



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN
FACULTAD DE MATEMÁTICAS



Título de Tesis:

**Análisis de Modelos Matemáticos para
Celdas de Combustible Microbianas y
Celdas de Electrólisis Microbianas.**

Autor de Tesis:

L.M. Ángel Mauricio Hernández Gómez.

Para Optar al Título:

Maestro en Ciencias Matemáticas.

Director de Tesis:

Dr. Eric José Ávila Vales

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres y hermanos quienes me apoyaron y alentaron para continuar, cuando parecía que me iba a rendir.

A mi familia por ser un gran pilar en mi vida y brindarme su apoyo siempre que lo he necesitado.

A mis amigos quienes fueron un gran apoyo emocional durante el tiempo en que escribía esta tesis.

A mis maestros quienes nunca desistieron al enseñarme, aun sin importar que muchas veces no ponía atención en clase, a ellos que continuaron depositando su esperanza en mí.

Al centro de investigación científica de Yucatán (CICY) es especial a la unidad de energía renovable por haberme mostrado e introducido a esta rama de investigación.

A mi asesor que me tuvo paciencia y me supo guiar a lo largo de mi tesis a pesar de todos los errores que cometí.

A todos los que me apoyaron para escribir y concluir esta tesis.

Para ellos es esta dedicatoria de tesis, pues es a ellos a quienes se las debo por su apoyo incondicional.

*All great things are simple, and many can be expressed in single words:
freedom, justice, honor, duty, mercy, hope.
-Winston Churchill*

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Roberto y Alejandra por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo por ser un excelente ejemplo a seguir.

A mis hermanos por ser una parte importante de mi vida y brindarme momentos inolvidables.

A mi familia por creer en mí, por todos los momentos que hemos pasado juntos y siempre estar ahí cuando los necesito.

A mis amigos por confiar, creer en mí y ser parte significativa de mi vida.

A mis maestros por su apoyo, confianza, dedicación de tiempo a mi enseñanza y por los conocimientos que me transmitieron.

Al CICY en especial la unidad de energía renovables por haberme permitido trabajar con ustedes.

A mi Asesor por su paciencia, apoyo y brindarme parte de su tiempo, conocimiento y experiencia para la realización de mi tesis.

¡Muchas gracias a todos!

Resumen

El objeto de estudio de esta tesis fueron los modelos matemáticos que describen la dinámica de los bioreactores: celdas de combustible microbianas (MFC, por sus siglas en ingles) y celdas de electrólisis microbianas (MEC, por sus siglas en ingles).

En el capítulo uno damos una introducción a las MFCs y MECs dando una descripción de las partes mas importantes que componen este tipo de bioreactores, el porque la importancia de su estudio y que herramientas matemáticas son usadas para revisar su rendimiento.

En el capítulo dos se hizo un resumen de los modelos matemáticos de las MFCs y MECs hechos hasta ahora, describiendo que parte de la celda es modelada por la ecuación y que estudio se puede realizar apartir del modelo.

En el capítulo tres se aplicó un análisis matemático, numérico, sensibilidad y teoría de control a un modelo exclusivo para MECs que fue descrito en el capítulo dos y se compararon los resultados obtenidos con artículos que trabajaron este modelo con anterioridad.

En el capítulo cuatro se aplicó un análisis matemático, numérico, sensibilidad y teoría de control a un modelo exclusivo para MFCs que fue descrito en el capítulo dos, se comparan dos modelos exclusivos para MFCs que fueron descritos en el capítulo dos y los resultados obtenidos con artículos que trabajaron estos modelos con anterioridad.

En el capítulo cinco se presentaron los pasos para hacer las simulaciones de un modelo descrito en el capítulo 2, este modelo es aplicable tanto para MFC que para MEC, como el modelo presentaba ecuaciones parciales de segundo orden la solución numérica fue realizada con diferencias finitas y se siguió la metodología descrita en [18]

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	III
Lista de figuras	VI
1. Introducción	1
1.1. Importancia de los bioreactores electroquímicos	1
1.2. Descripción de las MFCs y MECs	2
1.3. Partes básicas de las MFCs y MECs	3
1.3.1. Cámara anódica	4
1.3.2. Cámara catódica	5
1.3.3. Membrana	5
1.3.4. Alimentación de bacterias y Biopelícula	6
1.4. Rendimiento de las MFCs y MECs	6
2. Modelos matemáticos	8
2.1. Modelos matemáticos de las MFCs	9
2.1.1. Modelos basados en el ánodo de las MFCs	10
2.1.2. Modelos basados en el ánodo y cátodo	22
2.2. Modelos matemáticos de las MECs	26
3. Optimización de potencia MEC	35
3.1. Análisis del modelo	35
3.1.1. Acotamiento	36
3.1.2. Análisis de sensibilidad	38
3.1.3. Coexistencia de las especies microorganicas	47
3.1.4. Definición de producción	56
3.1.5. Expresión analítica para la producción óptima de una MEC	59

3.2. Optimización usando teoría de control	62
3.2.1. Existencia de control óptimo u^*	63
3.2.2. Algoritmo y simulaciones de la función objetivo	66
3.3. Conclusión	69
3.4. Valores de los parametros y valores iniciales	71
4. Optimización de potencia MFC	72
4.1. Análisis del modelo	72
4.1.1. Acotamiento	73
4.1.2. Análisis de sensibilidad	75
4.1.3. Análisis de los puntos de equilibrio	84
4.2. Optimización usando teoría de control	103
4.2.1. Existencia de control óptimo u^*	104
4.2.2. Algoritmo y programa	106
4.3. Comparación numérica de los modelos del capítulo 3 y 4	107
4.4. Conclusión	109
4.5. Valores de los parametros y valores iniciales	111
5. Simulación con diferencias finitas	115
5.1. Discretización y aproximación	116
5.2. Algoritmo	119
5.3. Simulaciones	119
5.4. Conclusión	121
5.5. Valores de los parametros	128
Bibliografía	129

Índice de figuras

1.1. Aplicación de las BREs [32]	2
1.2. Ejemplo de una MFC [31]	4
1.3. Partes de las MFCs y MECs [9]	6
2.1. Autores de los modelos en la literatura MFCs	9
2.2. Autores de los modelos en la literatura MECs	26
3.1. Dinámica de Q_{H_2} con respecto a Y_{H_2} y el tiempo d	40
3.2. Dinámica de S con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d	40
3.3. Gráfica para la ecuación diferencial y_1	41
3.4. Dinámica de M_{ox} con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d	41
3.5. Gráfica para la ecuación diferencial y_2	42
3.6. Dinámica de S con respecto a $q_{max,m}$ y el tiempo d	42
3.7. Gráfica para la ecuación diferencial y_3	43
3.8. Dinámica de M_{ox} con respecto a Y_M y el tiempo d	43
3.9. Gráfica para la ecuación diferencial y_4	44
3.10. Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y $q_{max,m}$	44
3.11. Elipse para los parametros Y_M y Y_{H_2}	45
3.12. Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y Y_M	45
3.13. Elipse para los parametros $q_{max,m}$ y Y_M	46
3.14. Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y Y_{H_2}	46
3.15. Elipse para los parametros $q_{max,m}$ y Y_{H_2}	47
3.16. Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} = K_{d,m} = 0$ y $\alpha = 0$	48
3.17. Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} = K_{d,m} = 0$ y $\alpha \neq 0$	49
3.18. Población de x_e , x_m y x_h para $K_{d,e} = K_{d,m} = K_{d,h} = 0$	51
3.19. Cantidad de sustrato por día	52
3.20. Cantidad de mediador por día	53
3.21. Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} < \mu_{max,e}$, $K_{d,m} < \mu_{max,m}$ y $\alpha_1 = 0$	54
3.22. Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} < \mu_{max,e}$, $K_{d,m} < \mu_{max,m}$ y $\alpha_1 \neq 0$	55

3.23. Población de x_e , x_m y x_h para $K_{d,e} > 0$, $K_{d,m} > 0$, $K_{d,h} > 0$. . .	57
3.24. Cantidad de sustrato por día	58
3.25. Cantidad de mediador por día	58
3.26. Potencia eléctrica para $R_{int} = 20$ y variando $0 < I < 0.033$. . .	63
3.27. Corriente óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$	63
3.28. Voltaje aplicado óptimo para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$	64
3.29. Potencia eléctrica óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$	64
3.30. Voltaje de salida de la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	67
3.31. Potencia eléctrica de la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	67
3.32. Sustrato en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	68
3.33. Mediador en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	68
3.34. Microorganismos en la cámara anódica con respecto al tiempo usando teoría de control	69
4.1. Dinámica de Q_{ch4} con respecto a $q_{max,m}$ y el tiempo d	76
4.2. Dinámica de Q_{ch4} con respecto a Y_{ch4} y el tiempo d	77
4.3. Dinámica de E_{out} con respecto a Y_M y el tiempo d	77
4.4. Dinámica del sustrato con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d . . .	78
4.5. Gráfica para la ecuación diferencial y_1	78
4.6. Dinámica de M_{ox} con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d	79
4.7. Gráfica para la ecuación diferencial y_2	79
4.8. Dinámica del sustrato con respecto a $q_{max,m}$ y el tiempo d . .	80
4.9. Gráfica para la ecuación diferencial y_3	80
4.10. Dinámica de M_{ox} con respecto a Y_M y el tiempo d	81
4.11. Gráfica para la ecuación diferencial y_4	81
4.12. Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y $q_{max,m}$	82
4.13. Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y Y_M	83
4.14. Elipse para los parametros $q_{max,m}$ y Y_M	83
4.15. Elipse para los parametros Y_M y Y_{ch4}	84
4.16. Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sus- trato, bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas. . . .	89
4.17. Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes M_{ox} , bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.	90
4.18. Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sus- trato, M_{ox} y bacterias electrogénicas.	91
4.19. Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sus- trato y bacterias electrogénicas.	92

4.20. Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sustrato y bacterias metanogénicas	93
4.21. Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del sustrato, bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.	97
4.22. Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes M_{ox} , bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.	98
4.23. Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del sustrato, M_{ox} y bacterias electrogénicas.	99
4.24. Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del sustrato y bacterias electrogénicas.	100
4.25. Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del M_{ox} y bacterias electrogénicas.	101
4.26. Potencia eléctrica para $R_{int} = 20$ y variando $0 < I < 0.022$ A	103
4.27. Corriente óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$	103
4.28. Voltaje de salida óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$	104
4.29. Potencia eléctrica óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$	104
4.30. Voltaje de salida de la celda con respecto al tiempo	107
4.31. Potencia eléctrica de la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	108
4.32. Sustrato en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	109
4.33. Mediador en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control	110
4.34. Microorganismos de la cámara anódica con respecto al tiempo usando teoría de control	111
4.35. Comparación de los valores simulados del sustrato para el modelo 1 y modelo 2.	112
4.36. Comparación de los valores simulados de las bacterias x_e para el modelo 1 y modelo 2.	112
4.37. Comparación de los valores simulados de las bacterias x_m para el modelo 1 y modelo 2.	113
4.38. Comparación de los valores simulados del mediador M_{ox} para el modelo 1 y modelo 2.	113
4.39. Comparación de los valores simulados de la corriente eléctrica para el modelo 1 y modelo 2.	114
5.1. Concentración de aguas residuales con respecto al tiempo.	120
5.2. Concentración de bacterias fermentativas en la celda con respecto al tiempo.	120
5.3. Concentración de sustrato en el líquido de la celda con respecto al tiempo.	121

5.4. Concentración de bacterias electrogénicas en la celda con respecto al tiempo. 122

5.5. Concentración de gas metano en la celda con respecto al tiempo. 122

5.6. Grosor de la biopelícula con respecto al tiempo. 123

5.7. Concentración sustrato en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula. 123

5.8. Concentración de bacterias eletrogénicas activas en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula. . 124

5.9. Concentración de bacterias eletrogénicas inactivas en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula. . 124

5.10. Potencial eléctrico generado en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula. 125

5.11. Velocidad advectiva en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula. 125

5.12. Concentración de aguas residuales con respecto al tiempo. . . 126

5.13. Concentración de bacterias fermentativas en la celda con respecto al tiempo. 126

5.14. Concentración de sustrato en el líquido de la celda con respecto al tiempo. 127

5.15. Concentración de bacterias electrogénicas en la celda con respecto al tiempo. 127

5.16. Concentración de gas metano en la celda con respecto al tiempo. 128

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo damos una introducción al objeto de estudio de la tesis, las celdas de combustible y electrólisis microbianas (MFCs y MECs por sus siglas en inglés) comentamos la importancia que estas toman en el avance de energía renovable, describiendo su funcionamiento, cada una de las partes que componen a la celda y como se analiza el rendimiento de las celdas.

1.1. Importancia de los bioreactores electroquímicos

Las necesidades energéticas van en aumento y cada vez es más difícil cubrir la requerida para personas, empresas, etc., lo que nos ha obligado a buscar otras fuentes de energía baratas, renovables y que además sean respetuosas con el medio ambiente al momento de ser producidas.

Actualmente, los combustibles fósiles más utilizados son el carbón, petróleo y gas natural. La producción de estos combustibles provocan la contaminación de la tierra y la emisión de grandes cantidades de productos químicos nocivos como el dióxido de carbono, dióxido de azufre hacia la atmósfera lo que al final de cuentas daña gravemente a la tierra.

Otra desventaja de los combustibles fósiles es que estos no son renovables, y su vida útil es limitada. Algunos pronósticos nos indican que las reservas de petróleo se agotarán en las próximas décadas, y que la única alternativa de energía que estará a nuestra disposición será la energía renovable. Los bioreactores electroquímicos (BREs) pueden ser una de estas fuentes de energía renovable. Estos dispositivos utilizan microorganismos como catalizadores para una reacción electroquímica esto es que los BREs convierten la materia orgánica en electricidad usando microorganismos utilizando un aceptor

final de electrones dependiendo del tipo de compuesto químico. Los BREs se pueden utilizar para diferentes propósitos ya sea compuestos útiles tales como hidrógeno, metano, etanol etc., pero su función principal es producir electricidad. La mayor ventaja de los BREs es su capacidad para llevar a cabo una variedad de procesos simultáneamente un ejemplo de esto es que se puede producir electricidad al mismo momento que se produce gas metano. Los BREs pueden utilizar las aguas residuales y otros residuos como sustrato (alimento de las bacterias) para el crecimiento microbiano, esta tecnología nos permite combinar los desechos orgánicos con la producción de energía renovable y otros tipos de compuestos químicos que nos son muy útiles, esto cumple con todas las exigencias en la búsqueda de nuevas fuentes de energía y del desarrollo sustentable (Figura 1.1).

Los tipos de BREs más comunes son las (MFCs) y (MECs), estos dos tipos de celdas serán analizados en esta tesis desde un punto de vista matemático usando modelos que describan su dinámica por ello haremos una descripción de este tipo de BREs en la siguiente sección.



Figura 1.1: Aplicación de las BREs [32]

1.2. Descripción de las MFCs y MECs

Las MFCs y MECs son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica por la acción biocatalítica de microorganismos los cuales consumen sustratos biodegradables tales como glucosa, acetatos o materia orgánica, estos compuestos pueden ser encontrados en las aguas residuales.

Las MFCs y MECs por lo general consisten de dos cámaras, la cámara catódica en donde se genera H_2O y la cámara anódica donde crece la población de microorganismos y se producen electrones, estas dos cámaras se encuentran separadas por una membrana la cual solo filtra protones y moléculas de hidrógeno.

Los electrones generados en la cámara anódica son transferidos desde el electrodo negativo, el ánodo hacia el electrodo positivo, el cátodo a través de un circuito eléctrico. Esta transferencia puede ocurrir de dos maneras, a través de proteínas conductoras de la membrana celular o bien a través de mediadores. Los mediadores (también conocidos como lanzadores de electrones) son sustancias con propiedades redox que actúan como intermediarios entre la membrana celular y el ánodo. Pueden ser añadidos externamente o bien ser excretados como resultado del propio metabolismo microbiano. Cabe mencionar que los mediadores juegan un papel importante en el modelado de las celdas.

Las MFCs y MECs hacen posible por tanto la producción de una energía renovable mediante la explotación de la biomasa contenida en las aguas residuales doméstica e industriales a la vez que se consigue la depuración de las mismas, este es uno de los motivos por el cual es importante su investigación. El rendimiento de las MFCs y MECs deben evaluarse tanto desde el punto de vista de la producción de energía como de la depuración simultánea de las aguas residuales empleadas. Para ello se llevan a cabo medidas periódicas de voltaje y de demanda bioquímica de oxígeno *DQO*. A partir del voltaje se puede determinar la intensidad de corriente, la potencia y la eficiencia coulombica de las celdas, mas adelante daremos las ecuaciones que son usadas para tomar estos valores.

