición de las 27 MFCs durante la realización del ensayo.

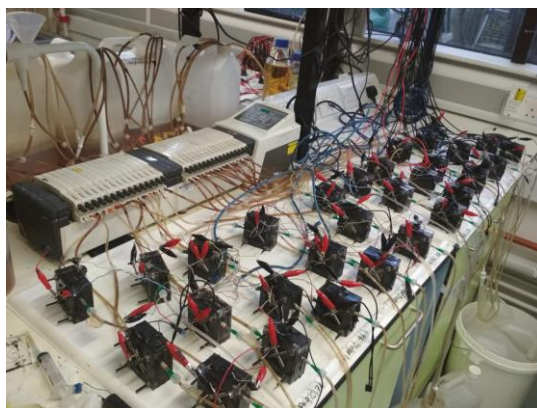


Figura 5.1 Disposición de la 27 pilas de combustible utilizadas para la generación de potencia.

La tabla 5.1 recoge los 81 datos experimentales de potencia generada de forma continua para cada una de las combinaciones estudiadas. La parte experimental de este trabajo has sido realizada en colaboración con el Bristol BioEnergy Centre (University of the West of England):

nº experimento (N)	Espesor (mm ²)	Resistencia (Ω)	Área ánodo (cm ²)	Potencia (μ W)
1	1	20	22,25	0,22
rep 1	1	20	22,25	0,18
rep 2	1	20	22,25	0,20
2	1	20	102,25	29,05
rep 1	1	20	102,25	31,11
rep 2	1	20	102,25	30,43
3	1	20	182,25	94,67
rep 1	1	20	182,25	88,50
rep 2	1	20	182,25	92,30
4	1	710	22,25	62,94
rep 1	1	710	22,25	60,15
rep 2	1	710	22,25	64,60

5	1	710	102,25	428,35
rep 1	1	710	102,25	418,37
rep 2	1	710	102,25	405,20
6	1	710	182,25	471,46
rep 1	1	710	182,25	415,75
rep 2	1	710	182,25	420,18
7	1	1400	22,25	155,63
rep 1	1	1400	22,25	150,25
rep 2	1	1400	22,25	149,21
8	1	1400	102,25	247,39
rep 1	1	1400	102,25	212,88
rep 2	1	1400	102,25	232,15
9	1	1400	182,25	277,05
rep 1	1	1400	182,25	272,40
rep 2	1	1400	182,25	275,80
10	1,6	20	22,25	0,19
rep 1	1,6	20	22,25	0,54
rep 2	1,6	20	22,25	0,95
11	1,6	20	102,25	19,11
rep 1	1,6	20	102,25	22,11
rep 2	1,6	20	102,25	20,72
12	1,6	20	182,25	84,96
rep 1	1,6	20	182,25	82,21
rep 2	1,6	20	182,25	78,20
13	1,6	710	22,25	48,65
rep 1	1,6	710	22,25	47,12
rep 2	1,6	710	22,25	50,55
14	1,6	710	102,25	422,52
rep 1	1,6	710	102,25	411,30
rep 2	1,6	710	102,25	405,90
15	1,6	710	182,25	458,20
rep 1	1,6	710	182,25	410,10
rep 2	1,6	710	182,25	399,21
16	1,6	1400	22,25	146,47
rep 1	1,6	1400	22,25	138,54
rep 2	1,6	1400	22,25	140,50
17	1,6	1400	102,25	249,49
rep 1	1,6	1400	102,25	248,40
rep 2	1,6	1400	102,25	240,25
18	1,6	1400	182,25	270,72
rep 1	1,6	1400	182,25	271,33
rep 2	1,6	1400	182,25	270,10
19	2,2	20	22,25	0,13
rep 1	2,2	20	22,25	1,15
rep 2	2,2	20	22,25	0,77
20	2,2	20	102,25	18
rep 1	2,2	20	102,25	22,10

rep 2	2,2	20	102,25	19,50
21	2,2	20	182,25	66,75
rep 1	2,2	20	182,25	63,45
rep 2	2,2	20	182,25	60,62
22	2,2	710	22,25	30,64
rep 1	2,2	710	22,25	28,70
rep 2	2,2	710	22,25	27,40
23	2,2	710	102,25	421,97
rep 1	2,2	710	102,25	418,10
rep 2	2,2	710	102,25	433,15
24	2,2	710	182,25	433,77
rep 1	2,2	710	182,25	432,50
rep 2	2,2	710	182,25	405,60
25	2,2	1400	22,25	136,69
rep 1	2,2	1400	22,25	121,40
rep 2	2,2	1400	22,25	129,32
26	2,2	1400	102,25	249,63
rep 1	2,2	1400	102,25	242,20
rep 2	2,2	1400	102,25	252,18
27	2,2	1400	182,25	252,56
rep 1	2,2	1400	182,25	262,14
rep 2	2,2	1400	182,25	215,30

Tabla 5.1 Potencia obtenida experimental en los 81 ensayos realizados.

CAPÍTULO

6

Simulación y modelado

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

6. SIMULACIÓN Y MODELADO

En esta sección se utilizarán los datos obtenidos experimentalmente para la generación de un modelo matemático y/o superficie de respuesta o bien para el entrenamiento de los algoritmos de IA que permitan la predicción de la potencia producida por una pila de combustible bajo determinadas condiciones de espesor, resistencia y área del ánodo. El objetivo es analizar cuáles de estos factores influye con mayor determinación en la generación de potencia y que técnica de las descritas en puntos anteriores tiene una mayor precisión predictiva.

6.1. Diseño k-factorial

Debido a su simplicidad, el diseño k-factorial fue el primer experimento utilizado para la estimación de la potencia. En este caso, se planteó un diseño factorial de dos niveles para cada uno de los tres factores involucrados. Los ensayos experimentales que se realizaron y los resultados obtenidos se muestran a continuación:

nº experimento (N)	Espesor (mm)	Resistencia (Ω)	Área ánodo (cm^2)	Potencia (μW)
1	2,2	1400	182,25	252,56
2	2,2	1400	22,25	136,69
3	1,0	20	22,25	0,22
4	1,0	20	182,25	94,67
5	1,0	1400	182,25	277,05
6	2,2	20	182,25	66,75
7	2,2	20	22,25	0,13
8	1,0	1400	22,25	155,63

Tabla 6.1 Potencia obtenida en los experimentos necesarios para un diseño factorial de tres factores y dos niveles.

A continuación, se realizó el análisis estadístico de este diseño utilizando el software de análisis de datos Statgraphics Centurion XVI (versión 16.2.04). De aquí en adelante para el análisis estadístico, el efecto del espesor se codificará como A, el de la resistencia como B, el del área del ánodo como C y la interacción entre ellos como AB, AC y BC, respectivamente.

La tabla 6.2 muestra el resultado del análisis de la varianza (ANOVA) que se llevó a cabo para estudiar el impacto de cada una de las variables de entrada en la variable respuesta, en este caso, la potencia producida. El análisis de la varianza establece como hipótesis nula H_0 que la variable analizada no influye sobre la variable salida. A continuación se fija un porcentaje de confianza que permita aceptar o rechazar la hipótesis nula. En nuestro caso se fijó un intervalo de confianza del 95%. Esto significa que si el p-valor que se muestra en la tabla 6.2 es inferior a 0.005 podemos aceptar con un 95% de confianza que dicha variable si tiene efecto sobre la variable de salida, y por tanto rechazar H_0 .

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F - Valor	P - Valor
A	637,959	1	637,959	10,28	0,1925
B	54476,4	1	54476,4	877,95	0,0215
C	19836,3	1	19836,3	319,68	0,0356
AB	29,7	1	29,7	0,48	0,6146
AC	139,3	1	139,3	2,24	0,3747
BC	726,2	1	726,2	11,70	0,1810
Total error	62,0	1	62,0		
Total	75907,9	7			

Coefficiente de determinación (r^2) = 97,91 %,

Tabla 6.2 Análisis de la varianza (ANOVA) de los factores en el diseño k -factorial.

En base a estos resultados se puede concluir que sólo la resistencia y el área influyen directamente en la producción de potencia, no siendo por tanto significativo el efecto del espesor ni de la interacción entre los factores. Esta conclusión también puede extraerse de forma gráfica del diagrama de Pareto (figura 6.1) donde se muestran los valores absolutos de los efectos estandarizados en la producción de potencia. Este gráfico también muestra que la resistencia, el área del ánodo así como la interacción entre ellas tiene un efecto positivo en la generación de potencia mientras que el espesor y su interacción con el resto de variables provocan el efecto contrario.

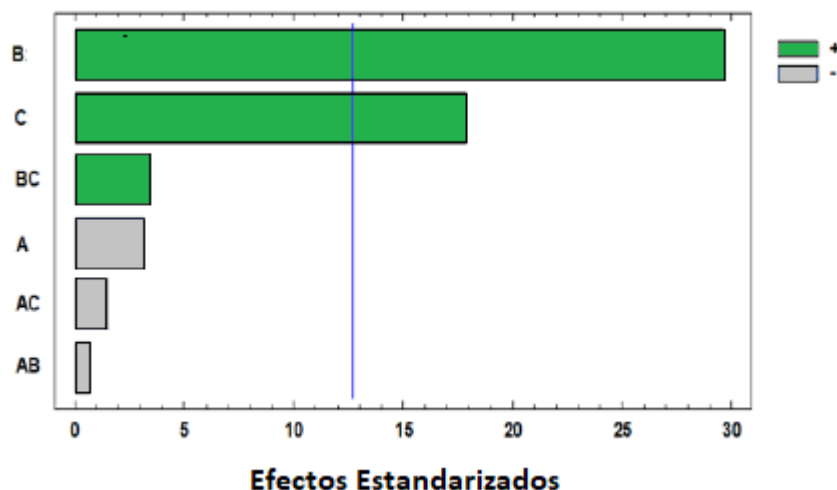


Figura 6.1 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

La ecuación de regresión que modela el diseño factorial (sin considerar los términos sin efectos significativos) es la siguiente:

$$y = -25,6 + 0,11959 B + 0,6224 C \quad (\text{ec. 12})$$

El coeficiente de regresión obtenido indica que esta ecuación se ajusta con una precisión superior al 97% a los casos experimentales descritos. Esto es debido, evidentemente, a que el número de experimentos realizados para el diseño factorial es bastante bajo (8). A medida que el número de experimentos aumente, ajustar una función de orden mayor será más complejo. Esto supondrá una menor precisión en el ajuste (menor coeficiente de determinación) aunque dicho modelo será capaz de explicar un mayor número de casos.

La figura 6.2 muestra la superficie de respuesta generada a partir del diseño factorial para la producción de potencia (variables dos a dos). Como se explicó anteriormente, el diseño k-factorial al no incorporar elementos cuadráticos en su ecuación de modelado, proporciona una superficie de respuesta totalmente plana. Como puede observarse, la superficie de respuesta para el área del ánodo y la resistencia muestra los valores más altos de potencia (zona sombreada en rojo).

La Figura 6.3 describe el gráfico de efectos principales de las tres variables o factores. En ella se aprecia como las pendientes de las líneas de resistencia y área son positivas, mientras que la pendiente de la línea de espesor es negativa. La pendiente positiva o negativa muestra el aumento o decremento de la potencia a medida que los factores también aumentan o disminuyen, respectivamente. La pendiente más pronunciada indica una mayor influencia en el rendimiento de potencia. A pesar de que la pendiente de la línea de espesor es negativa, ésta es muy pequeña (casi horizontal), por lo que se podría concluir que el espesor de la membrana no tiene una influencia significativa sobre la potencia. Estos resultados refrendan las conclusiones extraídas anteriormente del análisis de varianza y del diagrama de Pareto.

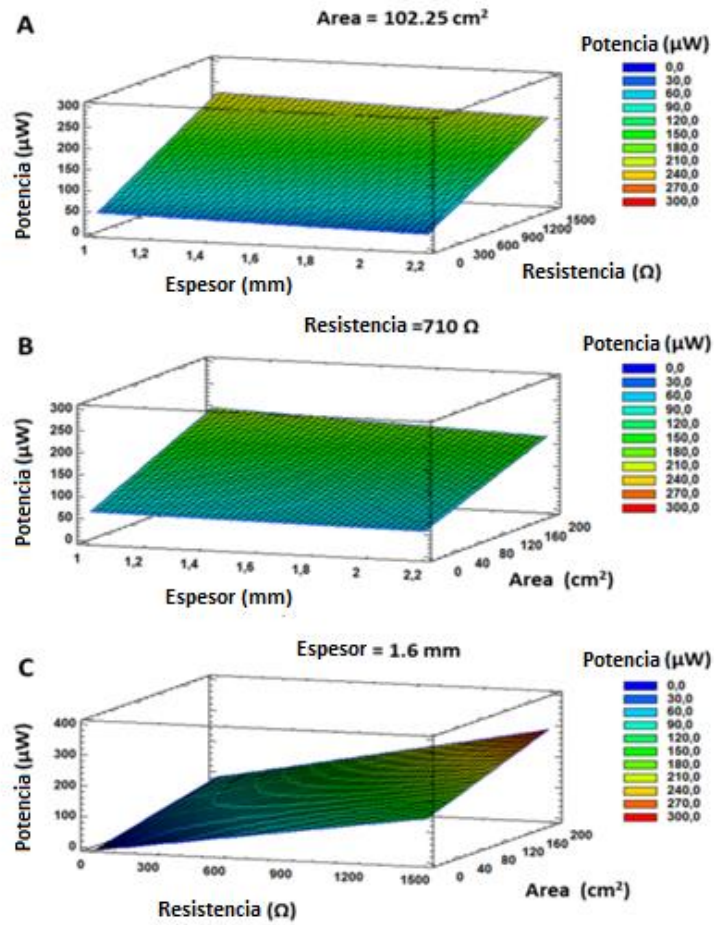


Figura 6.2 Superficies de respuesta del efecto de los factores (dos a dos) sobre la potencia: a) Espesor y Resistencia; b) Espesor y Área ánodo y c) Resistencia y Área ánodo.

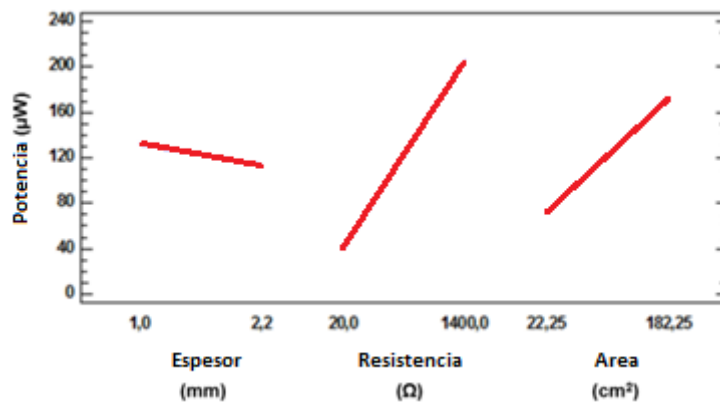


Figura 6.3 Gráfico de efectos principales para la generación de potencia de una pila de combustible.

Las condiciones óptimas de funcionamiento que maximizan la potencia para este modelo fueron 1,6 mm de espesor, 182,25 cm² de área del ánodo y 1400 Ω para la

resistencia para una potencia máxima de 255,27 μW , valor muy cercano al obtenido experimentalmente (277,05 μW)

6.2. Diseño Box Behnken

El diseño Box Behnken permite modelar la curvatura en la superficie de respuesta gracias a la adición de términos cuadráticos. Supone por tanto un diseño de superficie de respuesta más completo que el diseño factorial, aunque también más costoso, al incrementarse el número de experimentos necesarios. En este caso, se planteó un diseño Box Behnken de tres niveles para cada uno de los tres factores involucrados. Los ensayos experimentales que se realizaron y los resultados obtenidos se muestran a continuación:

nº experimento (N)	Espesor (mm)	Resistencia (Ω)	Área ánodo (cm^2)	Potencia (μW)
1	1	1400	102,25	247,39
2	2,2	1400	102,25	249,63
3	1	20	102,25	29,05
4	2,2	20	102,25	18,07
5	1	710	22,25	62,94
6	2,2	710	22,25	30,64
7	1	710	182,25	471,46
8	2,2	710	182,25	433,77
9	1,6	1400	22,25	146,47
10	1,6	20	22,25	0,19
11	1,6	1400	182,25	270,72
12	1,6	20	182,25	84,96
13	1,6	710	102,25	422,52
14	1,6	710	102,25	382,85
15	1,6	710	102,25	405,20

Tabla 6.3 Potencia obtenida en los experimentos necesarios para un diseño Box Behnken.

A continuación se realizó el análisis de la varianza en la potencia utilizando el software de análisis de datos Statgraphics Centurion XVI (versión 16.2.04).

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F - Valor	P - Valor
Modelo	376191	9	41799	4,32	0,061
Lineal	207440	3	6147	7,14	0,029
A (mm)	776	1	776	0,08	0,788
B (Ω)	76442	1	76442	7,90	<u>0,038</u>
C (cm ²)	130211	1	130221	13,45	<u>0,014</u>
Cuadrático	168310	3	56103	5,80	0,044
A (mm) * A (mm)	18979	1	18979	1,96	0,22
B (Ω) * B (Ω)	141571	1	141571	14,63	<u>0,012</u>
C (cm ²) * C (cm ²)	24904	1	24904	2,57	0,170
Interacción	441	3	147	0,02	0,997
A (mm) * B (Ω)	44	1	44	0,00	0,949
A (mm) * C (cm ²)	7	1	7	0,00	0,979
B (Ω) * C (cm ²)	390	1	390	0,04	0,849
Error	48393	5	9679		
Falta de ajuste	47602	3	15867	40,12	0.024
Error puro	791	2	15867		
Total	42.4583	14	396		

Coefficiente de determinación (r^2) = 88.6 %

Tabla 6.4 Análisis de la varianza (ANOVA) de los factores en el diseño Box Behenken.

El análisis ANOVA determinó que además de la resistencia y el área (como quedó demostrado con el diseño factorial), el efecto cuadrático BB también influye significativamente en la producción de potencia. Este efecto evidencia la presencia de una curvatura en la superficie de respuesta asociada al modelo.

Esta conclusión también puede extraerse de forma gráfica del diagrama de Pareto (figura 6.4) donde se muestran los valores absolutos de los efectos estandarizados en la

producción de potencia y el gráfico normal de efectos estandarizados. En este gráfico, los efectos a la izquierda de la línea de ajuste de la distribución tienen un efecto negativo en la generación de potencia mientras los que se encuentran a la derecha lo tienen positivo. Cuanto más lejos se encuentren estos efectos de la línea de ajuste más significativo será su influencia en el modelo.

De acuerdo con estos resultados, el análisis ANOVA proporciona un modelo (ecuación de regresión) de segundo orden que puede simplificarse eliminando aquellos términos que no son significativos:

$$P = -143,7 + 0,693 B + 1,595 C - 0,000388 B^2 \quad (\text{ec.13})$$

El coeficiente de determinación obtenido indica que esta ecuación se ajusta con una precisión superior al 88% a los casos experimentales realizados. En este punto, es necesario explicar que el hecho de que el coeficiente de determinación del diseño factorial sea superior al del diseño Box Behnken es algo esperado, ya que este último trata de explicar un mayor número de casos y de ajustar al comportamiento real de una pila de combustible un modelo cuadrático de mayor complejidad

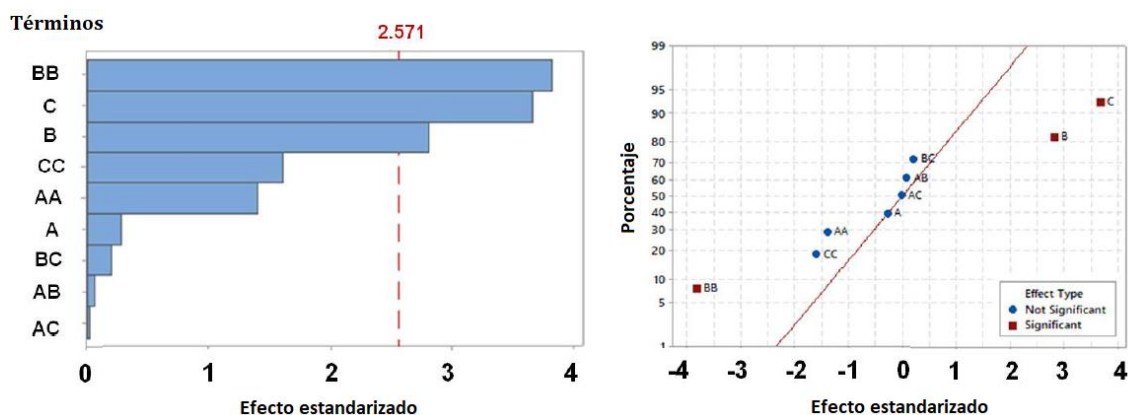


Figura 6.4 Gráficos de efectos estandarizados para la potencia ($\alpha = 0.05$): a) Diagrama de Pareto y b) Gráfica de probabilidad normal

La figura 6.5 muestra la superficie de respuesta de este modelo. Como se observa, el efecto del área del ánodo sobre la potencia es relativamente superior al de la resistencia. El modelo muestra un valor máximo teórico de 456,12 μW para una resistencia de 898,18 Ω y un área de ánodo de 182,25 cm^2 , valor muy próximo al máximo obtenido experimentalmente (471,46 μW).