La diferencia entre las MFCs y MECs consiste en que la producción de hidrógeno a través de una MFC no es termodinámicamente posible, así que excluyendo el oxidante (oxígeno) en el cátodo y usando un soporte de energía en el circuito construimos una MEC, es decir que con una MEC es posible convertir protones que son producidos espontáneamente a hidrógeno como una energía eléctrica que va del cátodo a la superficie [18] mientras que con una MFC no es posible este procedimiento.

1.3. Partes básicas de las MFCs y MECs

En las siguientes subsecciones procederemos a describir las partes básicas que componen a las MFCs y MECs, las cuales son la cámara anódica, la cámara catódica, la membrana y la biopelícula ver Figura 1.2.



Figura 1.2: Ejemplo de una MFC [31]

1.3.1. Cámara anódica

En la cámara anódica, se produce la reacción de oxidación del combustible, generando electrones y protones. Los protones formados se difunden hacia el cátodo a través de la membrana, mientras que los electrones siguen un circuito externo, como su nombre lo sugiere la cámara anódica contiene al ánodo este electrodo es una de las partes fundamentales de esta cámara ya que es la vía por donde los electrones generados son transferidos a la cámara catódica y se debe de tener cuidado en su fabricación y adaptación a la celda.

Los materiales del ánodo deben cumplir los requisitos para una mayor producción de energía eléctrica (ser químicamente estable, tener una gran superficie y alta porosidad, no ser sensibles a las impurezas y ser biocompatible). Una característica adicional es el hecho de que se requiere una alta conductividad junto con la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, hace que sea imposible utilizar muchos metales como los materiales de construcción del electrodo. La estructura de la superficie no debe poner en peligro la capacidad de las bacterias para la transferencia de electrones y el mecanismo de transporte de electrones (contacto directo, nanocables y mediadores). Lo que es más, un material de ánodo perfecto debe ser barato y fácil de fabricar. La búsqueda de un material que cumple con todos estos requisitos está todavía en curso. Actualmente, el material más usado comúnmente para este propósito es el carbono en forma de papel, telas, fibras, mallas y la reticulada de carbono vítreo, este último es el más prometedor debido a su muy alta conductividad.

1.3.2. Cámara catódica

En la cámara catódica se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno dado por una combinación entre el oxígeno y los electrones y protones producidos en la cámara anódica, como su nombre lo sugiere la cámara catódica contiene al cátodo este electrodo es una de las partes fundamentales de esta cámara ya que es la vía por donde los electrones generados por la cámara anódica son recibidos a la cámara catódica y se debe tener cuidado en su fabricación y adaptación a la celda para tener una mayor eficiencia de la celda.

Los cátodos están hechos de materiales similares a los de los ánodos. Además los cátodos contienen un catalizador para mejorar el proceso de reducción. El catalizador que arroja los mejores resultados es el platino ya que reduce las pérdidas de energía y aumenta el ritmo de reducción del oxígeno. Sin embargo el platino es muy costoso este motivo es por el cual se descarta este material en muchas ocasiones. El material de cátodo para la reducción de oxígeno puede ser también carbono activado este material tiene una tasa de reducción de oxígeno más baja en comparación con la del platino, pero tiene un área de superficie mucho más grande y por tanto se puede dar una combinación con una esponja de metal, que sirve como colector de corriente. Por tal motivo es muy común usar un cátodo hecho de carbono activado.

1.3.3. Membrana

Las membranas son los separadores de la cámara anódica y la cámara catódica de mayor uso en biorreactores electroquímicos. Como se señaló anteriormente, un típico reactor BRE se compone de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio selectiva de protones. Como en la cámara anódica, hay descomposición de la materia orgánica por bacterias anaerobias y con la liberación de dióxido de carbono, protones y electrones la membrana tiene la tarea de pasar sólo los protones y ningún otro componente. Una membrana de intercambio de protones que funciona correctamente no es permeable a el sustrato de crecimiento del oxígeno o de electrones entre las dos cámaras. Tales membranas también deben ser resistentes a la biopelícula (se definirá en la siguiente subsección).

Las membranas más usadas en los BREs son las que están fabricadas con Nafion, estas son sintetizadas por copolimerización del tetrafluoretileno y éter vinilo perfluorado. El copolímero obtenido es laminado en forma de película de varias decenas de μm de espesor. Las membranas de la familia de Nafion presentan una alta conductividad protónica y estabilidad electroquímica, térmica y mecánica importante.

1.3.4. Alimentación de bacterias y Biopelícula

Durante el proceso de alimentación, se prepararán las soluciones de sustrato (glucosa, acetato, etc) con las cuales se alimentarán a los microorganismos de las MFCs y MECs de manera constante, una vez que los microorganismos crecen estos se unen y forman ecosistemas a las que llamamos biopelículas las cuales son de vital importancia para realizar los procesos descritos anteriormente en la cámara anódica y catódica.

Este ecosistema definido como biopelícula se desarrolla en la cámara anódica y se concentra principalmente en el ánodo, su tiempo de formación es inestable y se debe de tener cuidado en la alimentación ya que si se provee demasiado o poco alimento los microorganismos pueden morir, además se recomienda que su monitoreo debe sea constante. Ver Figura 1.3.

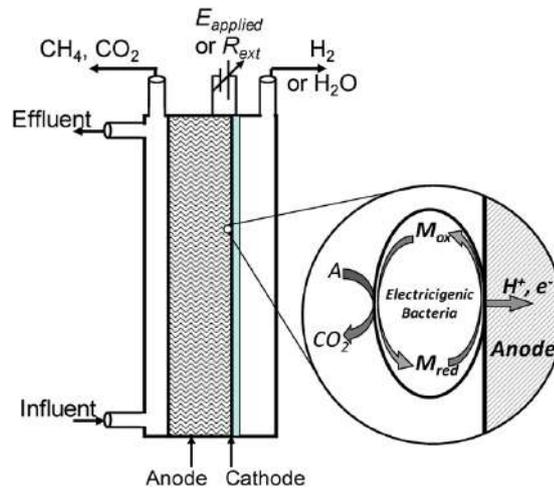


Figura 1.3: Partes de las MFCs y MECs [9]

1.4. Determinación del rendimiento de las MFCs y MECs

El rendimiento de las MFCs y MECs debe evaluarse tanto desde el punto de vista de la producción de energía como de la depuración simultánea de las aguas residuales empleadas. Para ello se llevan a cabo medidas periódicas de voltaje (V) y de demanda bioquímica de oxígeno (DQO). A partir del voltaje se puede determinar la intensidad de corriente eléctrica, la potencia y la eficiencia coulombica de las celdas.

La intensidad de corriente puede ser calculada por la ley de Ohm, $I = V/R$ y la potencia eléctrica como, $P = IV$. La eficiencia coulombica (EC), se define como la relación entre el número de coulombios realmente transferidos al ánodo desde el sustrato y el número máximo posible de coulombios transferidos si todo el sustrato fuera capaz de producir corriente. Entonces la EC se determina integrando la corriente con respecto al tiempo, con el fin de poder obtener la eficiencia de una MFC y MEC alimentada en modo por lotes, Cb , evaluada durante un período de tiempo tb , esto puede ser expresado por la siguiente ecuación

$$EC = \frac{M \int_0^t I(t) dt}{F \cdot \Delta DQO \cdot b \cdot V_a} (100). \quad (1.1)$$

Donde M es la masa molecular, $I(t)$ es la intensidad de corriente ($A = C/t$), R es la resistencia Ω , F es la constante de Faraday, ΔDQO es la variación de DQO durante el tiempo transcurrido tb ($DQO_{inicial} - DQO_{t_b}$), b son los moles de electrones producidos y V_a es el volumen de líquido en la cámara anódica. La integral del numerador, que equivale a la carga acumulada, se calcula por el método de los trapecios.

Capítulo 2

Descripción y contribución de los modelos matemáticos de las MFCs y MECs

En el capítulo anterior se presentó un resumen del objeto de estudio en esta tesis, en este capítulo damos un resumen de los modelos matemáticos desarrollados para el estudio de las MFCs y MECs, mencionaremos que representa cada ecuación, su desarrollo y que se pueda estudiar con ella.

El modelado matemático es una herramienta poderosa para el estudio de la profundización y optimización del funcionamiento de una MFC y una MEC. Un modelo está básicamente dirigido a describir el rendimiento de la MFC y MEC basada en ciertas leyes y ecuaciones. La complejidad de cualquier modelo depende de diferentes factores, como la dimensión seleccionada, las suposiciones hechas y el nivel de detalle utilizado en la descripción de los procesos involucrados. Los fenómenos que tienen lugar en una MFC y MEC son muy complejos ya que muchos procesos biológicos, físicos, químicos y electroquímicos están involucrados al mismo tiempo. Estudios de los fenómenos que tienen lugar en la MFC y MEC cubren una amplia gama de procesos, desde el transporte de masa a través de la celda, las fases de la materia considerada y las condiciones de contorno, para el crecimiento microbiano, la cinética de la reacción del ánodo y cátodo y el comportamiento electroquímico del sistema. Una vez que se ha realizado un modelo se califica su efectividad por su capacidad predictiva y el equilibrio entre el tiempo de cálculo necesario y la precisión de los resultados [2].

2.1. Modelos matemáticos de las MFCs

Los modelos en la literatura de las MFCs se han clasificado en dos grupos principales según el enfoque seguido por los autores en cada caso [2], ver Figura 2.1 :

- a) Los modelos globales, cuyo objetivo es estudiar el comportamiento global de las MFCs desde un punto de vista integral.
- b) Los modelos específicos para el estudio de los componentes clave, procesos o variables en las MFCs.

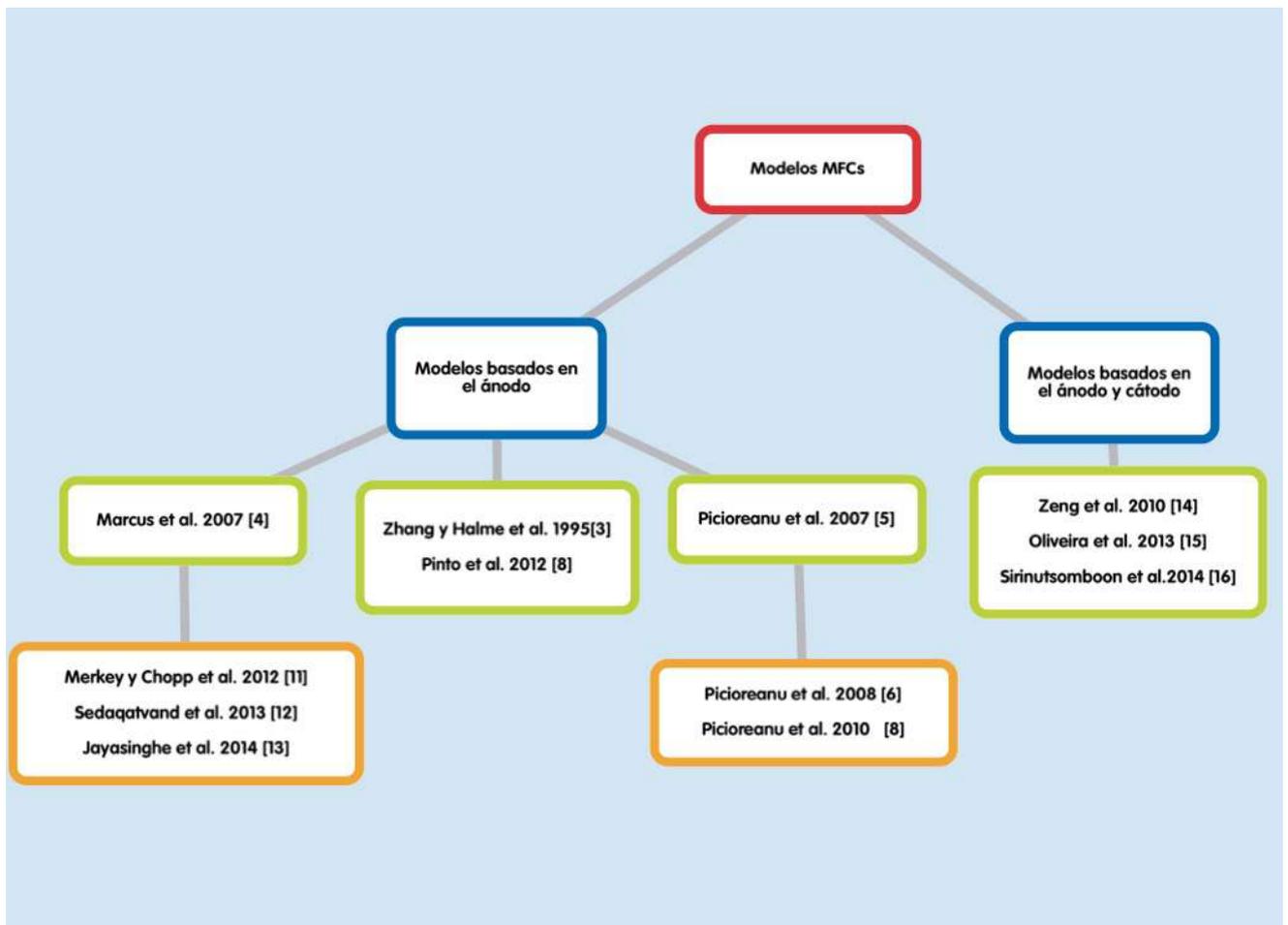


Figura 2.1: Autores de los modelos en la literatura MFCs

La mayoría de los modelos matemáticos en la literatura caen en el primer grupo y puede subdividirse en función del factor limitante del sistema considerado. Varios de los modelos más recientes de las MFCs se basan en trabajos anteriores o son una extensión de ellos.

2.1.1. Modelos basados en el ánodo de las MFCs

En esta sección se mencionan los modelos que solo cuenta al ánodo como el factor limitante de las MFCs, estos modelos tienen sus principios en la teoría de que todos los protones y los electrones generados en el ánodo se consumen en la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Según esta suposición, la salida de energía de una MFC depende totalmente de la actividad del ánodo. El primer modelo en la literatura pertenece a Zhang y Halme et al. (1995) [3], un modelo unidimensional basado en una configuración de doble cámara extendido a tres cátodos en paralelo y tres respectivos separadores que operan en modo por lotes. La fuente de materia orgánica consta de sedimento marino fermentado con una solución tapada en ambas cámaras. Por simplicidad, se hacen varias suposiciones (las cuales también son muy comunes en los modelos posteriores).

Las principales ecuaciones utilizadas en el modelo son:

- a) Balance de masa para el consumo del sustrato.

$$\frac{dS}{dt} = \mu X \quad (2.1)$$

donde

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S + K_s} \quad (2.2)$$

En 2.1 se describe el consumo de la concentración de sustrato S con respecto al tiempo, tomamos la hipótesis de que todas las bacterias consumen la misma cantidad de sustrato μ entonces al multiplicar por todas las bacterias que hay en el reactor X obtenemos el modelo 2.1, podemos expresar a μ en función del sustrato usando la ecuación de monod 2.2.

La reacción química del mediador en el ánodo.

$$\frac{dM_{red}}{dt} = k_1 \frac{SX}{S + k_s} - (k_2(C_H) + k_d)(M_{red}) + k_4(C_{HN_2}) \quad (2.3)$$

En 2.3 se describe la concentración de mediador reducido que existe en el reactor con respecto al tiempo, el modelo consiste en usar las concentraciones de mediador producidas por las bacterias y naftoquinona,

y la cantidad de mediador reducido que se pierde en la producción de hidrógeno, entonces tenemos que la cantidad de bacterias por la velocidad de reacción de manera similar a 2.1 obtenemos mediador (primer término de la ecuación) menos la concentración de mediador producido por el hidrógeno y la constante de disociación (segundo término de la ecuación) y agregamos la cantidad de mediador producido por la naftoquinona del reactor.

$$\frac{d(C_H)}{dt} = -k_2(C_H)(M_{red}) + (k_3 + k_2)(C_{HN_2}) \quad (2.4)$$

Para hacer mas complejo el sistema se agrega 2.4 para modelar la concentración de hidrógeno que existe en el reactor con respecto al tiempo, usamos la concentración de hidrógeno que se consume en el reactor mas la concentración que se gana cuando se convierte la naftoquinona en hidrógeno.