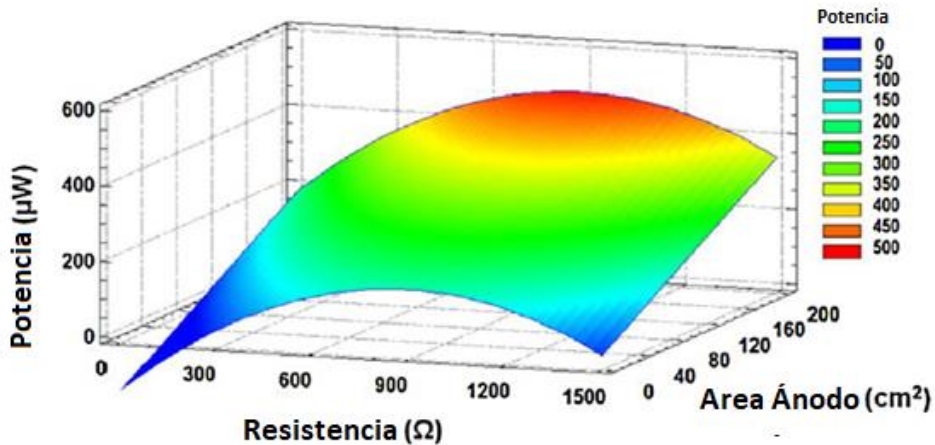


Figura 6.5 Superficie de respuesta para la potencia (espesor = 1.6 mm).

6.3. Lógica difusa

El concepto de lógica difusa se refiere a un conjunto de técnicas basadas principalmente en el concepto de subconjunto difuso para utilizar información vaga, manejar conocimiento incierto y crear sistemas fáciles de interpretar. La arquitectura de estos sistemas y las técnicas matemáticas empleadas han sido explicadas en detalle en la anterior sección. Para este trabajo, se diseñó un sistema de inferencia difusa Mamdani con tres variables de entrada utilizando el toolbox de lógica difusa del software MATLAB R2017b (figura 6.6). El sistema difuso permite predecir la potencia a partir de las funciones de membresía de las variables y de las reglas de inferencia difusa pero no obtener una ecuación de modelado.

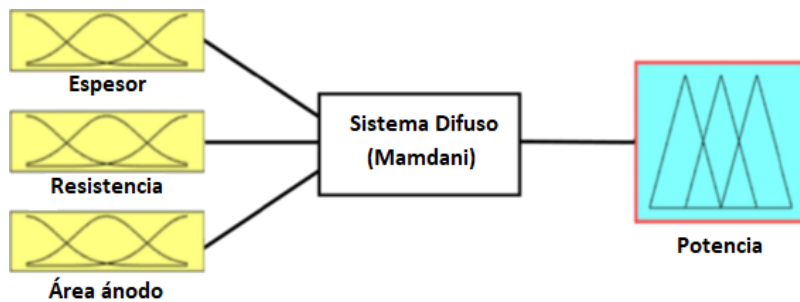


Figura 6.6 Estructura general de un sistema Mamdani con tres entradas.

En primer lugar, se definió el conjunto difuso a partir de las funciones de membresía de las tres variables de entrada y de la variable de salida. Para ello, el rango de operación de cada variable de entrada se clasificó en base a 5 variables lingüísticas (muy bajo, bajo,

medio, alto y muy alto) y 7 para la variable de salida (muy muy bajo, muy bajo, bajo, medio, alto, muy alto y muy muy alto) (figura 6.7). A continuación, 40 de los 81 experimentos realizados se codificaron en otras tantas reglas difusas que sirvieron para inferir la variable respuesta. La precisión del sistema se evaluó con los 41 ensayos restantes.

La figura 6.8 muestra la correlación entre los valores experimentales obtenidos y los predichos por el sistema, obteniéndose un coeficiente de determinación del 94,85%. En la figura 6.9 se observa la comparación entre los datos experimentales y los obtenidos por el sistema difuso en función de los valores de resistencia y área de ánodo para un espesor de membrana de 1,6 mm.

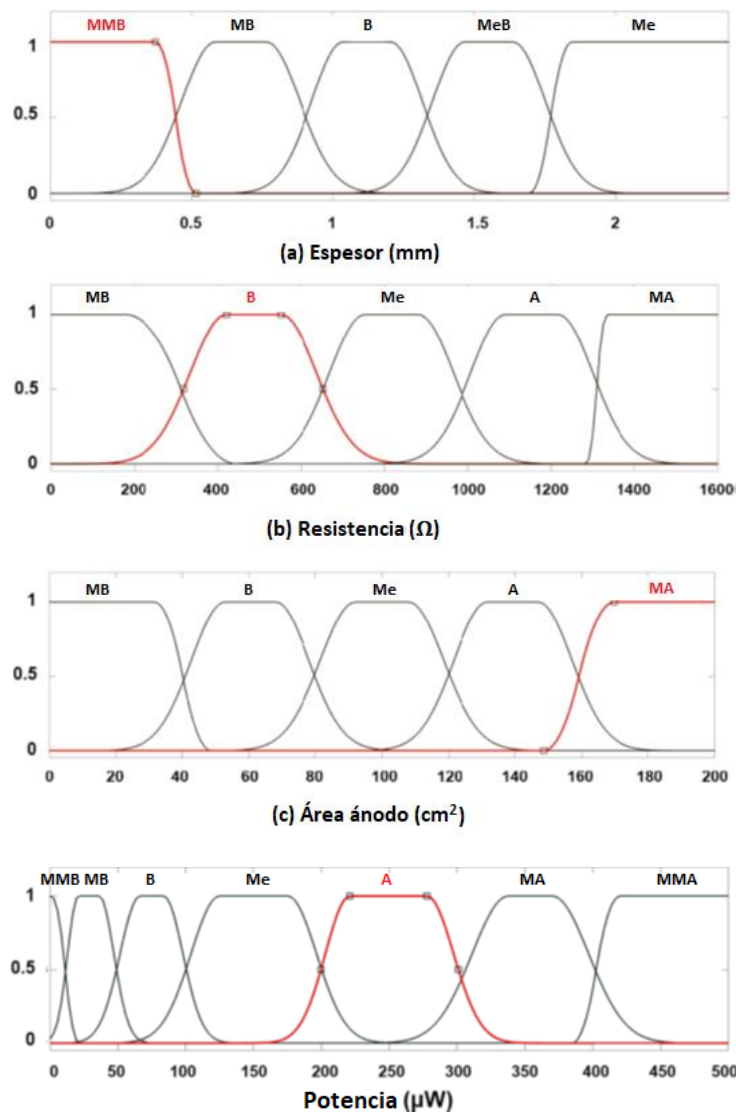


Figura 6.7 Funciones de membresía para variables de entrada: (a) Espesor; (b) Resistencia y (c) Área del ánodo.

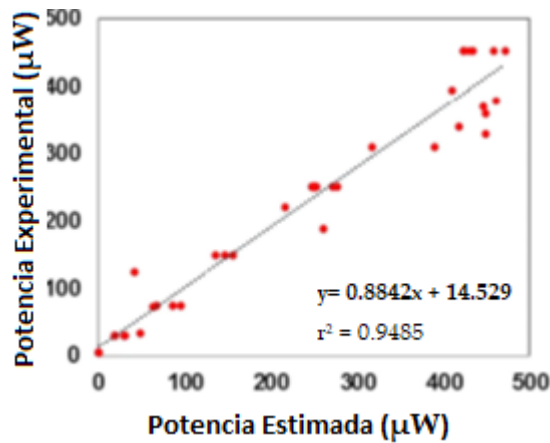


Figura 6.8 Correlación cruzada entre la potencia de salida absoluta medida y la potencia de salida absoluta predicha por el sistema difuso.

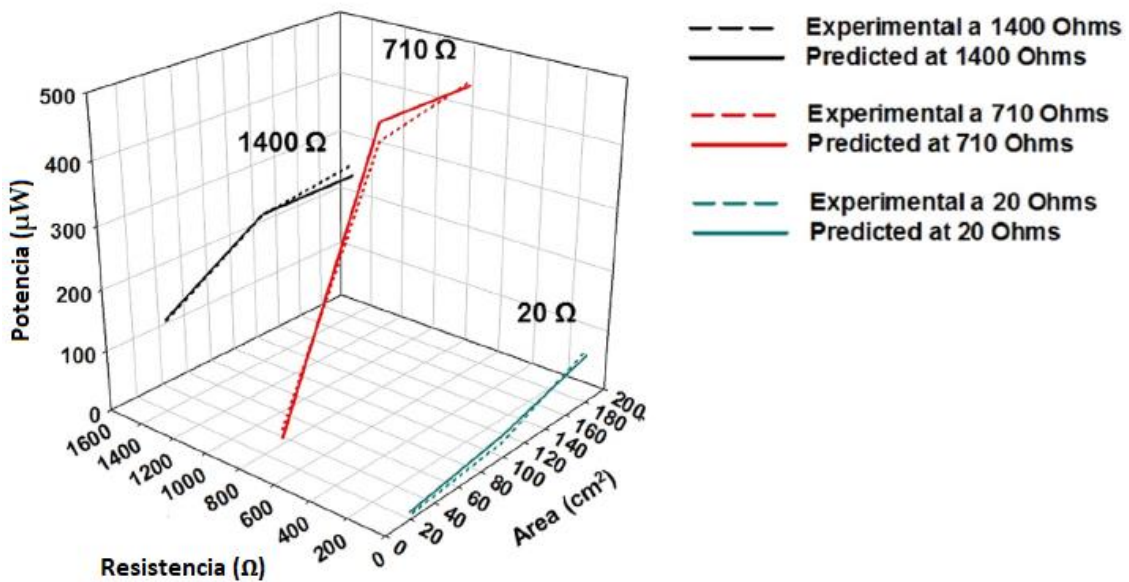


Figura 6.9 Comparación de los resultados experimentales (línea continua) con la potencia predicha por el sistema difuso (línea de puntos) (espesor = 1.6 mm).

A partir de las funciones de membresía y de las reglas difusas definidas, el sistema proporciona una superficie de respuesta que permite estimar nuevos casos que no hayan sido ensayados experimentalmente. Como se observa, los valores que maximizan la potencia se sitúan entorno los 900 Ω para la resistencia y 170 cm² para el área del ánodo, obteniéndose una potencia cercana a los 450 µW. Estos resultados son similares a los obtenidos con el diseño Box-Behnken y a los obtenidos experimentalmente.

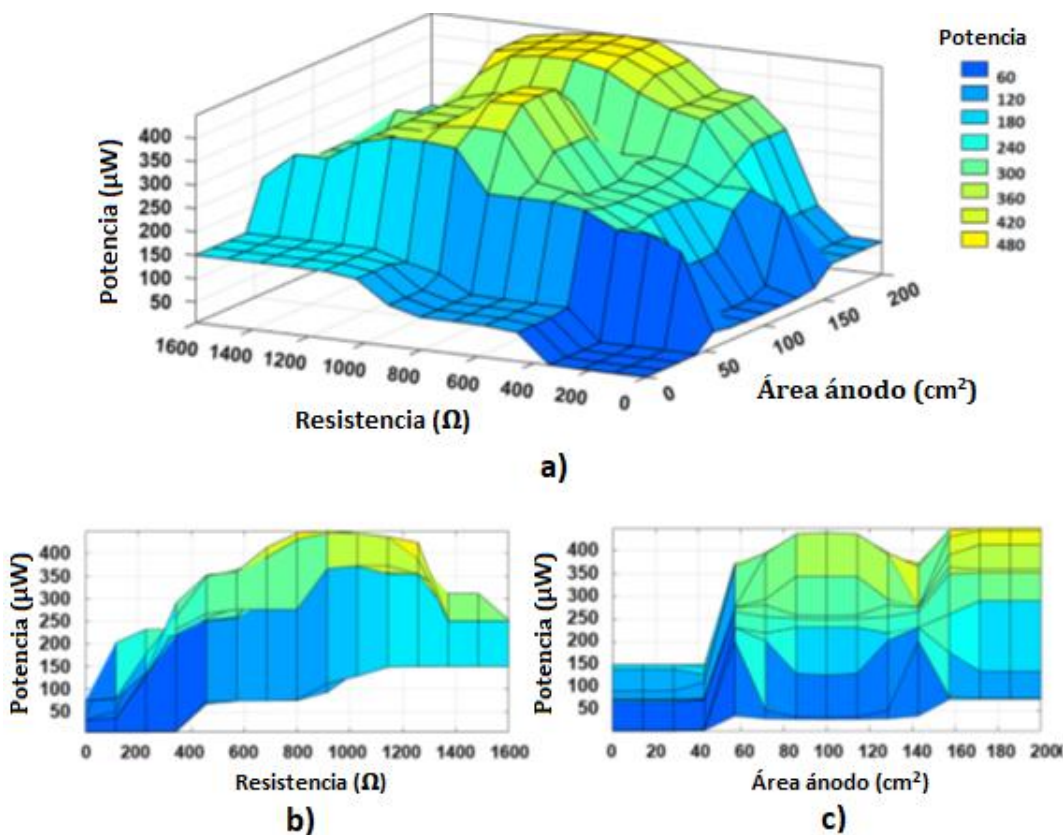


Figura 6.10 Superficie de respuesta para la potencia generada por el sistema difuso: a) Potencia vs Resistencia y Área ánodo; b) Potencia vs Resistencia y c) Potencia vs Área ánodo.

Estos resultados han sido publicados recientemente en la revista “Applied Energy” indexada en JCR (factor de impacto = 8.426) [66].

6.4 Redes Neuronales Artificiales

El objetivo de una red neuronal es resolver los problemas simulando el comportamiento del cerebro humano, pero de forma más abstracta. Uno de los mayores problemas de las RNA es que se comportan como una “caja negra”, es decir conocemos el valor de la variable de salida, pero no sabemos con exactitud qué ocurre en las capas intermedias de dicha RNA y por tanto de qué forma infiere la salida. Sin bien las RNA son utilizadas para la resolución de multitud de problemas con una gran precisión, es posible que en algún momento también produzcan resultados fuera de toda lógica. Es por ello que cuanto mejor entrenada esté una RNA más precisos serán sus resultados. Para ello, es necesario contar con una base de datos sólida, que cuente con la mayor cantidad de registros posibles así como que dichos datos estén correctamente procesados.

La base de datos supone la base de conocimiento necesaria para cualquier sistema de IA, en este caso para una RNA. Las bases de datos presentan de forma recurrente problemas como el duplicado de registros, errores humanos al imputar datos o valores faltantes, por lo que frecuentemente se hace necesaria la aplicación de técnicas de procesamiento. Después del procesamiento, el conjunto resultante es una fuente consistente y adecuada de datos de calidad para la aplicación de algoritmos de IA. Las técnicas a realizar para el procesado de datos son las de preparación, reducción y balanceo de datos.

Las técnicas de reducción de datos se utilizan para obtener una representación reducida de los datos originales, descartando los atributos que no son importantes en la toma de decisiones. Esto reduce la dimensionalidad de los datos y permite que los algoritmos operen de forma más rápida y eficaz. En nuestro caso no fue necesario aplicar técnicas de reducción ya que se decidió contar con los 3 atributos o variables de entrada aun sabiendo por los resultados expuestos anteriormente que el espesor tenía una menor incidencia en la generación de potencia que los otros dos.

Respecto a la preparación, hemos utilizado la técnica "*oversampling*" que permite generar registros adicionales para ampliar la muestra de estudio. Esto es necesario cuando la base de estudio no contiene los suficientes registros para un adecuado entrenamiento de la RNA o cuando se quiere ampliar los casos minoritarios en una base de datos desbalanceada. Una base de datos está desbalanceada si el número de observaciones no es el mismo para todas las clases que la conforman, o aplicado a este casos, si contiene muchos resultados de los mismos experimentos y pocos de otros. Corregir el desbalanceo de datos persigue que los algoritmos puedan predecir un caso o experimento minoritario con la misma precisión que el mayoritario. Una vez aplicada esta técnica se consiguió obtener una base de datos correctamente balanceada de 152 registros.

Una vez procesada la base de datos, se diseñó una RNA utilizando el software de minería de datos RapidMiner Studio 9.3.001 (figura 6.11). Los valores de los principales parámetros de configuración con los que se obtuvieron los mejores resultados fueron los siguientes.

- n° de capas ocultas = 2. Este parámetro describe número y tamaño de las capas intermedias de la RNA. En general, la mayoría de los problemas se puede resolver con una sola capa oculta. En primera instancia se recomienda utilizar una sola capa oculta con pocas neuronas y si ésta no resuelve el problema satisfactoriamente ampliar la red con una segunda capa intermedia. Esto es debido a que mayor número de capas y de neuronas intermedias también requieren de mayor tiempo de computación.
- Ciclos de entrenamiento o épocas = 500. Este parámetro especifica el número de ciclos de entrenamiento utilizados para el entrenamiento de la red neuronal. En la propagación hacia atrás, los valores de salida se comparan con la respuesta correcta para calcular el valor de la función de error predefinida. El error se retroalimenta a través de la red. Usando esta información, el algoritmo ajusta los pesos de cada conexión para reducir el valor de la función de error en una pequeña cantidad. Este proceso se repite n varias veces, siendo n el número de ciclos especificado.
- Tasa de aprendizaje = 0.3. Este parámetro determina cuánto se cambian los pesos en cada paso.

Para el entrenamiento de la red se utilizó la validación cruzada. Esta técnica permite utilizar la misma base de datos tanto para el entrenamiento como para la validación. La base de datos de entrenamiento se divide en k partes iguales o subconjuntos. Cada subconjunto se usa para la validación, mientras que la red se entrena con los restantes k-1 subconjuntos, lo que implica un total de k iteraciones. El rendimiento final se obtiene al calcular el rendimiento promedio de todas las iteraciones. Para el entrenamiento y la validación de la red se dividió la base de datos en 10 subconjuntos (k=10) por lo que en cada una de las 10 iteraciones, la red se entrenaba con el 90% de los datos y los resultados se validaban con el 10% restante.

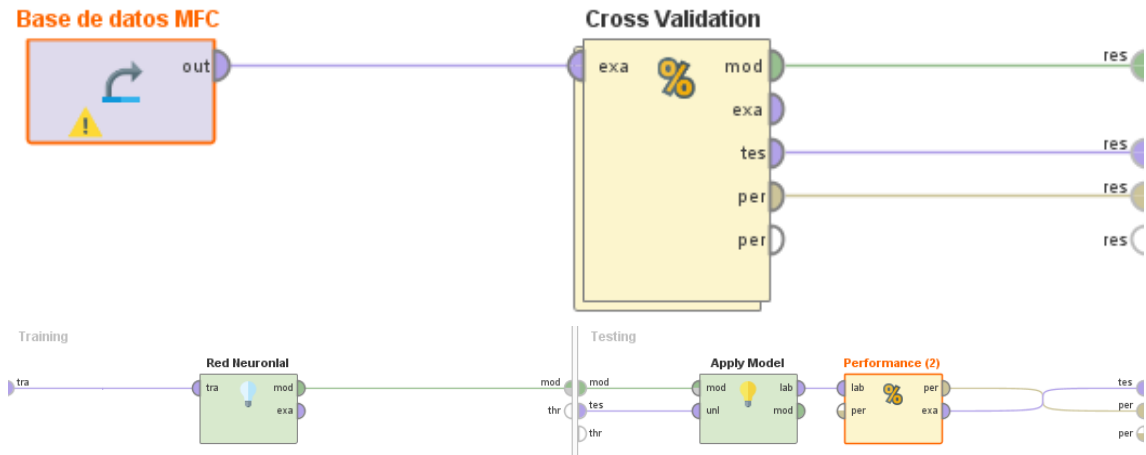


Figura 6.11 Interfaz de diseño del software utilizado para el entrenamiento de la red neuronal.

En la figura 6.12 se muestra la arquitectura de la RNA configurada. El número de capas ocultas y el número de nodos o neuronas en cada capa se decidió de forma empírica hasta encontrar la configuración que minimizaba el error cuadrático medio y maximizaba el coeficiente de determinación (r^2).

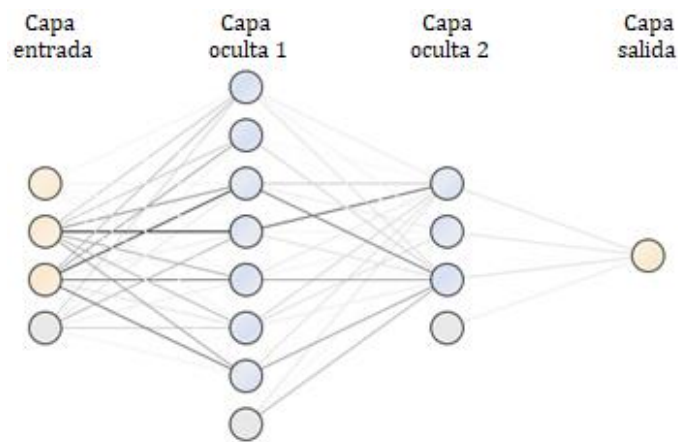


Figura 6.12 Estructura de la red neuronal implementada.

La RNA diseñada obtuvo un coeficiente de determinación $r^2 = 88,4\%$ y estimó un valor máximo de potencia de $482,98 \mu\text{W}$ para una resistencia de 518Ω y un área de ánodo de $182,25 \text{ cm}^2$. En la figura 6.13 y 6.14 se contrastan gráficamente los valores obtenidos experimentalmente y los predichos por la red.