- b) La ecuación para el cálculo de la corriente producida en la celda usando la ley de Faraday al multiplicar los moles y la concentración de naftoquinona de la celda.

$$I_{MFC} = nFk_3(C_{HN_2}) = nFk_3((C_{H^*}) - (C_H)) \quad (2.5)$$

- c) El comportamiento electroquímico modelado por la ecuación de Nernst adaptado a la reacción del reactor usando las concentraciones de hidrógeno y naftoquinona.

$$E = E^* + \frac{(RT)}{2F} \log \left(\frac{C_{HN_2}}{C_H} \right) \quad (2.6)$$

Donde S es la cantidad de sustrato (mg), X la cantidad de bacterias (mg/L). μ , μ_{max} , k_1 , k_2 , k_3 , y k_4 son las constantes de tasas de reacción ($mMol/gd$), ($1/mMd$), ($1/d$). K_s y k_d constante de limitación del sustrato y disociación (mM) y ($1/d$) respectivamente. M_{red} es el intermediario reducido (mM). C_H y C_{HN_2} son las concentraciones de hidrógeno y naftoquinona cuando estan reducidos (mM). I_{MFC} es la corriente eléctrica dela celda (mA), n el número de moles, f la constante de Faraday, C_{H^*} es una suma de mediador oxidado y reducido. E es el electrodo potencial de la celda (mV), E^* es el potencial constante aplicada a la celda (mV), R es la constante de los gases, T es la temperatura ($^{\circ}C$) y t es el tiempo en días (d).

Con el sistema de ecuaciones 2.1, 2.3, 2.4 se nota que la primera ecuación

no esta acoplada a las otras dos ecuaciones además al resolver esta ecuación tenemos como solución la ecuación implícita

$$(S - S_0)X + k_s \ln \left| \frac{S}{S_0} \right| = k_1 kt.$$

Al resolver el sistema de ecuaciones 2.1, 2.3, 2.4 y tomando la solución C_H podemos optimizar la corriente, el voltaje y la potencia usando las ecuaciones 2.5 y 2.6. Este primer modelo para MFC puede ser considerado como un punto de inicio en el modelado de las MFCs, pero el número de variables y procesos cubiertos están limitados y el enfoque es muy simple en comparación con modelos que fueron realizados posteriormente.

Doce años después Picioreanu et al. 2007 [5] presenta en su modelo un enfoque mucho más complejo que incluía simulaciones de dos y tres dimensiones. Su modelo se centró en la actividad microbiana del ánodo para comprender el rendimiento de la MFC usando mediador. Un año después, en una etapa adicional, Picioreanu et al. 2008 [6] completando este modelo con la digestión anaeróbica. De esta manera, la competencia entre las bacterias metanogénicas y electrogénicas fue incluido en su modelo.

En comparación con el modelo anterior, este modelo estudia el rendimiento biológico de la celda de una manera más profunda y completa, y amplía los fenómenos que pueden suceder en las MFCs.

El modelo se compone principalmente de un sub-modelo electroquímico y un sub-modelo de crecimiento de biopelículas.

$$\frac{dS_B}{dt} = D(S_{in,B} - S_B) + r_{S,B} + \frac{1}{V} \left(\int_{v_F} r_{S,F} dV + \int_{A_F} r_{S,E} dA \right) \quad (2.7)$$

Podemos expresar al coeficiente de difusión D en términos de F_{in} y V

$$D = \frac{F_{in}}{V} \quad (2.8)$$

A diferencia de 2.1 la ecuación 2.7 hace diferencia de cada componente soluble que entra al reactor, además que en este modelo del sustrato se suman términos con integral los cuales son para determinar el volumen de sustrato en la biopelícula y el electrodo respectivamente en el reactor, con la condición inicial $S_B(0) = S_0$.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F_{in}}{V} (X_{in} - X) + r_X + r_{det} \frac{A_F}{V} - r_{ata} \frac{A_F}{V} \quad (2.9)$$

La ecuación 2.9 modela el formamiento de la biopelícula con respecto al tiempo tomando en cuenta el flujo de alimento por las bacterias de la biopelícula

sumando la tasa de reacción de las bacterias y por último agregando la cantidad de bacterias nuevas al reaccionar con el sustrato y quitando las bacterias que se desprenden de la biopelícula usando la condición inicial $X(0) = X_0$. Donde S_B y $S_{in,B}$ es un componente soluble y el componente soluble que entra por cada lavado respectivamente (mg), F_{in} es el tiempo de lavado de la celda (L/d), V y v_F son el volumen en metros de la cámara anódica y de la biopelícula respectivamente (M^3), D es el coeficiente de Difusión (M^2/d), $r_{S,B}$, $r_{S,F}$ y $r_{S,E}$ son las tasas de reacción neta del componente, de la bipelícula y del electrodo respectivamente (N/M^2d), A y A_F son el área del ánodo y área de la biopelícula respectivamente (M^2), X_{in} es la cantidad de bacterias que entran por cada lavado (mg/L). r_X , r_{det} , r_{ata} son las tasa de reacción de las bacterias, acoplamiento y separación o (N/M^2d).

La información que puede brindar la ecuación 2.7 es muy útil ya que puede decirnos la mínima concentración de sustrato requerido para que los microorganismos sobrevivan y así ahorrar este recurso, una manera de hacer esto definir la función $J = \min S_B$ con restricciones X e I . En cambio la ecuación 2.9 es capaz de darnos la cantidad de biomasa que se encuentra en la cámara anódica y qué porcentaje de ella se encuentra en la biopelícula.

Para la parte de producción eléctrica el modelo de Picioreanu considera un submodelo electroquímico que se basa en el modelo de Butler-Volmer para calcular la densidad de corriente cuando se da la oxidación electroquímica del mediador, teniendo en cuenta la concentración de las especies implicadas en la superficie del electrodo

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_{eq})\right) - i_0 \exp\left(-\alpha\frac{nF}{RT}(E - E_{eq})\right). \quad (2.10)$$

Donde i y i_0 es la densidad de corriente y la densidad de corriente de intercambio respectivamente (mA/v). α es el coeficiente de carga transferida, E_{eq} equilibrio del potencial (mV).

La salida del voltaje (mV) se obtiene al equilibrar el potencial de equilibrio celular con pérdidas de voltaje y la combinación de ellos por medio de la ley de Ohm.

$$V_{cell} = (E_C - \eta_{C,act}) - (E_A + \eta_{A,act}) - I_{MFC}R_{int} \quad (2.11)$$

$$\eta_{act} = V_C - I_{MFC}(R_{int} + R_{ext}) - \left(E_M^0 - 0.059pH + 0.0295 \log\left(\frac{M_{ox}}{M_{red}}\right)\right) \quad (2.12)$$

Donde V_{cell} es el voltaje de la celda (mV), E_C y E_A son los potenciales de equilibrio del cátodo y ánodo respectivamente (mV), $\eta_{C,act}$ y $\eta_{A,act}$ son el

sobrepotencial activo del cátodo y ánodo respectivamente (mV). R_{ext} y R_{int} son las resistencias externa e interna del sistema respectivamente ($m\Omega$), E_M^0 es la reacción inicial del mediador.

El sub-modelo de la biopelícula incluye la cinética de la reacción de oxidación del sustrato (ecuación de Monod), el crecimiento de biopelículas y los respectivos balances de masa en las fases de estado considerados para líquido y una biopelícula mayor, que está dominada por la difusión molecular.

$$\frac{dS_F}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dS_F}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D \frac{dS_F}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D \frac{dS_F}{dz} \right) + r_{S,F} \quad (2.13)$$

Donde $S_F(x, y, z)$ es la concentración de gradiente espacial del sustrato (mM), x, y, z son los componentes de S_F . La ecuación 2.13 brinda la información del tiempo mínimo necesitado para que la biopelícula cubra completamente la superficie del ánodo, usando como función objetivo la minimización del tiempo para la formación de la biopelícula, también se debe de analizar la estabilidad del sistema formado por las ecuaciones 2.7, 2.9 y 2.13 posteriormente, optimizar la producción de corriente usando la ecuación de corriente del modelo presentado por Picioeanu.

Marcus et al. 2007 [4] propuso un modelo unidimensional y dinámico basado en la conducción. En este caso, los electrones se transfieren directamente a partir de sustrato de la cámara del ánodo a través de la biopelícula por acción microorgánica. El modelo describe la transferencia de electrones basado tanto en la oxidación del donador de electrones y la respiración endógena. La biopelícula, que crece sobre la superficie del ánodo, se supone que tiene una zona conductora y una zona inactiva. por tanto la base del modelo se construye con:

- a) La tasa de producción de electrones, que se relaciona con la velocidad de degradación del sustrato a través de una combinación de las ecuaciones de Monod y Nernst.

$$q_{ED} = q_{max,ED} X_a \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{F}{RT}(E_{anodo} - E_{k_A})\right)} \right) \quad (2.14)$$

Donde

$$E_{anodo} = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{S_a^0}{S_a} \right) \quad (2.15)$$

$$E_{k_A} = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{S_a^0}{k_{S_a}} \right) \quad (2.16)$$

Donde E_{anodo} y E_A^0 es el potencial del aceptor de electrones (AE) y el potencial de reducción estandar para el anódico AE respectivamente (mV), S_a y S_a^0 es la concentración de AE y la concentración inicial de AE respectivamente ($mmol/cm^3$), X_a biomasa activa de las bacterias electrogénicas, q_{ED} y $q_{max,ED}$ consumo de AE y máximo consumo de AE respectivamente ($mmol/mgd$), k_{S_a} tasa media de concentración máxima de AE ($mmol/cm^3$), E_{k_A} es el potencial del aceptor anódico para la tasa media.

- b) Los balances de masa que abarcan los fenómenos de difusión de la zona activa del sustrato usando una ecuación parcial de segundo orden.

$$D_{ED} \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} - \phi_a q_{ED} = 0 \quad (2.17)$$

Notemos que la cantidad de biomasa activa mas la cantidad de biomasa inactiva es el total de biomasa

$$X_a + X_i = X. \quad (2.18)$$

Marcus et al. adiciona su modelo con la velocidad advectiva, esto para tener aproximaciones apropiadas para μ_a y μ_i

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_a}{\partial t} + \frac{\partial v \phi_a}{\partial z} &= Y_q - r_{res} - r_{ina} = \mu_a \\ \frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial v \phi_i}{\partial z} &= \frac{X_{f,a}}{X_{f,i}} r_{ina} = \mu_i \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial L_f}{\partial t} = v(t, L_f) - b_{det} L_f$$

Donde

$$r_{ina} = b_{ina} \phi_a \quad (2.20)$$

$$v = v(t, z') = \int_0^{z'} (\mu_a + \mu_i) \quad (2.21)$$

Donde D_{ED} es la constante de difusión para el donador de electrones (DE) en la biopelícula, X_i biomasa inactiva e las bacterias electrogénicas, ϕ_a y ϕ_i es la densidad de la biomasa activa e inactiva respectivamente mg/cm^3 , L_f es el grosor de la biopelícula, $v = v(t, z')$ es la

velocidad advectiva en el punto z' (M/d), b_{det} es la tasa de primer orden de la pérdida de biomasa ($1/d$), Y_q es el rendimiento verdadero ($mg/mmolDE$), r_{ina} es la tasa de inactivación de biomasa activa ($1/d$), b_{ina} es el coeficiente de primer orden de inactivación ($1/d$), μ_a y μ_i es el crecimiento neto de biomasa activa e inactiva respectivamente.

- c) Se usa como base la ley de Ohm y la transferencia de electrones para calcular la densidad de corriente.

$$\frac{di}{dz} + \frac{F\gamma_1}{\tau} fe^0 \phi_a q_{ED} + \frac{F\gamma_2}{\tau} fe^0 \phi_a r_{res} = 0 \quad (2.22)$$

Donde

$$r_{res} = b_{res} \phi_a \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{F}{RT}(E_{anodo} - E_{k_A})\right)} \right) \quad (2.23)$$

Donde r_{res} es tasa específica de la respiración endógena ($1/d$), b_{res} es el coeficiente de decadencia para la biomasa activa ($1/d$), γ_1 y γ_2 es la equivalencia de electrones de DE y la equivalencia de electrones de la biomasa respectivamente ($mmole/mmolED$), τ es la conversión de tiempo ($86400s/d$), fe^0 Fracción de electrones de DE usados para la generación de energía para soportar la síntesis.

- d) Un resultado importante en el modelo de Marcus es que nos expresa el sustrato y potencial mínimo local para mantener la biopelícula estable, esto es muy útil ya que ahorra recursos.

$$S_{min} = k_{S_a} \frac{b_{ina} + b_{det}}{(Y_{q_{max}} - b_{res}) - (b_{ina} + b_{det})} \quad (2.24)$$

$$\eta_{min} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{b_{ina} + b_{det}}{(Y_{q_{max}} - b_{res}) - (b_{ina} + b_{det})} \right) \quad (2.25)$$

Donde S_{min} es el sustrato mínimo para mantener la biopelícula ($mmol/cm^3$), η_{min} es el potencial mínimo requerido para mantener la biopelícula (mV).

Los valores iniciales de las ecuaciones 2.17 y 2.22 se pueden encontrar en Marcus et al. [4].

Con este modelo, la biopelícula se puede caracterizar como un conductor biológico, que se define como un parámetro k_{bio}

$$k_{bio} \frac{d\eta}{dz} = -i \quad (2.26)$$

cuyo valor máximo es estimado. El hallazgo principal es que la conductividad de la biopelícula es uno de los principales factores limitantes del sistema. El modelo de Marcus et al. [4] se puede considerar de gran interés por su contribución a la comprensión del mecanismo de transferencia de electrones, ya que este factor está directamente relacionado con la producción de energía. Permite su valor para ser analizada en función de parámetros tales como la concentración del sustrato, los valores de potenciales locales, conductividad de la biopelícula y el gradiente de concentración de las especies involucradas en el proceso.

Las conclusiones más interesantes están relacionados con los efectos de la doble limitación planteada por el espesor de la biopelícula y la biomasa inerte. A partir de este trabajo se puede maximizar la conductividad de la biopelícula y tratar de que la masa activa sea la mayor posible para tener una mayor acción metabólica de la biopelícula usando el sistema de ecuaciones 2.19, luego como ya se tiene la función objetivo de minimizar el sustrato para tener el sustrato mínimo para mantener el sistema estable, solo queda maximizar la densidad de corriente usando la ecuación 2.22 haciendo previamente un análisis del sistema 2.19. Este análisis si necesita varios conceptos matemáticos complejos. Comparando los dos modelos anteriores Marcus et. al. [4] no tienen en cuenta el valor de pH a través de la biopelícula como Picioreanu et al. [7] lo hace, por lo que su modelo es incompleto con respecto a este concepto, y, como se ha explicado anteriormente, el pH puede desempeñar un papel crítico en el rendimiento de las celdas. Además, Picioreanu et al. [7] realiza un análisis multidimensional más complejo de algunas variables operativas que ayuden a entender mejor la tecnología de las celdas.

Los siguientes autores Merkey y Chopp et al. (2012) [11] crearon un modelo de dos dimensiones para explicar la relación entre la potencia de salida y algunos parámetros de funcionamiento, especialmente sobre la geometría de la celda.

$$k_{bio} \frac{d^2\eta}{dt^2} + \sum_k \xi_k R_k = 0 \quad (2.27)$$

Donde R_k es la k-ésima relación cinética del movimiento hacia o en el ánodo, ξ_k es el coeficiente de producción de electrones para las reacciones R_k . Las condiciones iniciales de la ecuación 2.27 se pueden encontrar en Merkey y

Chopp et al. [11].

Basado en Marcus et al. [4], el modelo considera tres regiones en el ánodo para ser modelado el líquido de granel, sólido de granel, y el electrodo de la biopelícula con conductividad definido por el parámetro k_{bio} .

$$D_S \frac{d^2 S}{dt^2} - \frac{duS}{dt} + \sum_k \gamma_k R_k = 0. \quad (2.28)$$

Donde u es la velocidad de fluido de la biopelícula, D_S es la constante de difusión del sustrato (cm^2/d), γ_k es el coeficiente de producción de reacción de R_k , las condiciones iniciales de la ecuación 2.28 se encuentran en Merkey y Chopp et al. [11].

La inclusión del líquido de la biopelícula y sus interfaces añaden complejidad al modelo. Ambas interfaces se ven afectadas por la tasa de crecimiento de la biopelícula y la erosión del ánodo causado por la difusión de biomasa a la solución líquida.

$$\sigma = \mu_{flu}(n_x^2 - n_y^2) \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x} \right) + 2\mu_{flu}n_x n_y \left(\frac{\partial u_2}{\partial y} - \frac{\partial u_1}{\partial x} \right) \quad (2.29)$$

Donde σ es el esfuerzo cortante tangencial, μ_{flu} es la viscosidad cinemática del fluido, n_x y n_y son los componentes del vector normal de la interface, $u = (u_1, u_2)^T$.