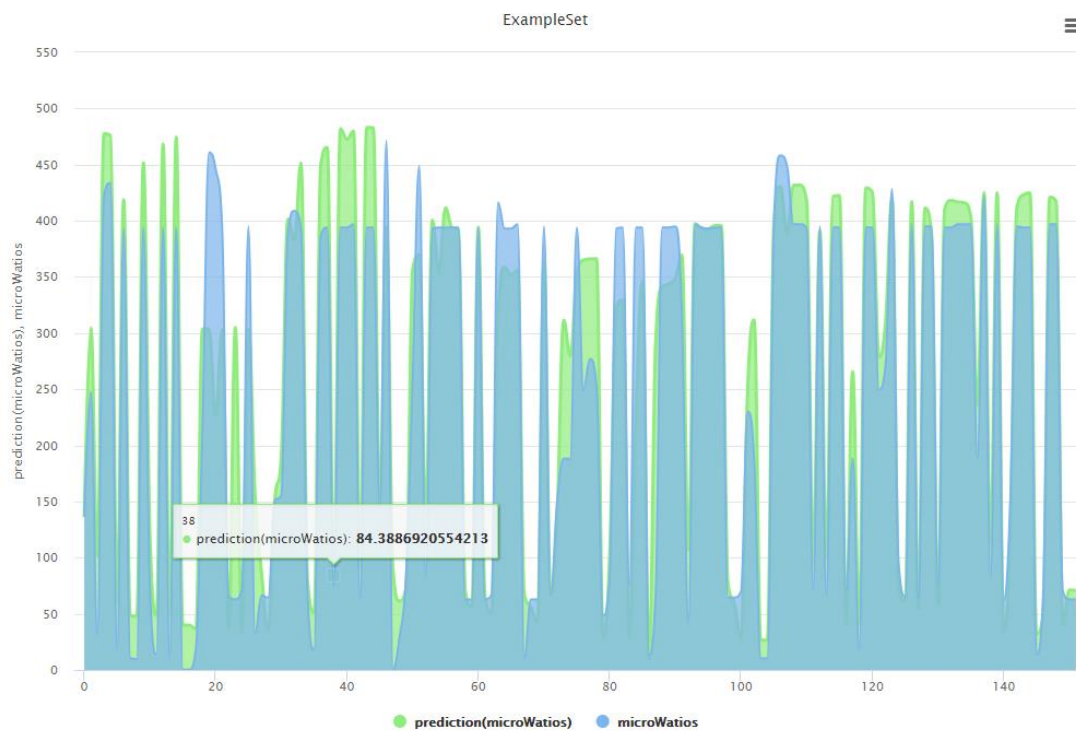


Figura 6.13 Potencia predicha por la red neuronal (verde) vs Potencia obtenida experimentalmente (azul).

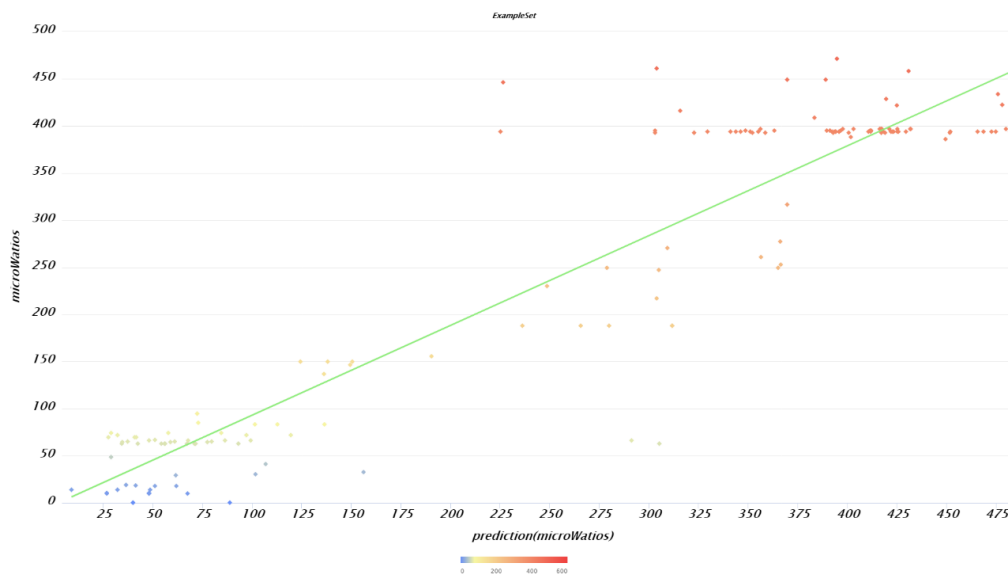


Figura 6.14 Diagrama de dispersión y recta de regresión para los resultados predichos por la red neuronal.

6.5 Support Vector Machines

Inicialmente, este algoritmo surgió para resolver problemas de clasificación. Las SVM tratan de construir un modelo que prediga a qué clase pertenece una nueva muestra. Para ello, las SVM representan todas las muestras en un espacio de alta dimensionalidad, y construyen hiperplanos o conjuntos de hiperplanos que separan las

distintas clases. Cuanto más separadas están las muestra de cada clase del hiperplano contruido, mejor será la clasificación. Sin embargo, en 1996, Vladimir Vapnik, Harris Drucker, Chris Burges, Linda Kaufman y Alex Smola propusieron una nueva versión de SVM para resolver problemas de regresión.

La idea básica de una SVM para regresión (SVR, Support Vector Regression) consiste en realizar un mapeo de los datos de entrenamiento $x \in X$, a un espacio de mayor dimensión F a través de un mapeo no lineal $\phi: X \rightarrow F$, donde sí se puede realizar una regresión lineal.

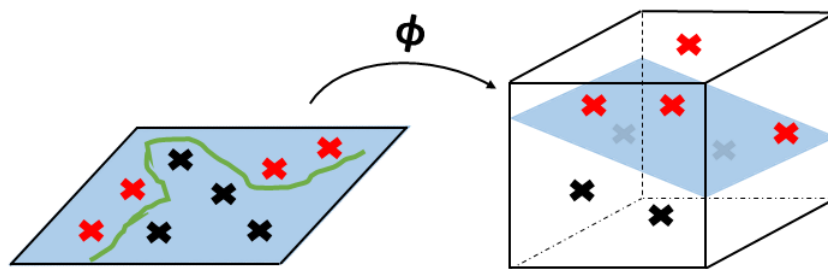


Figura 6.15 Representación de clasificación en espacio tridimensional utilizando funciones Kernel a partir de representación bidimensional.

Las funciones Kernel son las que encargadas de realizar este mapeo a un espacio de mayor dimensión. Como se explicó anteriormente, las funciones Kernel pueden ser de diferentes tipos: lineal, polinómica, funciones de base radial, sigmoideal.

En este caso se diseñó un modelo de regresión basado en SVM evaluado mediante validación cruzada, donde un 90% de los datos se utilizaron para entrenar al modelo y un 10% para el testeo de los resultados. La base de datos utilizada fue la misma que la utilizada para el entrenamiento de la RNA.

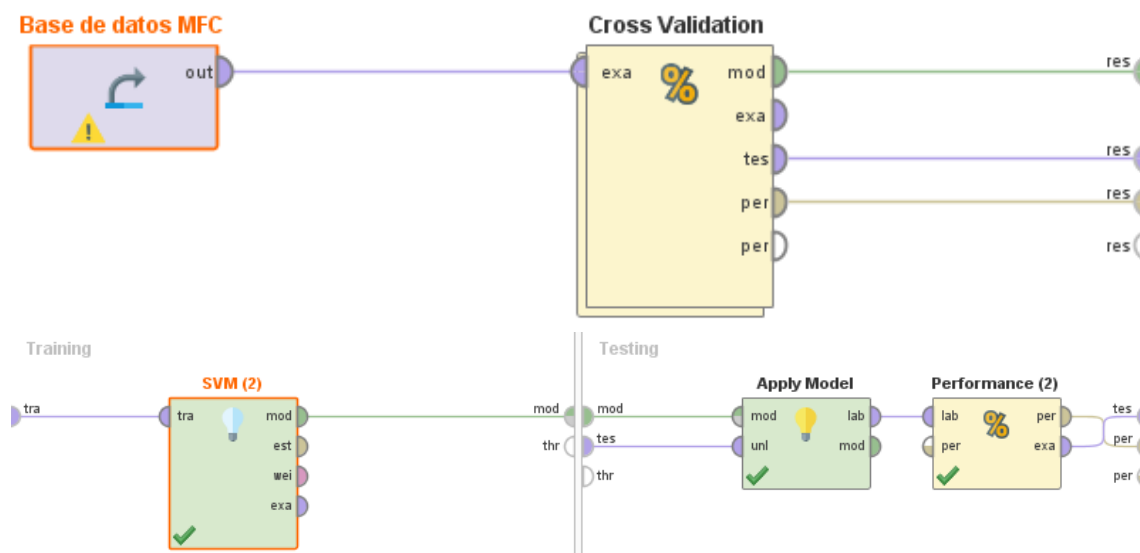


Figura 6.16 Interfaz de diseño del software utilizado para el entrenamiento del algoritmo SVM.

El modelo fue ensayado con las principales funciones Kernel con el objetivo de determinar aquella que ofrecía mayor precisión. La siguiente tabla muestra el coeficiente de determinación obtenido para las 3 funciones Kernel que mejor resultados han proporcionado a partir de los datos obtenidos experimentalmente:

Tipo	Función Kernel	Coefficiente de determinación (r^2)
Base radial Gaussiana	$k(x, y) = \exp(-\gamma x - y ^2)$	0,579
Sigmoidal	$k(x, y) = \tanh(\alpha x^T y + c)$	0,459
Base radial ANOVA	$k(x, y) = \sum_{k=1}^n \exp(-\sigma(x^k - y^k)^2)^d$	0,621

Tabla 6.5 Funciones Kernel utilizadas en el algoritmo SVM.

La SVM a partir de una función de base radial ANOVA fue con la que se obtuvieron mejores resultados, con un coeficiente de determinación $r^2 = 62,4\%$ y estimó un valor máximo de potencia de $393 \mu\text{W}$ para una resistencia de 1200Ω y un área de ánodo de $182,25 \text{ cm}^2$. En la figura 6.17 y 6.18 se contrastan gráficamente los valores obtenidos experimentalmente y los predichos por la el algoritmo.