En el modelo se simula para averiguar el número óptimo de ánodos en las cerdas, la forma en que deben ser colocados en una cuadrícula y cómo estos dos aspectos afectan el crecimiento de biopelículas y la producción de energía con el fin de optimizar este último factor.

Sedaqatvand et al. (2013) [12] publicó una versión extendida de Marcus et al. [4] combinando el modelo con un algoritmo genético para una MFC con una sola cámara. Con la integración de este algoritmo, los autores trataron de minimizar la diferencia entre los datos simulados y experimentales. Esta fue su función objetivo

$$SSE = \sum_{i=1}^n W_i (I_{model} - I_{exp})^2 \quad (2.30)$$

Donde I_{model} y I_{exp} son la corriente simulada y experimental respectivamente (mA).

Mediante el cálculo de algunos parámetros del modelo relacionados con la

conductividad de la biopelícula o potencial de la celda fueron normalizados

$$\begin{aligned} S^* &= \frac{S}{k_S} & \eta^* &= \frac{\eta}{E_c} \\ z^* &= \frac{z}{L_f} & t^* &= \frac{t}{L_f/v(t, L_f)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Este algoritmo calcula el punto óptimo para una función objetivo en una generación poblada creada aleatoriamente y evoluciona hacia mejores soluciones mediante la búsqueda de las nuevas generaciones sobre la base de técnicas inspiradas en la evolución natural, este algoritmo es muy complejo y se trata de entender para desarrollar uno que posteriormente sera aplicado en los componentes mas influyentes de las celdas .

El modelo desarrollado en Jayasinghe et al. (2014) [13] profundiza el enfoque de la biopelícula descrita por Marcus et al. [4] donde las bacterias electroactivas actuan como mediador electrónico, esto se representa en la siguiente ecuación.

$$q_{EA} = 8q_{max,ED} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{1}{1 + \exp \left[-\frac{F}{RT} (E_{anodo} - (-0,345)) \right]} \right) \quad (2.32)$$

En Jayasinghe et al. [13] se combina un modelo metabólico del escala genoma basado en el análisis de flujo de equilibrio y una versión modificada del modelo de la biopelícula de Marcus et al. [4]. El primero proporciona una base matemática, estructurado para entender las rutas metabólicas dentro de los microorganismos. En este sentido, el modelo resultante presenta los efectos de la heterogeneidad espacial sobre el metabolismo en competencia con el modelo de Marcus et al. [4]. Además en Jayasinghe et al. [13] se considera un nuevo tipo de zona de la biopelícula llamada "zona de respiración" de la biopelícula ϕ_r . Por tanto, se modifican las ecuaciones del sistema 2.19 para tener.

$$\begin{aligned} \frac{\partial v \phi_a}{\partial z} &= \phi_a - r_{ina} - r_{conv} = \mu_a & \frac{\partial v \phi_a}{\partial z} &= r_{conv} = \mu_r \\ \frac{\partial v \phi_a}{\partial z} &= r_{ina} = \mu_i \end{aligned} \quad (2.33)$$

Donde

$$\begin{aligned} r_{conv} &= b_{conv} \phi_a & \phi_a + \phi_r + \phi_i &= 1 \\ \frac{\partial v}{\partial z} &= \mu_a + \mu_r + \mu_i \end{aligned} \quad (2.34)$$

Donde z es la distancia de la base a la biopelícula (cm), r_{conv} es la tasa de conversión de biomasa activa a biomasa respirante ($1/d$), b_{conv} es el coeficiente de biomasa activa convertida a biomasa respirante ($1/d$) las ecuaciones iniciales de las ecuaciones diferenciales pueden encontrarse en Jayasinghe et al. [13]. Mientras que la biopelícula activa invierte la energía derivada de la oxidación del sustrato para su crecimiento, la zona de respiración, está a cargo de la conservación de energía en la superficie del ánodo.

$$D_{ED,f} \frac{d^2 S}{dz^2} - X_{f,a} \phi_a q_{ED,oxd} - X_{f,a} \phi_r q_{ED,res} = 0 \quad (2.35)$$

$$\frac{di}{dz} + \frac{F}{\tau} X_{f,a} \phi_a q_{ED,oxd} + \frac{F}{\tau} X_{f,a} \phi_r q_{ED,res} = 0 \quad (2.36)$$

Donde $q_{ED,oxd}$ y $q_{ED,res}$ es la tasa tomada de DE en la oxidación y la respiración endógena respectivamente ($mmol/cm^3d$).

El modelo abre nuevas posibilidades para estudios posteriores al proporcionar una mejor comprensión del mecanismo por el cual la biopelícula activa (bacterias activas) se transforma en biomasa que respira y por tanto se puede hacer un nuevo análisis matemático y numérico para hacer nuevas simulaciones y luego comparar estas simulaciones con las hechas por Marcus et al. Pinto et al (2010) [9] publicó un modelo unidimensional para una sola cámara. El modelo consideran la especie oxidada y reducida de las bacterias electroactivas. El flujo de salida del ánodo está parcialmente recirculado a la entrada de la cámara de ánodo, lo que mejora la agitación. El modelo toma en cuenta la metanogénesis y sus efectos adversos sobre el rendimiento de las MFCs y MECs, el modelo esta compuesto por:

- a) El balance de masa para el sustrato, considerando la competencia electrogénica y metanogénica y la tasa de retención de la biopelícula.

$$\frac{dS}{dt} = -q_e x_e - q_m x_m + D(S_0 - S) \quad (2.37)$$

donde

$$q_e = \frac{q_{max,e} S M_{ox}}{(K_{s,e} + S)(K_M + M_{ox})} \quad q_m = \frac{q_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \quad (2.38)$$

- b) El balance de masa intracelular de las bacterias oxidadas y reducidas que se encargan del transporte de los electrones.

$$M_{total} = M_{ox} + M_{red}, \quad x_e \frac{dM_{ox}}{dt} = \frac{\gamma I_{MFC}}{V_{an} m F} - Y_M q_e x_e \quad (2.39)$$

c) La dinámica de las bacterias descrita por las ecuaciones de Monod.

$$\frac{dx_e}{dt} = \mu_e x_e - K_{d,e} x_e - \alpha D x_e \text{ donde } \mu_e = \frac{\mu_{max,e} S M_{ox}}{(K_{S,a} + S)(K_M + M_{ox})} \quad (2.40)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = \mu_m x_m - K_{d,m} x_m - \alpha D x_m \text{ donde } \mu_m = \frac{\mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \quad (2.41)$$

Donde

$$\mu_e = \frac{\mu_{max,e} S M_{ox}}{(K_{S,a} + S)(K_M + M_{ox})}, \quad \mu_m = \frac{\mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \quad (2.42)$$

d) Basados en la ley de Ohm, la ecuación y la pérdida de tensión equilibrio de Nernst se sacó la ecuación que relaciona el voltaje de salida (E_{out}) y el voltaje de circuito abierto en la celda (E_{ocp}).

$$E_{out} = E_{ocp} - \frac{RT}{mF} \left(\frac{M_{total}}{M_{red}} \right) - I_{MFC} R_{int} \quad (2.43)$$

e) La producción de metano de la celda (Q_{ch4}) producida por las bacterias metanogénicas que se encuentran en el reactor.

$$Q_{ch4} = Y_{ch4} q_m x_m V \quad (2.44)$$

d) La producción eléctrica de la celda (P_{MFC}) definida al multiplicar el voltaje de salida de la celda por la corriente producida por la celda.

$$P_{MFC} = I_{MFC} E_{out} \quad (2.45)$$

Donde x_e y x_m son las concentraciones de los microorganismos electrogénicos y metanogénicos, respectivamente [$mg - xL^{-1}$], q_e , y q_m son las tasas de consumo de acetato para los microorganismos electrogénicos y metanogénicos respectivamente [$mg - Smg - x^{-1}d^{-1}$]; μ_e y μ_m son las tasas de crecimiento de los microorganismos electrogénicos y metanogénicos, respectivamente [d^{-1}], M_{Total} es la fracción de medidor total por microorganismo electrogénico [$mg - Mmg - x^{-1}$], Y_M es la producción de mediador [$mg - Mmg - A^{-1}$], γ es la masa molar del mediador [$mg - Mmol_{med}^{-1}$], $K_{d,e}$ y $K_{d,m}$ son la tasa de mortalidad de las bacterias electrogénicas y metanogénicas respectivamente ($1/d$), E_{ocp} es el potencial de circuito abierto (mV) y Y_{ch4} es la producción de metano por bacteria metanogénica [$ml - ch4mg - A^{-1}$].

Usando el modelo de la constante de retención de la biopelícula α es definida por Pinto como

$$\alpha = \frac{1}{2} [1 + \tanh[k_x(x_e + x_m - X_{max})]] \quad (2.46)$$

Donde k_x es la verticalidad [Lmg_X^{-1}] y X_{max} es la constante de retención máxima de la biopelícula [$mg - xL^{-1}$].

Dos años después Pinto et al. (2012) [8] publicó una variante de su modelo unidimensional cuando modifica α de las ecuaciones 2.40 y 2.41, en este caso α fue expresado como

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\mu_e x_e - K_{d,e} x_e + \mu_m x_m - K_{d,m} x_e}{x_e + x_m} & \text{si } x_e + x_m \geq X_{max,1} \\ 0 & \text{, en otro caso.} \end{cases} \quad (2.47)$$

Aunque está basado en el modelado de la cámara ánódica, el enfoque de Pinto es más general en la intención de observar el crecimiento de biopelículas y estudiar el mecanismo de transferencia de electrones en detalle a otros estudios anteriores, este modelo será trabajado en la tesis y se tomará como base el análisis realizado en este artículo de Pinto et al. (2012) [8].

2.1.2. Modelos basados en el ánodo y cátodo

En esta sección revisaremos los modelos que estudian tanto la cámara anódica y catódica. Estos modelos simulan el rendimiento de las MFCs sin asumir que la reacción en el ánodo es el factor limitante del sistema. Primero analicemos Zeng et al. (2010) [14]. Las reacciones del ánodo y cátodo son modelados por las ecuaciones Monod y Butler-Volmer.

$$\begin{aligned} V \frac{dS}{dt} &= F_{in}(S^{in} - S) - A_m r_1 \\ V \frac{dC_{CO_2}}{dt} &= F_{in}(C_{CO_2}^{in} - C_{CO_2}) + 2A_m r_1 \\ V \frac{dC_H}{dt} &= F_{in}(C_H^{in} - C_H) + 8A_m r_1 \\ V \frac{dX}{dt} &= F_{in} \frac{X^{in} - X}{f_x} + A_m y_{Ac} r_1 - V_{an} K_{dec} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Donde A_m es el área de la membrana (cm^2), (in) denota la concentración entrante, C_{CO_2} y C_H es la concentración de CO_2 y H respectivamente (mg/L),

f_x representa el recíproco de la fracción del lavado de la celda, y_{Ac} la constante de producción de bacterias.

El sistema 2.48 modela la dinámica de los compuestos principales de la cámara anódica.

$$\begin{aligned} V_{ca} \frac{dC_{O_2}}{dt} &= F_{in}(C_{O_2}^{in} - C_{O_2}) + 2A_m r_2 \\ V_{ca} \frac{dC_{OH}}{dt} &= F_{in}(C_{OH}^{in} - C_{OH}) - 4A_m r_2 \\ V_{ca} \frac{dC_M}{dt} &= F_{in}(C_M^{in} - C_M) + A_m N_m \end{aligned} \quad (2.49)$$

Donde

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha_{tra} F}{RT} \eta_a\right) \frac{S}{k_S + S} X \\ r_2 &= -k_2^0 \exp\left(\frac{(1 - \beta_{tra}) F}{RT} \eta_a\right) \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Donde V_{ca} es el volumen de la cámara catódica (mL^3), C_{O_2} y C_{OH} es la concentración de O_2 y OH respectivamente ($mg7L$), N_m es el flujo de iones, C_M es la concentración de iones, η_a y η_c es el sobrepotencial anódico y catódico respectivamente (mV), k_1^0 es la tasa constante de la reacción del ánodo bajo condiciones estandar (mV), α_{tra} y β_{tra} es el coeficiente de carga transferida en la reacción anódica y catódica respectivamente.

El sistema 2.49 modela la dinámica de los compuestos principales de la cámara catódica, Este modelo no tiene en cuenta la participación de protones o cationes en las reacciones del cátodo. Las cámaras de ánodo y cátodo se modelan como reactores continuos de tanque agitado. La densidad de corriente de las celdas se calcula mediante la relación con el flujo de iones que se transfiere al cátodo a través de la membrana, y el voltaje se calcula con los balances de carga para el ánodo, el cátodo y sus respectivos sobrepotenciales.

$$\begin{aligned} C_a \frac{d\eta_a}{dt} &= 3600i - 8Fr_1 \\ C_c \frac{d\eta_c}{dt} &= -3600i - 4Fr_2 \\ V_{cell} &= E_{ocp} - \eta_a + \eta_c - \left(\frac{d^m}{k^m} + \frac{d_{cell}}{k^{aq}}\right) i \end{aligned} \quad (2.51)$$

Donde C_a y C_c son las capacitancias del ánodo y cátodo respectivamente (F/cm^2), d^m y d_{cell} son el grosor de la membrana y la distancia de los electrodos respectivamente (cm), k^m y k^{aq} son la conductividad de la membrana y de la solución respectivamente ($1/m\Omega$).

En este trabajo se concluyó que la reacción del cátodo es considerada como uno de los principales factores limitantes del sistema de acuerdo con el análisis de sensibilidad realizado en este artículo. Este hallazgo contrasta en gran medida con los modelos analizados en la sección anterior, que consideran la reacción del ánodo como el factor limitante de la MFC. Por otra parte, usando los sistemas 2.48 y 2.49 se puede hacer un análisis siguiendo los pasos de Pinto et al. [8] y posteriormente optimizar la corriente usando el sistema 2.51.

Tres años después en el modelo Oliveira et al. (2013) [15] se estudia el transporte de calor con un modelo unidimensional para una MFC de doble cámara, que también cubre los aspectos habituales tratados por el resto de los modelos mencionados anteriormente (carga, balances de masa, el crecimiento de biopelículas y reacciones redox).

$$Q_{gen}^{AC} + Q_{gen}^B + Q_{gen}^{AE} + Q_{gen}^{CE} = Q_1 + Q_A + Q^{AF} + Q^{CF} \quad (2.52)$$

Donde

$$Q^{AF} = \frac{F_{in}\rho^{AF}Cp^{AF}}{AS}(T_2 - T_{AF}), \quad Q^{CF} = \frac{F_{in}\rho^{CF}Cp^{CF}}{AS}(T_7 - T_{CF})$$

$$Q_{gen}^j = I\eta_a - I_{MFC} \left(\frac{\Delta H_a^j - \Delta G_a^j}{8F} \right), \quad Q_{gen}^{CE} = I\eta_c - I_{MFC} \left(\frac{\Delta H_c - \Delta G_c}{4F} \right) \quad (2.53)$$

Donde Q^{AF} y Q^{CF} representan la transferencia de calor de la corriente del ánodo y cátodo respectivamente (W/cm^2), Q_A y Q_1 el total de calor generado por la celda anódica y cátodica respectivamente (W/cm^2), ρ^{AF} y ρ^{CF} son el peso específico del ánodo y cátodo respectivamente (mg), Cp^{AF} y Cp^{CF} son la capacidad de calor específico de la corriente del ánodo y cátodo respectivamente ($J/molK$), j representa los subíndices AC , B y AE . ΔH_a y ΔH_c son la diferencia entre las entalpías en las reacciones anódicas y cátodicas respectivamente (J/mol), ΔG_a y ΔG_c son la diferencia entre la energía libre de Gibbs del ánodo y cátodo respectivamente (J/mol).

El modelado de transporte de calor se basa en la suposición de que este fenómeno es causado por procesos de difusión y en la suposición de que el efecto de la fuerza de convección es insignificante. El modelo de Oliveira et al. [15] es muy completo, y más realista y preciso que el modelo de Zeng et

al. [14]. En lo que respecta al resto del modelo, el enfoque es similar a los modelos anteriores en los que el ánodo se considera como reactores continuos de tanque agitado para el balance de masa, la cual, a su vez, está relacionada con el gradiente de concentración por la ley de Fick, y la densidad de corriente se obtiene a partir de la tasa de oxidación del sustrato [2]. El modelado de la cámara catódica se basa en la reacción de reducción de oxígeno, se pretende entender bien la ecuación de calor descrita en este modelo para después aplicar optimización al sistema usando las herramientas matemáticas adecuadas para este modelo con ecuación de calor.