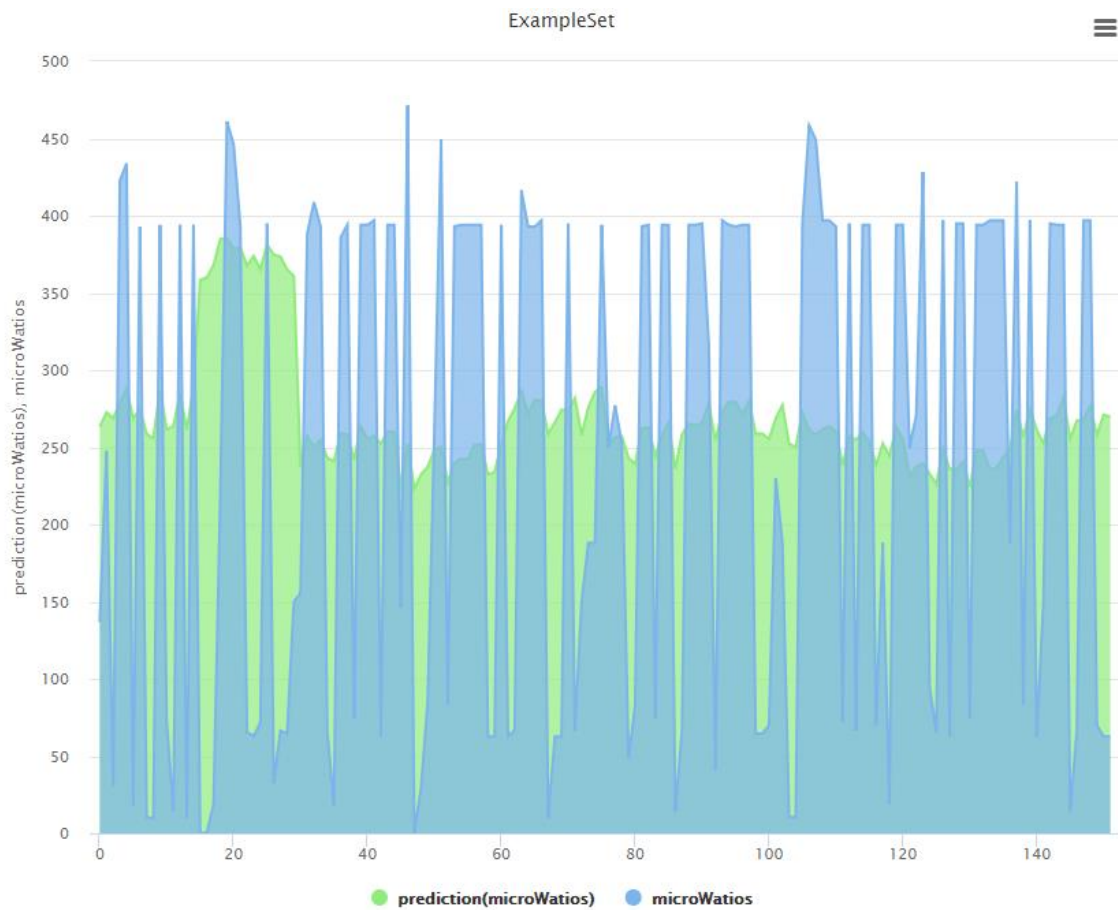


Figura 6.17 Potencia predicha por el algoritmo SVM (verde) vs Potencia obtenida experimentalmente (azul).

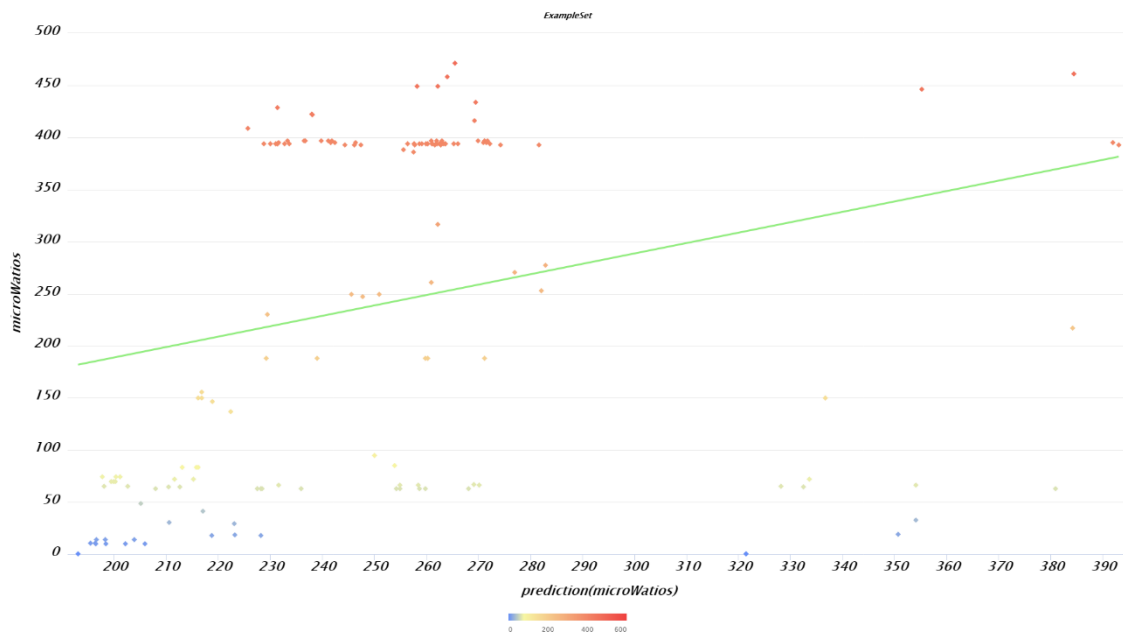


Figura 6.18 Diagrama de dispersión y recta de regresión para los resultados predichos por el algoritmo SVM.

6.6 Árboles de regresión (Random Forest)

El último modelo de predicción ensayado con los datos experimentales fueron los árboles de decisión. Como se ha explicado anteriormente, este algoritmo de aprendizaje se construye dividiendo el conjunto fuente que constituye el nodo raíz del árbol en subconjuntos homogéneos. Cada una de estas divisiones o ramas se representa como un nodo en donde se establece el criterio de división que mejor divide el conjunto de elementos en función de un atributo específico.

Sin embargo, a menudo los árboles de decisión presentan problemas de sobreajuste. Esto ocurre cuando el modelo obtenido se ha sobreentrenado con un conjunto concreto de datos de forma que se vuelve demasiado sensible a esa muestra de datos en concreto, es decir, se convierte en un modelo demasiado específico. Esto puede provocar que un pequeño cambio en los datos pueda modificar ampliamente la estructura del árbol y por tanto el valor predicho.

Para evitar este tipo de problemas se decidió utilizar una variante de este algoritmo, como es el método híbrido Random Forest, desarrollado por Leo Breima [67]. Se basa en la construcción de una multitud de árboles de decisión en el momento del entrenamiento en donde la salida de cada nodo se reduce a la moda o a la media de las observaciones del conjunto de datos de entrenamiento que ha caído en esa rama del árbol según se trate de un problema de clasificación o regresión, respectivamente.

El método Random Forest es, por tanto, un meta-estimador que obtiene un árbol final tras combinar el resultado de las predicciones de múltiples árboles de decisión independientes entre sí, evitándose así problemas por sobreajuste.

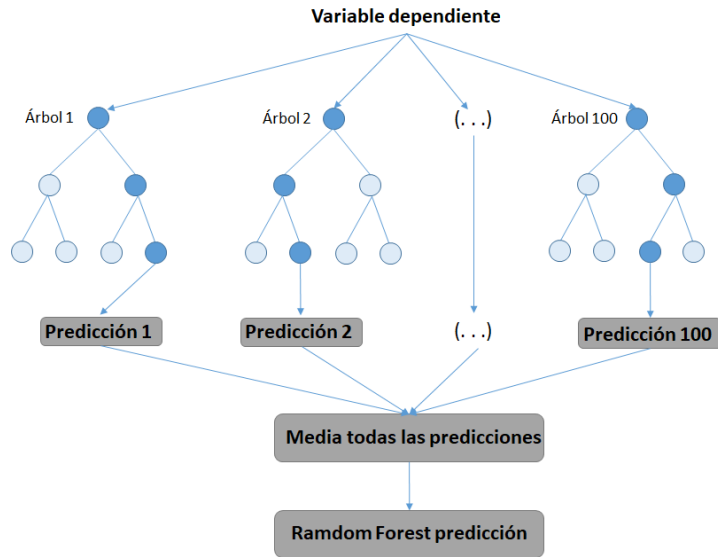


Figura 6.19 Estructura del algoritmo Random Forest.

Al igual que en los casos anteriores, el modelo de regresión basado en Random Forest fue evaluado mediante validación cruzada con la misma base de datos que en los casos anteriores, donde un 90% de los datos se utilizaron para entrenar al modelo y un 10% para el testeo de los resultados.

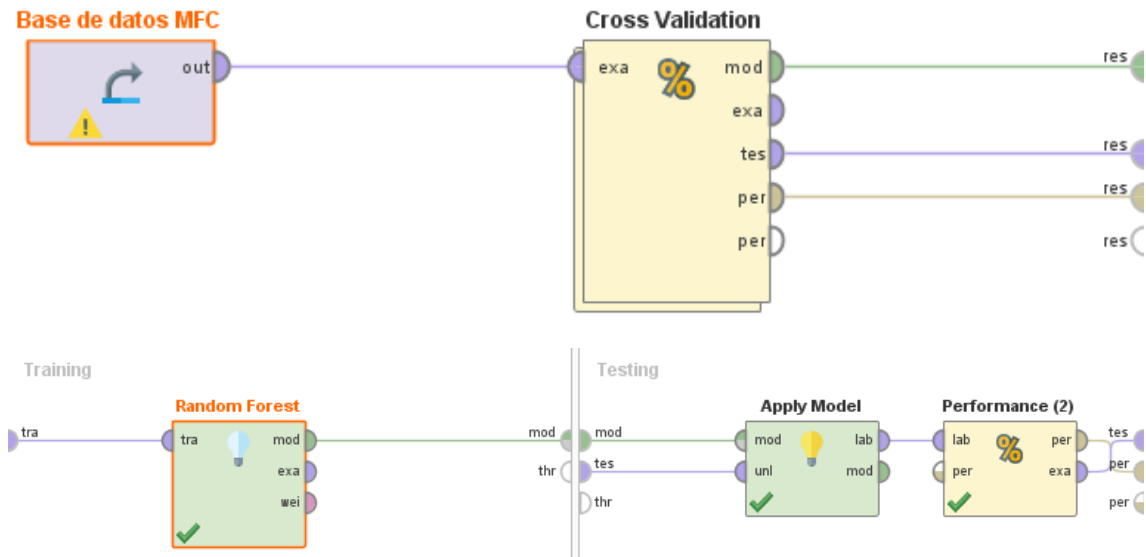


Figura 6.20 Interfaz de diseño del software utilizado para el entrenamiento del algoritmo Random Forest.

Los valores de los principales parámetros de configuración con los que se obtuvieron los mejores resultados fueron los siguientes:

- Número de árboles = 100. Este parámetro indica el número de árboles aleatorios e independientes entre sí que se han generado para configurar el modelo general.
- Criterio de selección = Lean square. Este parámetro indica el criterio para seleccionar las variables que separan la muestra. El criterio "lean square" para dividir la muestra selecciona el atributo que minimice la distancia al cuadrado entre el promedio de valores en el nodo con respecto al valor real.
- Profundidad máxima = 10. La profundidad de un árbol varía según el tamaño y las características de la base de datos. Este parámetro se usa para restringir la profundidad de cada árbol aleatorio.

El resultado final fue un modelo basado en 100 árboles de decisión que presentó un coeficiente de determinación $r^2 = 98.3\%$ y estimó un valor máximo de potencia de 437,98 μW para una resistencia de 425 Ω y un área de ánodo de 182,25 cm^2 . A modo de ejemplo y para ilustrar el modelo, en la figura 6.21 se muestra uno de los 100 árboles generados para la inferencia del modelo final, limitado a una profundidad máxima de 5 nodos por razones de espacio.

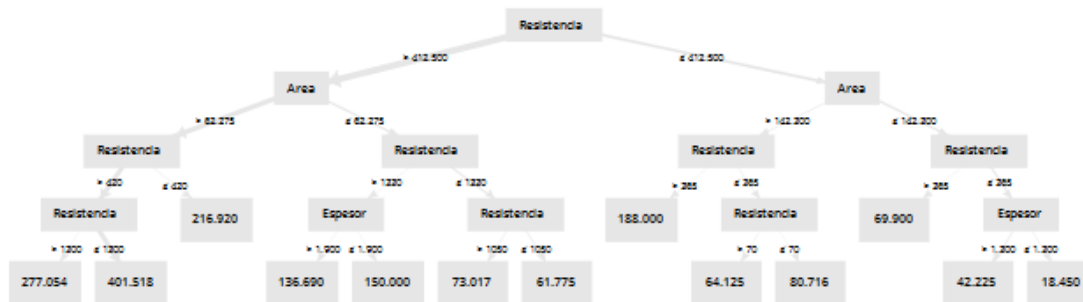


Figura 6.21 Estructura parcial de uno de los 100 árboles de regresión generados.

En la figura 6.22 y 6.23 se contrastan gráficamente los valores obtenidos experimentalmente y los predichos por la el algoritmo.

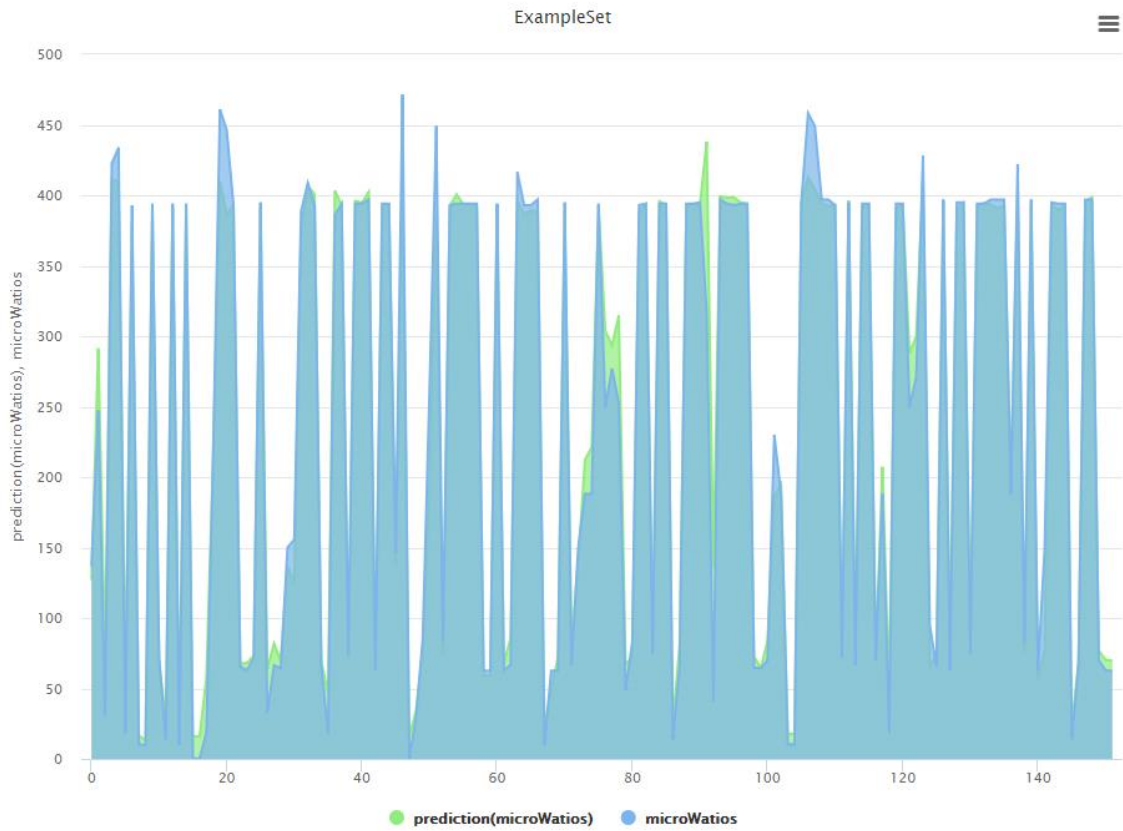


Figura 6.22 Potencia predicha por el algoritmo Random Forest (verde) vs Potencia obtenida experimentalmente (azul).

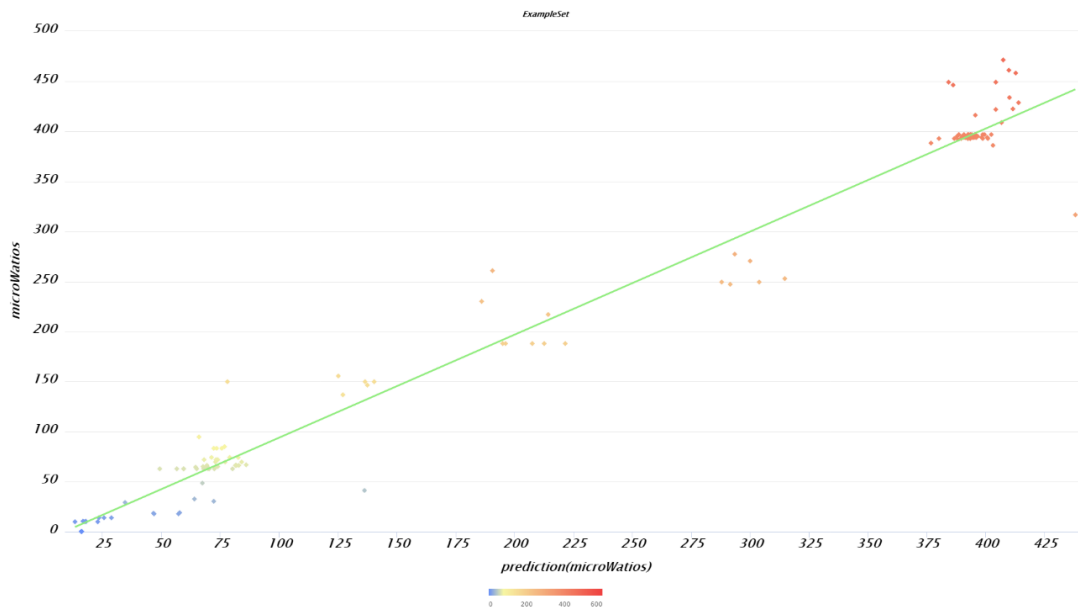


Figura 6.23 Diagrama de dispersión y recta de regresión para los resultados predichos por el algoritmo Random Forest.

CAPÍTULO

7

Conclusiones

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

7. CONCLUSIONES

Las MFCs son una tecnología emergente que permite la producción de energía limpia y el tratamiento de distintos tipos de residuos simultáneamente. A pesar de los avances realizados hasta ahora en términos de materiales y diseño, su implementación práctica aún está limitada por los moderados niveles de potencia generados. Por ello, es clave la optimización de los parámetros de operación para maximizar su rendimiento.

En este trabajo se han planteado diferentes técnicas de análisis de los datos obtenidos experimentalmente con el objetivo de construir un modelo que ayude a inferir de forma teórica la potencia producida por una MFC a partir de las variables de entrada seleccionadas. Inicialmente se planteó un diseño factorial de 2 niveles. Este tipo de diseños permiten obtener más información que los experimentos donde se analiza un solo factor ya que además de los efectos principales de cada factor, se estudian efectos cruzados y de interacción entre factores. Además, requieren de menos puntos de diseño que otros diseños de superficie como el diseño Box-Behnken. Del experimento se dedujo que sólo la resistencia y el área del ánodo tenían un efecto significativo en la producción de potencia, no así el espesor (en el rango de valores estudiados) ni el resto de efectos cruzados y de interacción entre variables. Este diseño también permitió modelar una superficie de respuesta aproximada y ajustar una ecuación de regresión múltiple. Si bien esta ecuación no sirve para modelar la curvatura de la superficie de respuesta al no incluir términos cuadráticos, sí permitió acotar la región donde se encuentra el máximo que optimiza el modelo a partir de un número reducido de experimentos. El diseño Box-Behnken permitió confirmar la influencia del efecto cuadrático de la resistencia en la producción de potencia, lo que justifica la presencia de una curvatura en la superficie de respuesta asociada al modelo. Los modelos estadísticos utilizados sirvieron, por tanto, para estudiar de forma previa el impacto de las variables de entrada en la producción de energía. De esta forma, se generó una superficie de respuesta que permitió simular nuevos valores y encontrar el punto óptimo que maximiza la potencia generada. Sin embargo, estos modelos estadísticos están basados en un número muy reducido de experimentos, y su precisión predictiva se va reduciendo conforme intentan explicar un mayor número de casos. Con el objetivo de refrendar los resultados obtenidos y mejorar la precisión de la respuesta, se definió un sistema de lógica difusa teniendo en cuenta un

mayor número de experimentos (81). Además, sirvió para crear una nueva superficie de respuesta más precisa al estar generada a partir de un mayor número de casos.

Por último, con el fin de encontrar un modelo que mejorara la precisión en la repuesta en un mayor número de casos, se aplicaron 3 algoritmos de IA a los datos experimentales obtenidos. Los algoritmos de IA en los últimos años se han utilizado entre otras muchas aplicaciones para el análisis de grandes volúmenes de datos y para ayudar a resolver problemas o desafíos de difícil solución desde un punto de vista matemático tradicional. Estos algoritmos tienen un mejor o peor desempeño en función de la tipología, volumen y calidad de los datos. De todos los 3 algoritmos de IA utilizados, la RNA y el algoritmo Random Forest mostraron una alta precisión predictiva, 88,4% y 98,3% respectivamente, no así las SVM que ofrecieron un desempeño muy bajo (62,4%). La RNA y el algoritmo Random Forest calcularon valores máximos de 482,98 μW y 437,98 μW para valores de resistencia de 518 Ω y 480 Ω respectivamente y un espesor de membrana de 1,6 mm. En contraste con los métodos anteriores, estos resultados sugirieron disminuir el valor de la resistencia a valores intermedios para alcanzar mayor potencia, algo que fue refrendado experimentalmente. Para un valor de resistencia de 510 Ω y un área de ánodo de 182,25 cm^2 se obtuvo posteriormente la mayor potencia obtenida experimentalmente hasta el momento, 480,3 μW .

En resumen, los análisis estadísticos sirvieron para comprender el impacto de las diferentes variables en la generación de energía. Además, gracias al diseño Box-Behnken y al sistema de lógica difusa se ha podido inferir una superficie de respuesta que modela el proceso de obtención de energía. Por último, los árboles aleatorios (Random Forest) de regresión fue la técnica de IA que mejor resultado ofreció para la predicción de nuevos valores. Los resultados obtenidos respaldan el uso de técnicas de IA para la predicción de nuevos valores de energía. La capacidad de simular el comportamiento de una MFC se traduce en un importante ahorro de tiempo y costes al evitar ensayos innecesarios y al establecer los parámetros óptimos de funcionamiento que maximizan la obtención de energía.