El modelo desarrollado en Sirinutsomboon et al. (2014) [16] presenta una ecuación integral para una MFC de una sola cámara sin membrana utilizando politetrafluoroetileno (PTFE) y la melaza como sustrato.

Como el PTFE es permeable al oxígeno, este puede llegar a la cámara del ánodo, lo que reduce el rendimiento de la celda. En el caso del cátodo, la segunda ley de Fick se usa para describir la difusión de oxígeno.

$$\frac{dC_{O_2,PTFE}}{dt} = D_{O_2,PTFE} \frac{d^2 C_{O_2,PTFE}}{dy^2} \quad (2.54)$$

Donde $C_{O_2,PTFE}$ es la concentración de oxígeno en la capa de la membrana PTFE ($mmol/dcm^3$), $D_{O_2,PTFE}$ es la difusión de oxígeno en PTFE ($\mu cm^2/d$), y localización en la capa PTFE (μm).

Esta ecuación también se aplica al modelado de difusión de sacarosa e iones de hidrógeno en el ánodo. Las reacciones tanto en el cátodo y el ánodo están modeladas por la ecuación de Monod combinada con la ecuación de Butler-Volmer y ecuaciones de Nernst, respectivamente, de manera similar a los modelos ya mencionados. Como en Marcus et al. [4] el modelado de la biopelícula se basa en la ecuación de Nernst-Monod para describir la velocidad de oxidación del electrodo donador, diferenciando la respiración exógena de la respiración endógena.

$$k_{bio} \frac{d^2 \eta}{dz^2} - \frac{F}{\tau v} (\gamma_{eS} r_{ex} + \gamma_{ea} r_{en}) = 0 \quad (2.55)$$

$$E_{lo} = \eta + E_k \quad (2.56)$$

Donde γ_{eS} y γ_{ea} es la equivalencia de electrones del sustrato y de la biomasa activa respectivamente ($mmole/mmolS$) y ($mmole/mgVS$), E_{lo} es el voltaje local de la biopelícula (mV), E_k tasa media del voltaje del ánodo (mV).

Se concluyó en este trabajo que si el espesor de la biopelícula aumenta, entonces aumenta la liberación de electrones. Sin embargo, la salida de corriente

del sistema no es ni simulada ni analizada [2]. Pero esto se puede hacer usando las ecuaciones de los modelos mencionados en este capítulo y, de acuerdo con Marcus et al. [4], el espesor de la biopelícula es un factor limitante para la conductividad de la biopelícula y salida de corriente.

2.2. Modelos matemáticos de las MECs

Aunque muchos modelos matemáticos de las MFCs han sido desarrollados y discutidos por los mejores autores reconocidos, solo tres autores han trabajado el modelado de las MECs ver Figura 2.2. Además los modelos desarrollados para las MECs solo toman la cámara anódica como factor limitante [18].

El primer autor que desarrollo un modelo para MEC fue Pinto et al (2012)[9],

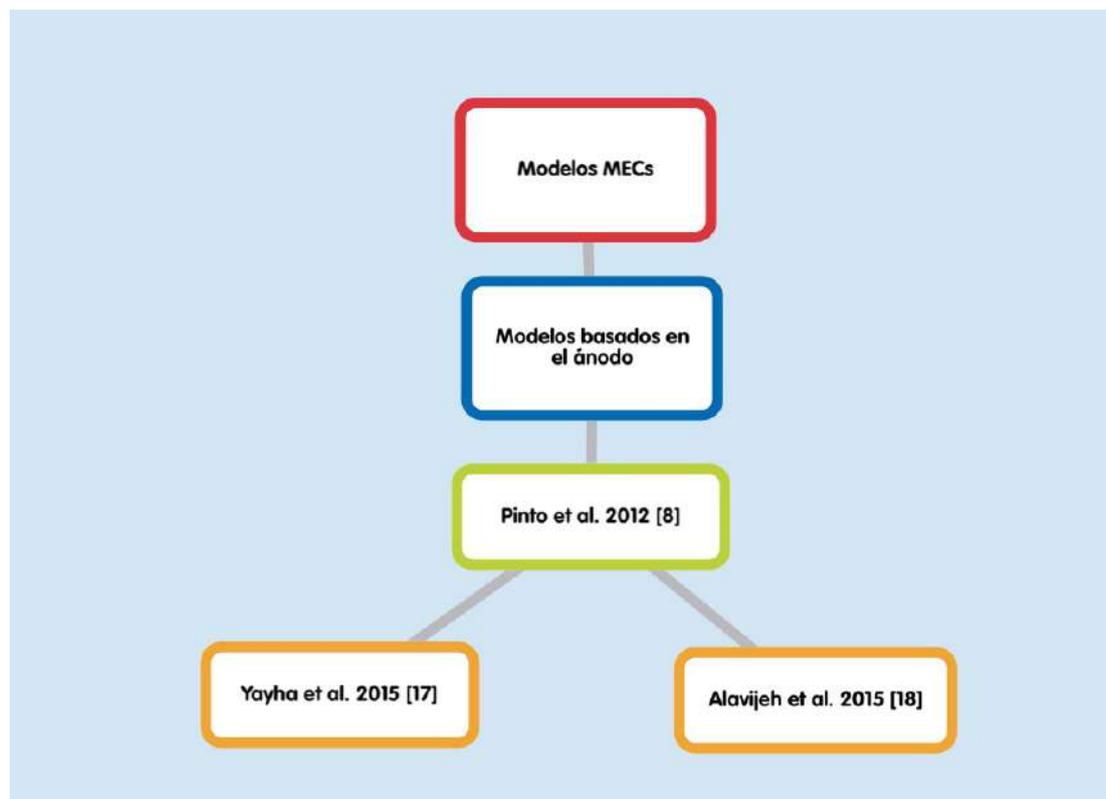


Figura 2.2: Autores de los modelos en la literatura MECs

la ventaja de este modelo es que es usado para modelar también MFCs así que es similar al modelo presentado anteriormente en la sección de MFCs. El

modelo considera la especie oxidada y reducida de las bacterias electroactivas. El flujo de salida del ánodo está parcialmente recirculado a la entrada de la cámara de ánodo, lo que mejora la agitación. El modelo toma en cuenta la metanogénesis y sus efectos adversos sobre el rendimiento de las MECs. El modelo esta compuesto por:

- a) El balance de masa para el sustrato, considerando la competencia electrogénica y metanogénica y la tasa de retención de la biopelícula.

$$\frac{dS}{dt} = -q_e X_e - q_m X_m + \frac{F_{in}}{V_{an}}(S_0 - S) \quad (2.57)$$

Donde

$$q_e = \frac{q_{max,e} S M_{ox}}{(K_{S,e} + S)(K_M + M_{ox})}, \quad q_m = \frac{q_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \quad (2.58)$$

- b) El balance de masa intracelular de las bacterias oxidadas y reducidas que se encargan del transporte de los electrones.

$$M_{total} = M_{ox} + M_{red}, \quad x_e \frac{dM_{ox}}{dt} = \frac{\gamma I_{MEC}}{V_{an} m F} - Y_M q_e x_e \quad (2.59)$$

- c) La dinámica de las bacterias descrita por las ecuaciones de Monod.

$$\frac{dx_e}{dt} = \mu_e x_e - \alpha x_e \quad (2.60)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = \mu_m x_m - \alpha x_m \quad (2.61)$$

Donde

$$\mu_e = \frac{\mu_{max,e} S M_{ox}}{(K_{S,e} + S)(K_M + M_{ox})}, \quad \mu_m = \frac{\mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \quad (2.62)$$

Donde α se expresa como

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\mu_e x_e + \mu_m x_m}{x_e + x_m} & \text{si } x_e + x_m \geq X_{max,1} \\ 0 & \text{, en otro caso.} \end{cases} \quad (2.63)$$

- d) Basados en la ley de Ohm, la ecuación y la pérdida de tensión equilibrio de Nernst se sacó la ecuación de voltaje aplicado en la celda (E_{apl}).

$$E_{apl} = -E_{cef} + \frac{RT}{mF} \left(\frac{M_{total}}{M_{red}} \right) + I_{MEC} R_{int} \quad (2.64)$$

Donde F_{in} es el flujo entrante (L/d), x_e y x_m son las concentraciones de los microorganismos electrogénicos y metanogénicos, respectivamente [$mg - xL^{-1}$], q_e , y q_m son las tasas de consumismo de acetato para los microorganismos electrogénicos y metanogénicos respectivamente [$mg - Smg - x^{-1}d^{-1}$], μ_e y μ_m son las tasas de crecimiento de los microorganismos electrogénicos y metanogénicos, respectivamente [d^{-1}], M_{Total} es la fracción de mediador total por microorganismo electrogénico [$mg - Mmg - x^{-1}$], Y_M es la producción de mediador [$mg - Mmg - A^{-1}$], γ es la masa molar del mediador [$mg - Mmol_{med}^{-1}$], $K_{d,e}$ y $K_{d,m}$ son la tasa de mortalidad de las bacterias electrogénicas y metanogénicas respectivamente ($1/d$), y E_{cef} es la fuerza contraelectromotriz (mV).

Pinto et al. desarrolló una ecuación para la producción de hidrógeno que solo era exclusiva para MECs.

$$Q_{H_2} = I_{MEC} \left(\frac{Y_{H_2} RT}{m_{H_2} P} \right) \quad (2.65)$$

Donde Y_{H_2} es la eficiencia del cátodo, I_{MEC} es la corriente de la MEC (mA), m_{H_2} es el número de electrones transferidos por mol de hidrógeno.

La función de producción de una MEC definida como la diferencia de H_2 y la energía producida por el voltaje aplicado:

$$P = (\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Q_{H_2}) - P_{applied} \quad (2.66)$$

Donde ΔH_{H_2} es la entalpía de combustión del hidrógeno [$Jmg - H_2^{-1}$], ρ_{H_2} es la densidad de H_2 [$mg - H_2 mL - H_2^{-1}$] y $P_{applied}$ es la energía producida por el voltaje aplicado (W).

Usando las ecuaciones 2.66 y 2.65 la producción de una MEC puede ser simplificada como

$$P = \left(\frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_{H_2} RT}{mFP} \right) I - E_{applied} I - \frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h} \quad (2.67)$$

$$= I(\xi - E_{applied}) - \frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h} \quad (2.68)$$

Donde $\xi = \left(\frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_{H_2} RT}{mFP} \right)$.

Tres años despues Yayha et al.(2015) [17] modificaron el modelo de Pinto et al. para un reactor con flujo continuo modificando las ecuaciones 2.57, 2.60, 2.61, 2.63 y agregaron una ecuación más al modelo, la cual describe el comportamiento de las bacterias hidrogénicas en el cátodo.

La dinámica de la concentración del sustrato está descrita como

$$\frac{dS}{dt} = -q_e X_e - q_m X_m \quad (2.69)$$

La dinámica de las bacterias está descrita por las ecuaciones de Monod:

$$\frac{dx_e}{dt} = \mu_e x_e - K_{d,e} x_e - \alpha_1 x_e \quad (2.70)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = \mu_m x_m - K_{d,m} x_m - \alpha_1 x_m \quad (2.71)$$

$$\frac{dx_h}{dt} = \mu_{max,h} \frac{Q_{H_2}}{K_h + Q_{H_2}} x_h - K_{d,h} x_h - \alpha_2 x_h \quad (2.72)$$

Usando el modelo híbrido de la constante de retención de la biopelícula [10] α_1 , α_2 son definidos como:

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\mu_e x_e - K_{d,e} x_e + \mu_m x_m - K_{d,m} x_m}{x_e + x_m} & \text{si } x_e + x_m \geq X_{max,1} \\ 0 & \text{, en otro caso.} \end{cases} \quad (2.73)$$

$$\alpha_2 = \begin{cases} \mu_h - K_{d,h} & \text{si } x_h \geq x_{max,2} \\ 0 & \text{, en otro caso.} \end{cases} \quad (2.74)$$

Donde x_h es la concentración de los microorganismos hidrogénicas [$mg - xL^{-1}$], μ_h es la tasa de crecimiento de los microorganismos hidrogénicos [d^{-1}], $K_{d,h}$ es la tasa de decremento de los microorganismos hidrogénicos [d^{-1}].

El modelo de Yayha et al. es exclusivo para MECs a diferencia del de Pinto et al.

El tercer autor que ha trabajado con MECs es Alavijeh et al. 2015 [18]. Este modelo tiene la base de Pinto et al. y agregó ecuaciones diferenciales para describir la dinámica de diferentes componentes que no han sido mencionados con anterioridad como lo es la producción de sustrato a través de aguas residuales. Las ecuaciones del modelo y la dinámica que describe se presentan a continuación:

- a) Basados en el modelo de Bernal la tasa de conversión de sustrato orgánico a sustrato y el consumo de sustrato por bacterias electrogénicas en el líquido de la celda esta dado por:

$$q_{ww} = q_{ww,max} C_f \left(\frac{S_{ww}}{S_{ww} + K_{ww}} \right) \quad (2.75)$$

$$q_{AC,AM,bulk} = q_{AC,AM,max} C_{AM} \left(\frac{S_{AC,bulk}}{S_{AC,bulk} + K_{S,e}} \right) \quad (2.76)$$

donde q_{ww} y $q_{AC,AM,bulk}$ son las tasas de consumo de aguas residuales por bacterias fermentativas y sustrato por bacterias electrogénicas en el líquido de la celda respectivamente (g/m^3d), $q_{ww,max}$ y $q_{AC,AM,max}$ son las tasas de consumo máximas de aguas residuales por bacterias fermentativas y sustrato por bacterias electrogénicas en el líquido de la celda respectivamente (g/m^3d), C_f y C_{AM} son las concentraciones de bacterias fermentativas y electrogénicas en el líquido de la celda respectivamente (g/m^3), K_{ww} es la constante de saturación media de Monod para aguas residuales, S_{ww} y $S_{AC,bulk}$ son las concentraciones para aguas residuales y sustrato en el líquido de la celda respectivamente (g/m^3)

- b) En este artículo se supone que existe una competencia entre las bacterias metanogénicas y electrogénicas en la biopelícula por tanto usamos la ecuación de Nernst-Monod para describir el consumo de sustrato para estos dos tipos de bacterias.

$$q_{AC,e} = q_{AC,e,max} \phi_{e,a} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta\right)} \right) \quad (2.77)$$

$$q_{AC,m} = q_{AC,m,max} \phi_{m,a} \left(\frac{S}{S + K_{S,m}} \right) \quad (2.78)$$

donde $q_{AC,e}$ y $q_{AC,m}$ son el consumo sustrato para bacterias electrogénicas y metanogénicas en la biopelícula respectivamente (g/d), $\phi_{e,a}$ y $\phi_{m,a}$ son el volumen de fracción activo para microorganismos electrogénicos y metanogénicos respectivamente. η es el potencial eléctrico local a la biopelícula relativo a E_{KA} (V) (E_{KA} : tasa media del potencial máximo), $q_{AC,e,max}$ es la tasa de consumo de sustrato máxima para bacterias electrogénicas (g/d).

- c) Luego el modelo toma en cuenta la inactividad de los microorganismos esto es posible usando la ecuación de la cinética de primer orden basada en el volumen de fracción activo de sus concentraciones.

$$r_{ina,j} = b_{ina,j} \phi_{a,i} \quad (2.79)$$

$$r_{ina,bulk,m} = b_{ina,m} C_{AM} \quad (2.80)$$

$$r_{ina,f} = b_{ina,f}C_f \quad (2.81)$$

donde $r_{ina,j}$ representa la tasa de inactivación de bacterias j en la biopelícula ($1/d$), $r_{ina,bulk,m}$ y $r_{ina,f}$ son la inactivación de bacterias metanogénicas y fermentativas en el líquido de la celda respectivamente (g/m^3d) y $b_{ina,j}$ es la tasa de inactivación constante ($1/d$).