CAPÍTULO



Bibliografía

Trabajo Fin de Estudios

Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. C. Potter, "Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds," *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 84, no. 571, pp. 260–276, 1911.
- [2] C. M. Baicea, V. I. Luntraru, D. I. Vaireanu, E. Vasile, and R. Trusca, "Composite membranes with poly(ether ether ketone) as support and polyaniline like structure, with potential applications in fuel cells," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 438–445, 2013.
- [3] H. P. Bennetto, "Microbial fuel cells.," in *Life chemistry reports 2 (4)*, 1984, pp. 363–453.
- [4] F. J. Hernández-Fernández *et al.*, "Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment," *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 284–297, 2015.
- [5] Z. Du, H. Li, and T. Gu, "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy," *Biotechnology Advances*, vol. 25, no. 5. pp. 464–482, 2007.
- [6] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, and I. Ieropoulos, "Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review," *J. Power Sources*, vol. 356, pp. 225–244, 2017.
- [7] V. Yousefi, D. Mohebbi-Kalhari, and A. Samimi, "Ceramic-based microbial fuel cells (MFCs): A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 3, pp. 1672–1690, 2017.
- [8] J. Winfield, I. Gajda, J. Greenman, and I. Ieropoulos, "A review into the use of ceramics in microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, vol. 215, pp. 296–303, 2016.
- [9] D. Pant, G. Van Bogaert, L. Diels, and K. Vanbroekhoven, "A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1533–1543, 2010.
- [10] P. Pandey, V. N. Shinde, R. L. Deopurkar, S. P. Kale, S. A. Patil, and D. Pant, "Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward

- wastewater treatment and simultaneous energy recovery,” *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 706–723, 2016.
- [11] P. Sharma and S. Mutnuri, “Nutrient recovery and microbial diversity in human urine fed microbial fuel cell,” *Water Sci. Technol.*, 2019.
- [12] Y. Gao *et al.*, “Urine-powered synergy of nutrient recovery and urine purification in a microbial electrochemical system,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2018.
- [13] I. Ieropoulos, J. Greenman, and C. Melhuish, “Imitation metabolism: energy autonomy in biologically inspired robots,” *Proc. 2nd Int. Symp. imitation Anim. artifacts*, no. July, pp. 191–194., 2003.
- [14] I. Ieropoulos, C. Melhuish, J. Greenman, and I. Horsfield, “EcoBot-II: An artificial agent with a natural metabolism,” *Int. J. Adv. Robot. Syst.*, vol. 2, no. 4, pp. 295–300, 2005.
- [15] I. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, and I. Horsfield, “EcoBot-III: A robot with guts,” *Artif. Life XII Proc. 12th Int. Conf. Synth. Simul. Living Syst. ALIFE 2010*, pp. 733–740, 2010.
- [16] H. C. Boghani, J. R. Kim, I. Michie, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, and G. C. Premier, “Maximum power point tracking on microbial fuel cells can halve the start-up time, increase their performance and avoid voltage reversal,” *H2FC SUPERGEN Res. Conf.*, vol. 44, no. 0, 2013.
- [17] I. A. Ieropoulos, P. Ledezma, A. Stinchcombe, G. Papaharalabos, C. Melhuish, and J. Greenman, “Waste to real energy: The first MFC powered mobile phone,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 37, pp. 15312–15316, 2013.
- [18] K. Guo, A. PrévotEAU, S. A. Patil, and K. Rabaey, “Engineering electrodes for microbial electrocatalysis,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 33, pp. 149–156, 2015.
- [19] J. Wei, P. Liang, and X. Huang, “Recent progress in electrodes for microbial fuel cells,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 20, pp. 9335–9344, 2011.
- [20] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, and T. Jin, “An overview of electrode materials in microbial fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 10, pp. 4427–4435, 2011.

- [21] S. Zheng *et al.*, "Binder-free carbon black/stainless steel mesh composite electrode for high-performance anode in microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 252–257, 2015.
- [22] K. Guo, D. Hidalgo, T. Tommasi, and K. Rabaey, "Pyrolytic carbon-coated stainless steel felt as a high-performance anode for bioelectrochemical systems," *Bioresour. Technol.*, vol. 211, pp. 664–668, 2016.
- [23] G. Strack *et al.*, "Power generation from a hybrid biological fuel cell in seawater," *Bioresour. Technol.*, vol. 128, pp. 222–228, 2013.
- [24] Y. Zhang, J. Sun, Y. Hu, S. Li, and Q. Xu, "Carbon nanotube-coated stainless steel mesh for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 169–174, 2013.
- [25] L. Dai, "Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 4, no. 1, pp. 18–25, 2017.
- [26] R. Burkitt, T. R. Whiffen, and E. H. Yu, "Iron phthalocyanine and MnOx composite catalysts for microbial fuel cell applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 279–288, 2016.
- [27] M. Kodali *et al.*, "Air Breathing Cathodes for Microbial Fuel Cell using Mn-, Fe-, Co- and Ni-containing Platinum Group Metal-free Catalysts," *Electrochim. Acta*, vol. 231, pp. 115–124, 2017.
- [28] M. J. Salar Garcia *et al.*, "Iron-streptomycin derived catalyst for efficient oxygen reduction reaction in ceramic microbial fuel cells operating with urine," *J. Power Sources*, vol. 425, no. January, pp. 50–59, 2019.
- [29] W. W. Li, G. P. Sheng, X. W. Liu, and H. Q. Yu, "Recent advances in the separators for microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 1, pp. 244–252, 2011.
- [30] S. M. Daud, B. H. Kim, M. Ghasemi, and W. R. W. Daud, "Separators used in microbial electrochemical technologies: Current status and future prospects," *Bioresour. Technol.*, vol. 195, pp. 170–179, 2015.
- [31] J. X. Leong, W. R. W. Daud, M. Ghasemi, K. Ben Liew, and M. Ismail, "Ion

- exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 28, pp. 575–587, 2013.
- [32] B. Min, S. Cheng, and B. E. Logan, "Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells," *Water Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 1675–1686, 2005.
- [33] R. K. Jung, S. Cheng, S. E. Oh, and B. E. Logan, "Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 1004–1009, 2007.
- [34] Y. Fan, H. Hu, and H. Liu, "Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 348–354, 2007.
- [35] J. Winfield, I. Ieropoulos, J. Rossiter, J. Greenman, and D. Patton, "Biodegradation and proton exchange using natural rubber in microbial fuel cells," *Biodegradation*, 2013.
- [36] B. Min and B. E. Logan, "Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 21, pp. 5809–5814, 2004.
- [37] A. S. Mathuriya and J. V. Yakhmi, "Microbial fuel cells to recover heavy metals," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 483–494, 2014.
- [38] I. Merino-Jimenez, V. Celorrio, D. J. Fermin, J. Greenman, and I. Ieropoulos, "Enhanced MFC power production and struvite recovery by the addition of sea salts to urine," *Water Res.*, vol. 109, pp. 46–53, 2017.
- [39] G. E. P. Box and D. W. Behnken, "Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables," *Technometrics*, 1960.
- [40] S. L. C. Ferreira *et al.*, "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods," *Analytica Chimica Acta*. 2007.
- [41] R. Bellman, *An introduction to artificial intelligence: can computer think?* Boyd & Fraser Pub. Co; illustrated edition edition (1978), 1978.

- [42] A. L. Samuel, "Some Studies in Machine Learning," *IBM J. Res. Dev.*, 1959.
- [43] M. H. Hassoun, *Fundamentals of Artificial Neural Networks*. MIT press, 1995.
- [44] A. Nigrin, *Neural networks for pattern recognition*. MIT press, 1993.
- [45] S. Hayken, *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. New York, New York, USA: MacMillan Publishing Company, 1994.
- [46] I. A. Basheer and M. Hajmeer, "Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and application," *J. Microbiol. Methods*, 2000.
- [47] F. Rosenblatt, "The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain," *Psychol. Rev.*, 1958.
- [48] T. Kavzoglu, "An Investigation of the Design and Use of Feed-Forward Artificial Neural Networks in the classification of remotely sensed images," Doctoral dissertation, 2001.
- [49] G. Panchal, A. Ganatra, Y. P. Kosta, and D. Panchal, "Behaviour Analysis of Multilayer Perceptrons with Multiple Hidden Neurons and Hidden Layers," *Int. J. Comput. Theory Eng.*, 2011.
- [50] S. Liu, o; He, "Determining Automatically Structure Parameters of BPA Artificial Neural Networks by a Computer," *Comput. Eng. Appl.*, vol. 13 (146), pp. 72–74, 2004.
- [51] J. L. McClelland, D. E. Rumelhart, and P. D. P. R. Group, "Parallel distributed processing," *Explor. Microstruct. Cogn.*, 1986.
- [52] B. E. Boser, I. M. Guyon, and V. N. Vapnik, "Training algorithm for optimal margin classifiers," in *Proceedings of the Fifth Annual ACM Workshop on Computational Learning Theory*, 1992.
- [53] S. R. Sain and V. N. Vapnik, "The Nature of Statistical Learning Theory," *Technometrics*, 1996.
- [54] V. Vapnik, S. E. Golowich, and A. Smola, "Support vector method for function approximation, regression estimation, and signal processing," in *Advances in*

- Neural Information Processing Systems*, 1997.
- [55] J. S. Nello Cristianini, "An Introduction to Support Vector Machines and Other Kernel-based Learning Methods," *Kybernetes*, 2000.
- [56] M. A. Aizerman, E. A. Braverman, and L. Rozonoer, "Theoretical foundations of the potential function method in pattern recognition learning.," in *Automation and Remote Control*, 1964.
- [57] N. Aronszajn, "Theory of Reproducing Kernels," *Trans. Am. Math. Soc.*, 1950.
- [58] N. Heckman, "The theory and application of penalized methods or reproducing Kernel Hilbert spaces made easy," *Stat. Surv.*, 2012.
- [59] A. De Ramón Fernández, D. Ruiz Fernández, and M. T. Prieto Sánchez, "A decision support system for predicting the treatment of ectopic pregnancies," *Int. J. Med. Inform.*, 2019.
- [60] L. Rokach and O. Maimon, "Top-down induction of decision trees classifiers - A survey," *IEEE Trans. Syst. Man Cybern. Part C Appl. Rev.*, 2005.
- [61] S. Shalev-Shwartz and S. Ben-David, *Understanding Machine Learning*. 2014.
- [62] L. A. Zadeh, "Fuzzy sets," *Inf. Control*, vol. 8, no. 3, pp. 338–353, Jun. 1965.
- [63] T. Takagi and M. Sugeno, "Fuzzy Identification of Systems and Its Applications to Modeling and Control," *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.*, 1985.
- [64] E. H. Mamdani, "Application of fuzzy algorithms for control of simple dynamic plant.," *Proc. Inst. Electr. Eng.*, 1974.
- [65] Y. M. Wang, J. B. Yang, D. L. Xu, and K. S. Chin, "On the centroids of fuzzy numbers," *Fuzzy Sets Syst.*, 2006.
- [66] A. de Ramón-Fernández, M. J. Salar-García, D. Ruiz-Fernández, J. Greenman, and I. Ieropoulos, "Modelling the energy harvesting from ceramic-based microbial fuel cells by using a fuzzy logic approach," *Appl. Energy*, 2019.
- [67] L. Breiman, "Randomforest2001," *Mach. Learn.*, 2001.