- d) El sustrato en el líquido de la celda producido por la digestión anaerobia se distribuye gradualmente en los poros de la biopelícula. Después los electrones generados por la digestión de los microorganismos electrogénicos y el metano producido por las bacterias metanogénicas al consumir sustrato. La transferencia de masa de la difusión de sustrato y metano a través de la biopelícula es descrito por:

$$D_{AC,f} \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} - X_{e,a}q_{AC,e} - X_{m,a}q_{AC,m} = 0 \quad (2.82)$$

$$D_{CH_4,f} \frac{\partial^2 S_{CH_4}}{\partial z^2} + Y_{CH_4}X_{AM,a}q_{AC,m} = 0 \quad (2.83)$$

donde $D_{AC,f}$ y $D_{CH_4,f}$ son los coeficientes de difusión de sustrato y metano en la biopelícula respectivamente (m^2/d), $X_{j,a}$ es la densidad de biomasa de los microorganismos j (g/m^3), S_{CH_4} es la concentración de metano en la biopelícula (g/m^3), Y_{CH_4} es el coeficiente de producción de metano por el consumo de sustrato y z es la coordenada de longitud espacial de la superficie del ánodo (m).

- e) Adicionalmente la formación de la biopelícula en la superficie del ánodo es un proceso dinámico. El grosor de la biopelícula progresa por la velocidad advectiva. Se puede caracterizar el balance de la biomasa para las bacterias electrogénicas y metanogénicas por:

$$\frac{\partial \phi_{e,a}}{\partial t} + \frac{\partial v \phi_{e,a}}{\partial z} = Y_e q_{AC,e} - r_{res} - r_{ina,e} = \mu_{e,a} \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial \phi_{m,a}}{\partial t} + \frac{\partial v \phi_{m,a}}{\partial z} = Y_m q_{AC,m} - r_{ina,m} = \mu_{m,a} \quad (2.85)$$

donde $\mu_{j,a}$, v y Y_j son la tasa de crecimiento neta de la especie de bacterias activa j ($1/d$), la velocidad advectiva (m/d) y el coeficiente de

producción de los microorganismos j por consumo de sustrato, respectivamente.

El balance de masa para los microorganismos activos puede obtenerse de manera similar

$$\frac{\partial \phi_{j,i}}{\partial t} + \frac{\partial v \phi_{j,i}}{\partial z} = \frac{X_{j,a}}{X_{j,i}} r_{ina,j} = \mu_{j,i} \quad (2.86)$$

donde $\phi_{j,i}$, $X_{j,i}$ y $\mu_{j,i}$ son el volumen de fracción de microorganismos inactivos j , la densidad de biomasa inactiva de los microorganismos j (g/m^3) y la tasa de crecimiento neta de la especie de bacterias j ($1/d$). La ecuación diferencial de la velocidad advectiva puede ser obtenida del balance total de la masa:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \sum_j (\mu_{j,a} + \mu_{j,i}) \quad (2.87)$$

La variación dinámica del grosor de la biopelícula resulta del crecimiento microbiano. el crecimiento microbiano esta relacionado con la velocidad advectiva. La dependencia del tiempo en el grosor de la biopelícula puede expresarse en la ecuación diferencial

$$\frac{\partial L_f}{\partial t} = v(t, L_f) - b_{det} L_f \quad (2.88)$$

donde $v(t, L_f)$ y b_{det} muestran la velocidad advectiva en la interface de la biopelícula (m) y la constante determinista ($1/d$), respectivamente.

- f) Se consideró que el líquido en la celda es mixto y que existe fermentación en la celda, por eso tenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales parciales:

$$\frac{\partial S_{ww}}{\partial t} = -q_{ww} \quad (2.89)$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = Y_f q_{ww} - r_{ina,f} \quad (2.90)$$

$$V_{a,b} \left(\frac{\partial S_{AC,bulk}}{\partial t} \right) = Y_{AC} q_{ww} V_{a,b} - q_{AC,m,bulk} V_{a,b} - A_{anod} J_{s,AC} \quad (2.91)$$

$$\frac{\partial C_{AM}}{\partial t} = Y_{AM}q_{AC,m,bulk} - r_{ina,bulk,m} \quad (2.92)$$

$$V_{a,b} \left(\frac{\partial S_{CH_4,bulk}}{\partial t} \right) = Y_{CH_4}q_{AC,m,bulk}V_{a,b} - A_{anod}J_{s,CH_4} \quad (2.93)$$

donde t , $V_{a,b}$, A_{anod} representa el tiempo (d), el volumen del compartimiento del ánodo (m^3), el área de la superficie del ánodo (m^2) y el flujo de masa a través de la biopelícula al líquido de la celda del sustrato y el gas metano (g/m^2d), respectivamente, Y_f es el coeficiente de producción de bacterias fermentativas, Y_{AC} es el coeficiente de producción de sustrato a través del consumo de aguas residuales.

- g) Se usó como base la ley de Ohm y la transferencia de electrones para calcular la densidad de corriente.

$$k_{bio} \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} - \frac{F\gamma_1}{\tau} f e^0 X_{e,a} q_{AC,e} - \frac{F\gamma_2}{\tau} X_{e,a} r_{res} = 0 \quad (2.94)$$

donde

$$r_{res} = b_{res} \phi_{e,a} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta\right)} \right) \quad (2.95)$$

donde r_{res} es tasa específica de la respiración endógena ($1/d$), b_{res} es el coeficiente de decadencia para la biomasa activa ($1/d$), k_{bio} es la conductividad de la biopelícula, γ_1 y γ_2 es la equivalencia de electrones de DE y la equivalencia de electrones de la biomasa respectivamente ($mmole/mmoleD$), τ es el factor de conversión de tiempo ($86400s/d$), $f e^0$ Fracción de electrones de DE usados para la generación de energía para soportar la síntesis.

También implementa una ecuación de producción de hidrogeno y metano usando DQO:

$$Q_{H_2} = Q_{pH_2} - Q_{DQO}, \quad (2.96)$$

donde Q_{pH_2} es hidrógeno producido en la generación de corriente y Q_{DQO} es la tasa hidrogeno producida.

$$Q_{CH_4} = Y_{CH_4/H_2} Q_{DQO}. \quad (2.97)$$

Donde Y_{CH_4/H_2} es la producción de metano para el hidrógeno.

Los valores de frontera para las ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden se pueden encontrar en [18]. Este modelo tuvo el objetivo de ser no solo para MECs, si no tambien para MFCs.

En este capítulo se muestran los modelos matemáticos principales de las celdas y qué componente de la celda representa cada ecuación, esto indica qué es lo que no se ha trabajado y qué se puede desarrollar matemáticamente hablando usando las ecuaciones de los modelos, ya sea sacando los puntos de equilibrio, acotando las soluciones, optimizando la corriente u otra función objetivo, etc. En el siguiente capítulo se hace un análisis formal a un modelo exclusivo de MEC basados en el modelo de [9] y [17].

Capítulo 3

Optimización de la potencia eléctrica en una MEC en un reactor de flujo continuo

En este capítulo trabajaremos con una variante del modelo propuesto por [9] y [17], usando las ecuaciones 2.69 para el sustrato; 2.70, 2.71 y 2.72 para la población de microorganismos de la celda con 2.73 y 2.74; 2.59 para el mediador; 2.65 para la producción de hidrógeno.

Por tanto nuestro sistema de ecuaciones diferenciales esta compuesto por las ecuaciones 2.69, 2.70, 2.71, 2.72 y 2.59. A lo largo de este capítulo se haran distintos análisis al modelo (sensibilidad, matemático, numérico y teoría de control) para poder obtener una potencia eléctrica óptima.

3.1. Análisis del modelo

En esta sección se hace el análisis matemático y un análisis de sensibilidad al modelo que describe el funcionamiento de las MECs lo primero que hacemos es acotar las soluciones bajo ciertas hipótesis, luego analizamos los puntos de equilibrio de las ecuaciones que describen el crecimiento de la biopelícula para observar como compiten entre ellas por el sustrato y posteriormente optimizar la potencia eléctrica producida por la MEC y dar una expresión analítica para la corriente.

3.1.1. Acotamiento

En esta subsección provamos que bajo ciertas hipótesis nuestro espacio de soluciones esta acotado, esto es útil para darnos una idea de como se comportan las soluciones conforme pasa el tiempo.

Primero definimos el conjunto $X = (S, x_e, x_m, M_{ox})^T \in \mathbb{R}^4$ con valor inicial $X(0) = (S(0), x_e(0), x_m(0), M_{ox}(0))$, Luego podemos escribir nuestro sistema de ecuaciones diferenciales como el vector.

$$F(X) = (F_1(X), F_2(X), F_3(X), F_4(X))^T = \left(\frac{dS}{dt}, \frac{dx_e}{dt}, \frac{dx_m}{dt}, \frac{dM_{ox}}{dt} \right)^T$$

donde $F(X) : C_+^4 \rightarrow \mathbb{R}^4$ y $F \in C^\infty(\mathbb{R}^4)$, se revisa que en $F(X)$ siempre que escojamos $X(0) \in \mathbb{R}_+^4$ tal que $X_i = 0$ entonces $F_i(X)|_{X_i=0} \geq 0$ Por lo tanto cualquier solución con valor inicial $X(0) \in \mathbb{R}_+^4$, decimos $X(t) = X(t, X(0))$, es tal $X(t) \in \mathbb{R}_+^4$ para toda $t > 0$, en otras palabras nuestro sistema es invariante positivo [21].

Teorema 1 Sean los valores iniciales de 2.69, 2.70, 2.71, 2.59 pertenecientes a \mathbb{R}_+^4 y dada $a_0 \in \mathbb{R}$ tal que, $a_0 \leq x_e$ entonces, todas las soluciones del sistema son acotadas por la función

$$W_0 e^{Zt} + \left(\frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0} \right) \frac{(e^{Zt} - 1)}{Z}$$

Donde $W_0 = S(0) + x_e(0) + x_m(0) + M_{ox}(0)$ y $Z = \max\{\mu_{max,e}, \mu_{max,m}, 1\}$.

Demostración, Sea $W = S + x_e + x_m + M_{ox}$ Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \frac{dS}{dt} + \frac{dx_e}{dt} + \frac{dx_m}{dt} + \frac{dM_{ox}}{dt} \\ &= -q_e x_e - q_m x_m + \mu_e x_e - K_{d,e} x_e - \alpha_1 x_e \\ &\quad + \mu_m x_m - K_{d,m} x_m - \alpha_1 x_m - Y_M q_e + \frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r x_e} \\ &< S + \mu_{max,e} x_e + \mu_{max,m} x_m + M_{ox} + \frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0} \end{aligned}$$

Sea $Z = \max\{\mu_{max,e}, \mu_{max,m}, 1\}$ entonces,

$$0 < \frac{dW}{dt} - ZW \leq \frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0}$$

y por tanto

$$W \leq W_0 e^{Zt} + \left(\frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0} \right) \frac{(e^{Zt} - 1)}{Z}$$

Lo que termina la demostración.

Usando hipótesis mas fuertes se obtiene que todas las soluciones del sistema son uniformemente acotadas.

Proposición 1 Sean los valores iniciales de 2.69, 2.70, 2.71, 2.59 pertenecientes a \mathbb{R}_+^4 y $x_e + x_m = X_{max}$, si $(-q_{max,e} + \mu_{max,e}), (-q_{max,m} + \mu_{max,m}) < 0$ y si existen $a_0, \epsilon_0, \epsilon_1 \in \mathbb{R}$ tales que, $a_0 \leq x_e$,

$$\epsilon_0 \leq \frac{q_{max,e} S}{(S + K_{s,e})(K_m + M_{ox})} \quad \text{and} \quad \epsilon_1 \leq \frac{\alpha_1}{S} (x_e + x_m)$$

Entonces todas las soluciones del sistema son uniformemente acotadas.

Demostración Sea $W = S + x_e + x_m + M_{ox}$ por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \frac{dS}{dt} + \frac{dx_e}{dt} + \frac{dx_m}{dt} + \frac{dM_{ox}}{dt} \\ &= -q_e x_e - q_m x_m + \mu_e x_e - K_{d,e} x_e - \alpha_1 x_e \\ &\quad + \mu_m x_m - K_{d,m} x_m - \alpha_1 x_m - Y_M q_e + \frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r x_e} \end{aligned}$$

como $(-q_{max,e} + \mu_{max,e}), (-q_{max,m} + \mu_{max,m}) < 0, a_0 \leq x_e$,

$$\epsilon_0 \leq \frac{q_{max,e} S}{(S + K_{s,e})(K_m + M_{ox})} \quad \text{and} \quad \epsilon_1 \leq \frac{\alpha_1}{S} (x_e + x_m)$$

se sigue

$$W < -\epsilon_1 S - K_{d,e} x_e - K_{d,m} x_m - \epsilon_0 M_{ox} + \frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0}$$

Sea $u = \min\{K_{d,e}, K_{d,m}, \epsilon_0, \epsilon_1\}$ así

$$0 < \frac{dW}{dt} + uW \leq \frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0}$$

por lo tanto

$$W \leq W_0 e^{-ut} + \left(\frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0} \right) \frac{(1 - e^{-ut})}{u}$$

Entonces cuando $t \rightarrow \infty$

$$0 < W \leq \left(\frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0} \right) \frac{1}{u}$$

De aquí que todas las soluciones del sistema con valores iniciales en \mathbb{R}_+^4 están acotadas por la región

$$\{(S, x_e, x_m, M_{ox}) \in \mathbb{R}_+^4 : W = \left(\frac{\gamma I_{MEC}}{m F V_r a_0} \right) \frac{1}{u} + \xi \text{ Para } \xi > 0\}$$

Lo que termina la demostración.

3.1.2. Análisis de sensibilidad

En esta subsección aplicamos un análisis de sensibilidad de nuestro modelo, un análisis de sensibilidad a un modelo siempre es importante ya que nos dice que tan sensible es nuestro modelo con respecto a un parámetro, en otras palabras nos indica cuánto cambia una solución del sistema de ecuaciones si nosotros cambiamos el valor de un parámetro.

Tomaremos como parámetros de salida las ecuaciones 2.65

$$y(t) = g(t, x, u, \theta) = Q_{H_2} \quad (3.1)$$

Donde t es el tiempo, x son las variables de estado (S, x_e, x_m, M_{ox}) , ini los parámetros iniciales del experimento, y los parámetros de salida, y θ los parámetros estimados. Los parámetros de estimados que trabajamos en este documento son $q_{max,e}$, $q_{max,m}$, Y_M , Y_{H_2} .

Procederemos a analizar la sensibilidad local del sistema, para hacer eso usamos la ecuación

$$S_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \quad (3.2)$$

Esta ecuación representa la sensibilidad de la salida i del modelo respecto al parámetro j en relación a un experimento dado en función de tiempo. Usando la ecuación 3.2 se crea la matriz de sensibilidades

$$S_e = \begin{pmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \cdots & S_{1,N} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & \cdots & S_{2,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{M,1} & S_{M,2} & \cdots & S_{M,N} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Por lo tanto nuestra matriz de sensibilidades para los parametros de salida y estimados mencionados es:

$$Se = \left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & I_{MEC} \left(\frac{RT}{m_{H_2}FP} \right) \end{array} \right) \quad (3.4)$$

La norma de cada columna j de la matriz de sensibilidades Se da una idea de la importancia del parámetro estimado θ_j en el valor de los parametros de salida. Para ver que tan sensible son los parametros de salida se usó la metodología descrita en [20] entonces sacamos los valores propios de la matriz cuadrada $A = (Se)^T Se$ y por tanto A toma el valor

$$A = I_{MEC}^2 \left(\frac{RT}{m_{H_2}FP} \right)^2$$

Usando el criterio D y E descrito en [20] tenemos que la sensibilidad esta relacionada con el determinante de A y el mínimo del conjunto de los valores propios entonces como el $det(A) = I_{MEC}^2 \left(\frac{RT}{m_{H_2}FP} \right)^2$ entonces el criterio de D nos dice que los parametros de salida no son sensibles localmente a un cambio en sus parametros mientras que la corriente de la MEC se mantenga estable y el mínimo de los valores propios sigue siendo $\lambda = I_{MEC}^2 \left(\frac{RT}{m_{H_2}FP} \right)^2$ por tanto se llega a la misma conclusión con el criterio E.

Luego Recio Garrido et. al.[19] nos mensiona las ecuaciones diferenciales para determinar la dinámica de las sensibilidades de los parametros de salida y nuestras soluciones del sistema, las ecuaciones diferenciales son

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial x}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial f}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial f}{\partial \theta}. \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = \frac{\partial g}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial g}{\partial \theta}. \quad (3.6)$$

Usando estas dos últimas ecuaciones se sacó la dinámica de la sensibilidad de cada parametro estimado en la función de salida y solución que influye para posteriormente simularla. Las ecuaciones diferenciales y sus respectivas respuestas simuladas fueron

$$\frac{\partial Q_{H_2}}{\partial Y_{H_2}} = I_{MEC} \left(\frac{RT}{mFP} \right).$$

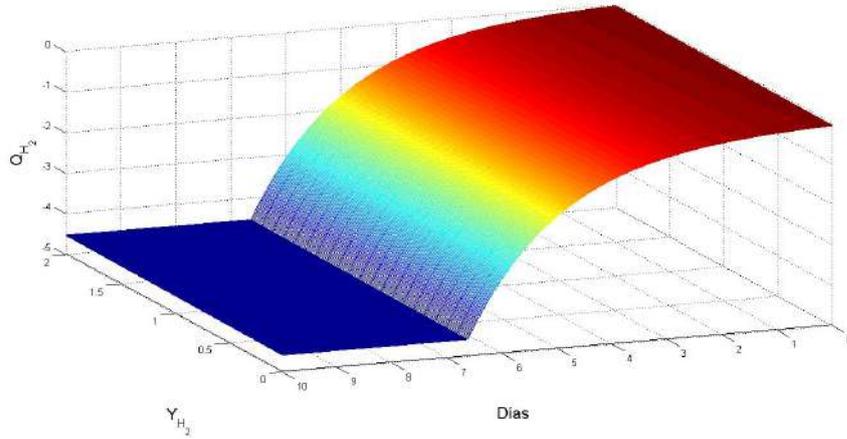


Figura 3.1: Dinámica de Q_{H_2} con respecto a Y_{H_2} y el tiempo d

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial S}{\partial q_{max,e}} \right) = - \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{M_{ox}}{K_M + M_{ox}} \right) x_e \quad \text{con} \quad y_1 = \frac{\partial S}{\partial q_{max,e}}.$$

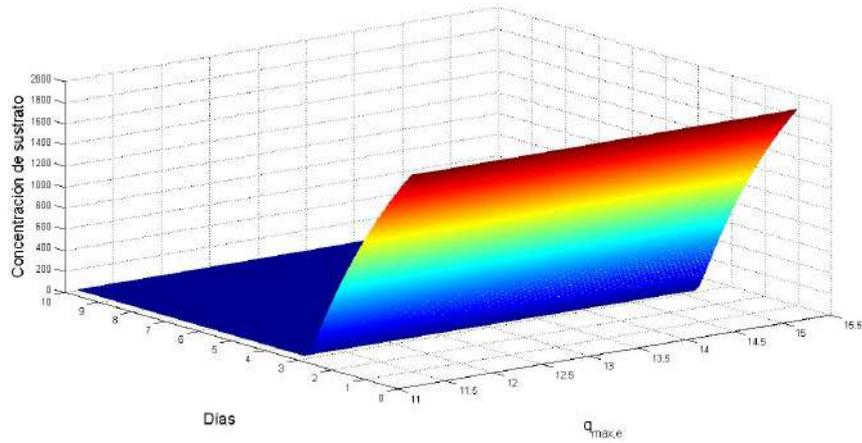


Figura 3.2: Dinámica de S con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d

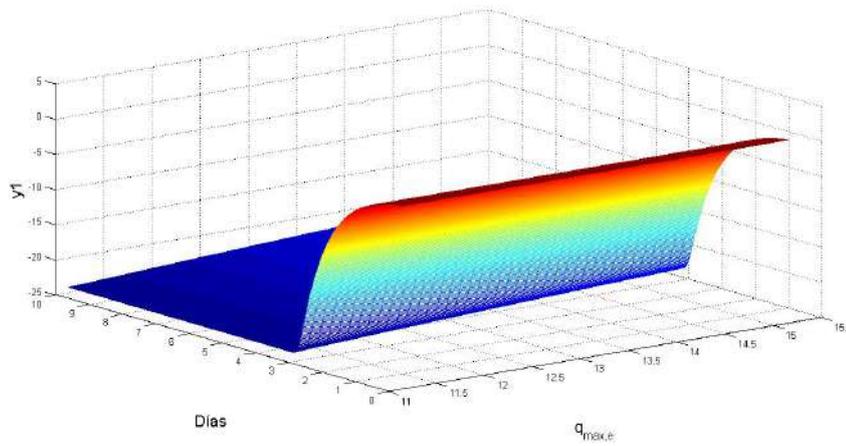


Figura 3.3: Gráfica para la ecuación diferencial y_1

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial M_{ox}}{\partial q_{max,e}} \right) = -Y_M \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{M_{ox}}{K_M + M_{ox}} \right) \quad \text{con} \quad y_2 = \frac{\partial M_{ox}}{\partial q_{max,e}}.$$

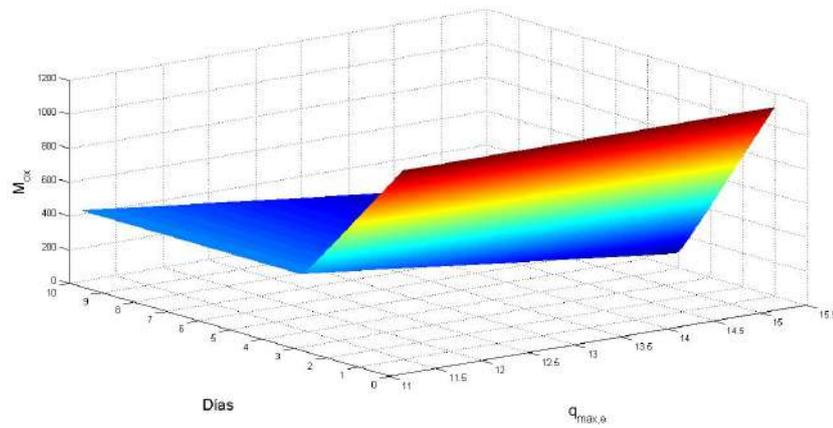


Figura 3.4: Dinámica de M_{ox} con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d

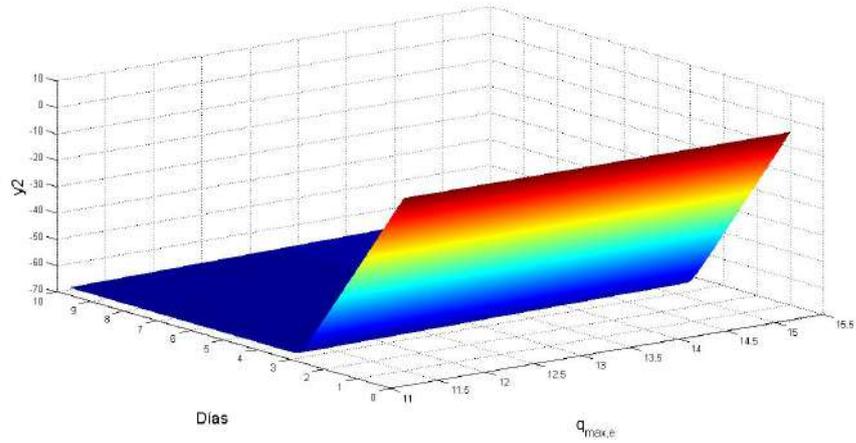


Figura 3.5: Gráfica para la ecuación diferencial y_2

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial S}{\partial q_{max,m}} \right) = - \left(\frac{S}{K_S + S} \right) x_m \quad \text{con} \quad y_3 = \frac{\partial S}{\partial q_{max,m}}.$$

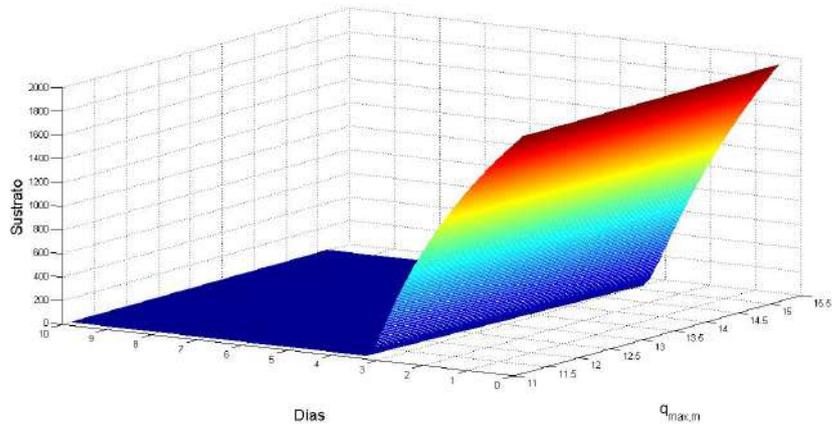


Figura 3.6: Dinámica de S con respecto a $q_{max,m}$ y el tiempo d

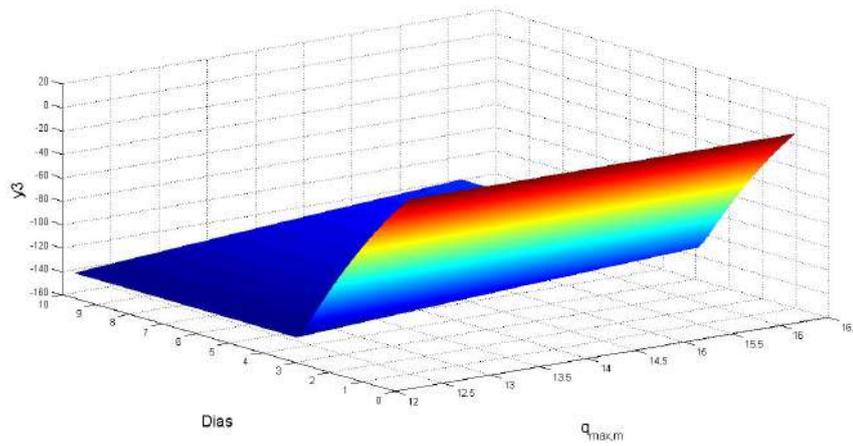


Figura 3.7: Gráfica para la ecuación diferencial y_3

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial M_{ox}}{\partial Y_M} \right) = -q_e \quad \text{con} \quad y_4 = \frac{\partial M_{ox}}{\partial Y_M}.$$

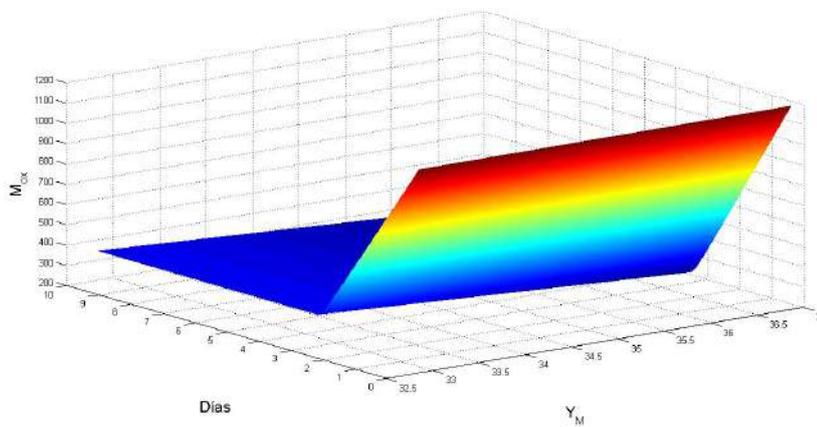


Figura 3.8: Dinámica de M_{ox} con respecto a Y_M y el tiempo d

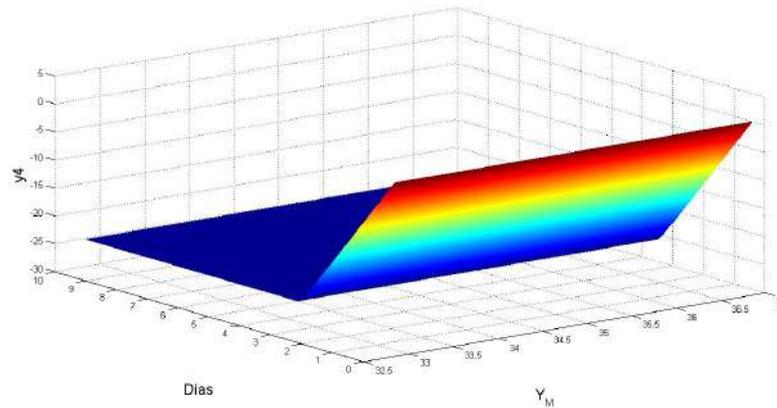


Figura 3.9: Gráfica para la ecuación diferencial y_4

Se trabajo de igual manera con la elipse de confianza la cual nos indica con que confianza los datos deberán de estar en dicha elipse dependiendo del nivel de confianza, se creo un programa que nos grafica la elipse de confianza, tomando como centro de la elipse las medias de los respectivos datos y relacionamos la matriz de covarianza con la elipse con su respectivo grado de confianza, las matrices de covarianza y centros se suponen con distribución normal las simulaciones se muestran acontinuación.

Para los parametros $q_{max,e}$ y $q_{max,m}$

$$covar = \begin{pmatrix} 0.8204 & 0.3076 \\ 0.3076 & 1.8520 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 13.14 \\ 14.12 \end{pmatrix}$$

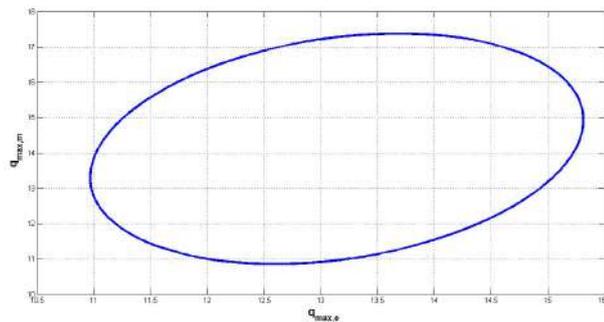


Figura 3.10: Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y $q_{max,m}$

Para los parámetros Y_M y Y_{H_2}

$$\text{covar} = \begin{pmatrix} 8.2520 & -0.0788 \\ -0.0788 & 0.0215 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 34.85 \\ 0.9 \end{pmatrix}$$

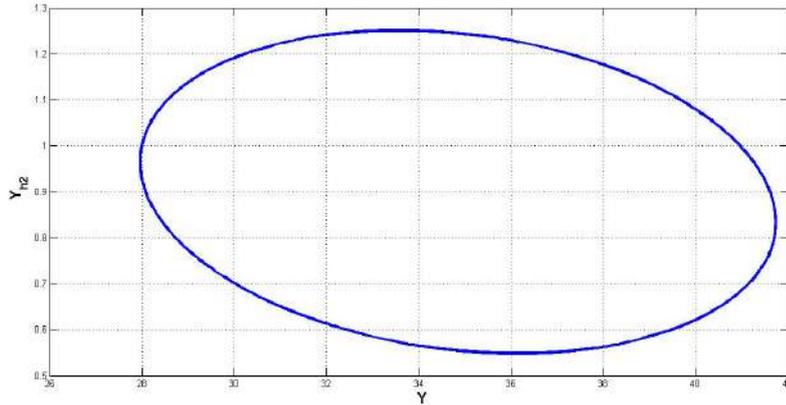


Figura 3.11: Elipse para los parámetros Y_M y Y_{H_2}

Para los parámetros $q_{max,e}$ y Y_M

$$\text{covar} = \begin{pmatrix} 0.8204 & 0.8350 \\ 0.8350 & 8.2520 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 13.14 \\ 34.85 \end{pmatrix}$$

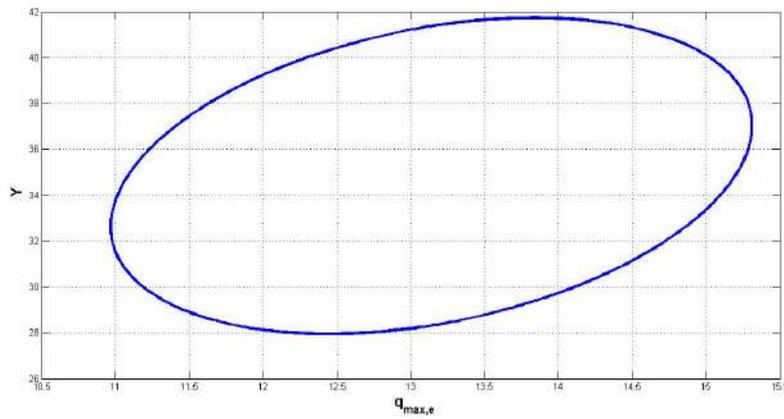


Figura 3.12: Elipse para los parámetros $q_{max,e}$ y Y_M

Para los parametros $q_{max,m}$ y Y_M

$$covar = \begin{pmatrix} 1.8520 & 1.5844 \\ 1.5844 & 8.2520 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 14.12 \\ 34.85 \end{pmatrix}$$

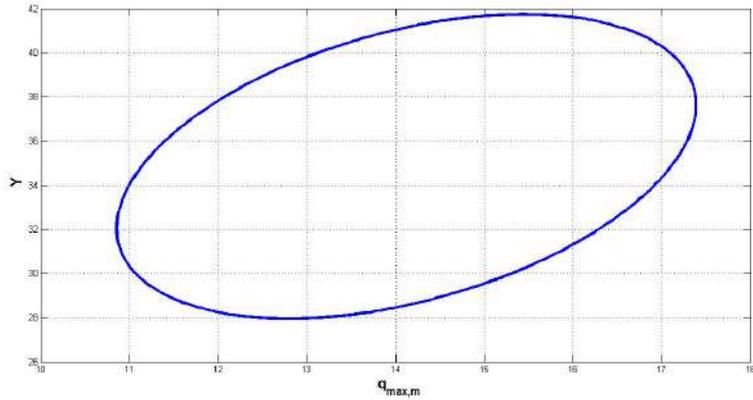


Figura 3.13: Elipse para los parametros $q_{max,m}$ y Y_M

Para los parametros $q_{max,e}$ y Y_{H_2}

$$covar = \begin{pmatrix} 0.8204 & -0.0060 \\ -0.0060 & 0.0215 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 13.14 \\ 0.9 \end{pmatrix}$$

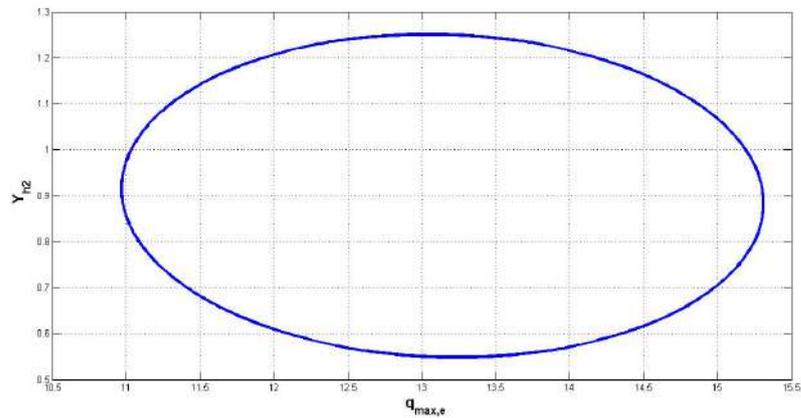


Figura 3.14: Elipse para los parametros $q_{max,e}$ y Y_{H_2}

Para los parametros $q_{max,m}$ y Y_{H_2}

$$covar = \begin{pmatrix} 1.8520 & 0.0543 \\ 0.0543 & 0.0215 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 14.12 \\ 0.9 \end{pmatrix}$$

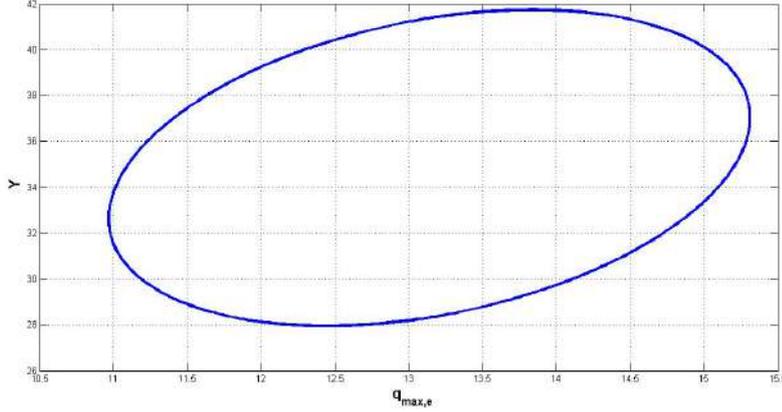


Figura 3.15: Elipse para los parametros $q_{max,m}$ y Y_{H_2}

3.1.3. Coexistencia de las especies microorganicas

La coexistencia de las poblaciones de microorganismos electrogénicos y metanogénicos en la biopelícula y sus puntos de equilibrio serán analizados en esta subsección.

Lema 1 Sea $K_{d,e} = K_{d,m} = 0$ y $\mu_m > 0$. Entonces no existe puntos de equilibrio estable $(x_e + x_m) \neq X_{max,1}$.

Demostración. Primero notemos que, la dinámica del mediador oxidado M_{ox} , es considerado mas rápida que el crecimiento dinámico de las poblaciones x_m y x_e . Debajo esta supocisión, la linealización de la ecuación 2.59 es $q_e x_e = \frac{I_{MEC}\gamma}{V_{rmFY_M}}$, y $\mu_e x_e = \frac{I_{MEC}\gamma}{V_{rmFY_M}} \frac{\mu_{max,e}}{q_{max,e}}$. Por lo tanto, para una constante I_{MEC} , $\mu_e x_e$ es constante y puede ser reemplazado por otra constante β .

También, notemos que μ_m es distinto de cero, así que la ecuación 2.70 puede ser escrita como $\frac{dx_e}{dt} = \beta - \alpha_1 x_e$, mientras que la ecuación 2.71 es la misma. Ahora α_1 puede tomar dos valores dependiendo del valor de $(x_e + x_m)$.

Consideremos el caso $\alpha_1 = 0$, En tal caso, $\frac{dx_e}{dt} = \beta$ y $\frac{dx_m}{dt} = \mu_m x_m$. La solución analítica es $x_e = x_{e(t=0)} + \beta t$, y $x_m = x_{m(t=0)} e^{\mu_m t}$. Ya que $\mu_m > 0$, la única

solución en estado estacionario 2.71 es $x_m = 0$. También, x_e puede tomar cualquier valor siempre que $x_e \leq x_{max}$. Bajo estas condiciones las ecuaciones 2.70 y 2.71 pueden ser linealizadas.

$$\begin{pmatrix} \frac{d\hat{x}_e}{dt} \\ \frac{d\hat{x}_m}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_e & 0 \\ 0 & \mu_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x}_e \\ \hat{x}_m \end{pmatrix}.$$

Como μ_m y μ_e son positivos. Este punto de equilibrio es inestable. Así, si existe otro punto de equilibrio estable, debería de corresponder a $x_e + x_m = X_{max,1}$. Lo que termina la demostración.

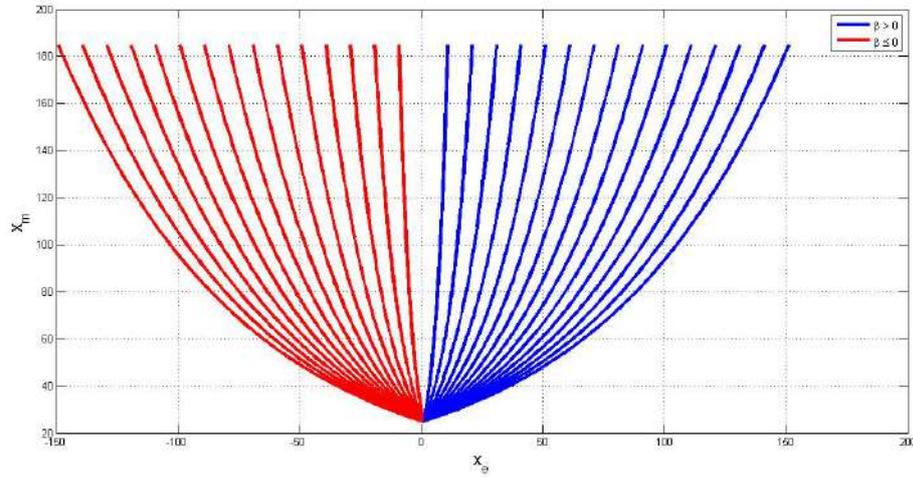


Figura 3.16: Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} = K_{d,m} = 0$ y $\alpha = 0$

Lema 2 Sea $K_{d,e} = K_{d,m} = 0$, $\mu_m > 0$ y $x_e + x_m = X_{max,1}$. Entonces

- i) Si $I_{MEC} = 0$, entonces solo existe bacterias metanogénicas.
- ii) Si $0 < I_{MEC} \leq \overline{I_{MEC}}$ entonces existe coexistencia.
- iii) Si $I_{MEC} > \overline{I_{MEC}}$ entonces solo existen bacterias electrogénicas.

Demostración. Notamos que la función α_1 es construida de tal manera que el sistema nunca deje la variedad una vez esta es cubierta totalmente.

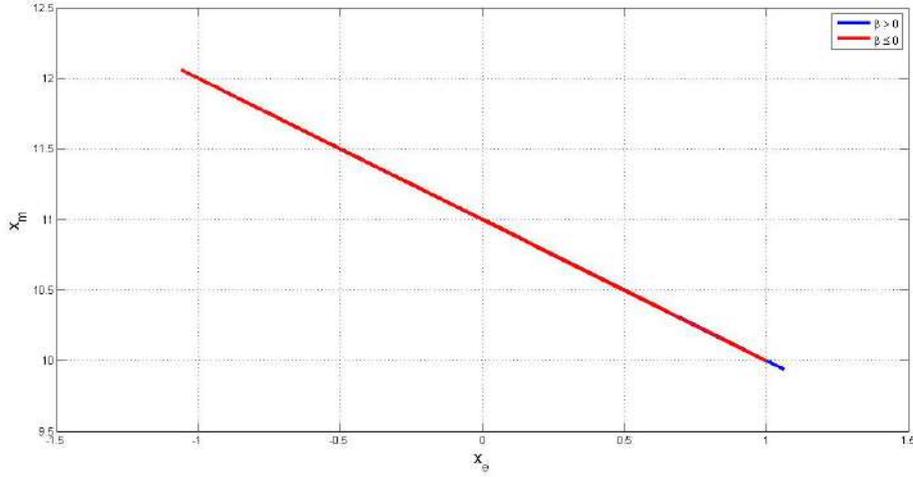


Figura 3.17: Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} = K_{d,m} = 0$ y $\alpha \neq 0$

Entonces el resto de este análisis se centra en esta variedad, sustituimos el valor de α_1 y notamos que $x_m = X_{max,1} - x_e$, La dinámica de x_e es por tanto:

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_e &= \beta - \alpha_1 x_e \\
 &= \beta - \left(\frac{\mu_e x_e + \mu_m x_m}{X_{max,1}} \right) x_e \\
 &= \beta - \left(\frac{\beta + \mu_m (X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} \right) x_e \\
 &= \beta - \frac{\beta x_e}{X_{max,1}} - \frac{\mu_m x_e (X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} \\
 &= \frac{\beta (X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} - \frac{\mu_m x_e (X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} \\
 &= \frac{1}{X_{max,1}} (\beta - \mu_m x_e) (X_{max,1} - x_e)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\frac{dx_e}{dt} = \frac{1}{X_{max,1}} (\beta - \mu_m x_e) (X_{max,1} - x_e) \quad (3.7)$$

Entonces los puntos de equilibrio son $x_e = \frac{\beta}{\mu_m}$ y $x_e = X_{max,1}$. Para analizar la estabilidad de estos puntos de equilibrio derivamos el lado derecho de la

ecuación 2.70.

$$\frac{\partial \dot{x}_e}{\partial t} = -\frac{1}{X_{max,1}}(\beta - \mu_m x_e) - \frac{(X_{max,1} - x_e)\mu_m}{X_{max,1}} \quad (3.8)$$

Considerando la estabilidad del punto $x_e = \frac{\beta}{\mu_m}$ este es estable si x_e es menor a $X_{max,1}$. También, el otro punto de equilibrio $x_e = X_{max,1}$ es estable si $\beta > X_{max,1}\mu_m$. Uno de los dos puntos de equilibrio es estable en función de β . Si $\beta < X_{max,1}\mu_m$, el $x_e = \frac{\beta}{\mu_m}$ es estable. Si $\beta > X_{max,1}\mu_m$ el punto de equilibrio estable es $x_e = X_{max,1}$.

En conclusión

- I) Si $\beta = 0$ entonces $x_e = 0$ y $x_m = X_{max,1}$ (Solo hay microorganismos metanogénicos).
- II) Si $\beta < X_{max,1}\mu_m$ entonces $x_e = \frac{\beta}{\mu_m}$ y $x_m = X_{max,1} - \frac{\beta}{\mu_m}$ (Coexistencia).
- III) Si $\beta \geq X_{max,1}\mu_m$ entonces $x_e = X_{max,1}$ y $x_m = 0$ (Solo hay microorganismos electrogénicos).

Usando la ecuación 2.59. Reescribiendo los terminos de corriente tenemos el corte entre la coexistencia y la concentración de electrogénicos.

$$\overline{I_{MEC}} = \left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \right) \quad (3.9)$$

$$I_{MEC} = \left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \beta \quad (3.10)$$

Entonces

- i) Si $I_{MEC} = 0$ como $\left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \neq 0$ entonces $\beta = 0$, tenemos (I).
- ii) Si $0 < I_{MEC} \leq \overline{I_{MEC}}$ entonces $\beta \leq \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \right)$ por lo tanto $\beta \leq X_{max,1}\mu_m$, tenemos (II).
- iii) Si $I_{MEC} > \overline{I_{MEC}}$ entonces $\beta > \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} \right)$ Por lo tanto $\beta > X_{max,1}\mu_m$, tenemos (III).

Ver [8] sección 3.

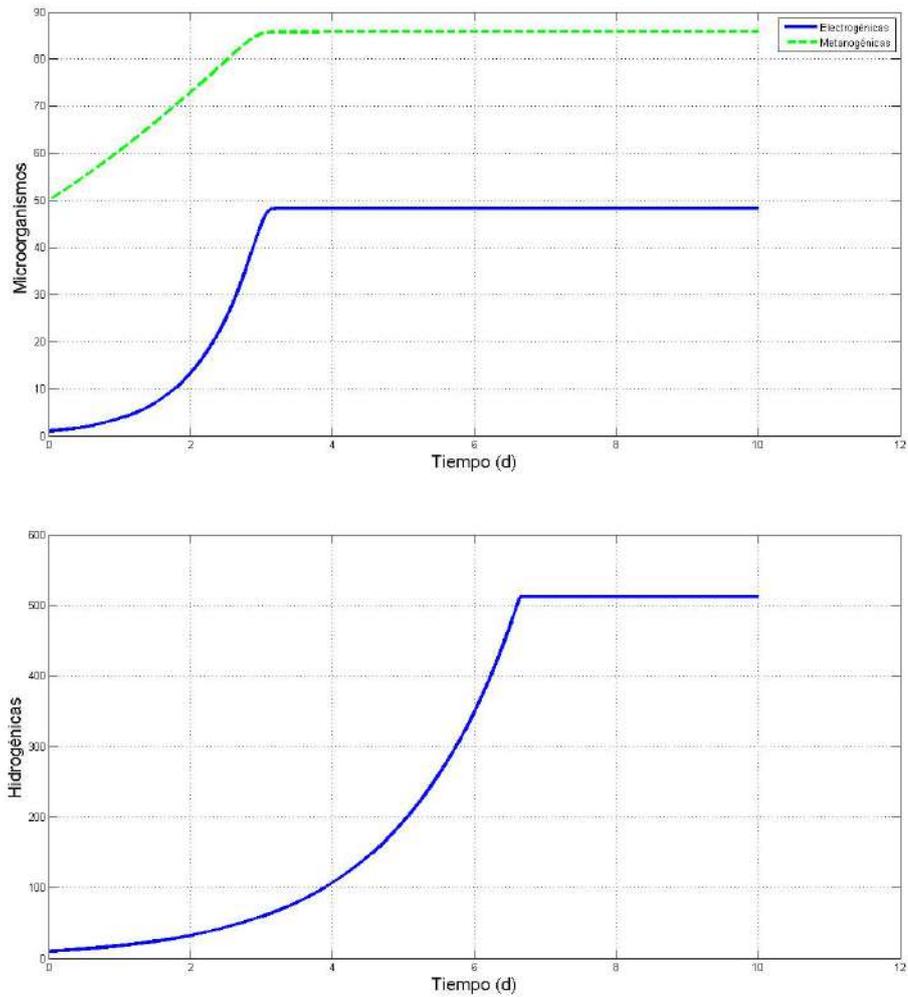


Figura 3.18: Población de x_e , x_m y x_h para $K_{d,e} = K_{d,m} = K_{d,h} = 0$

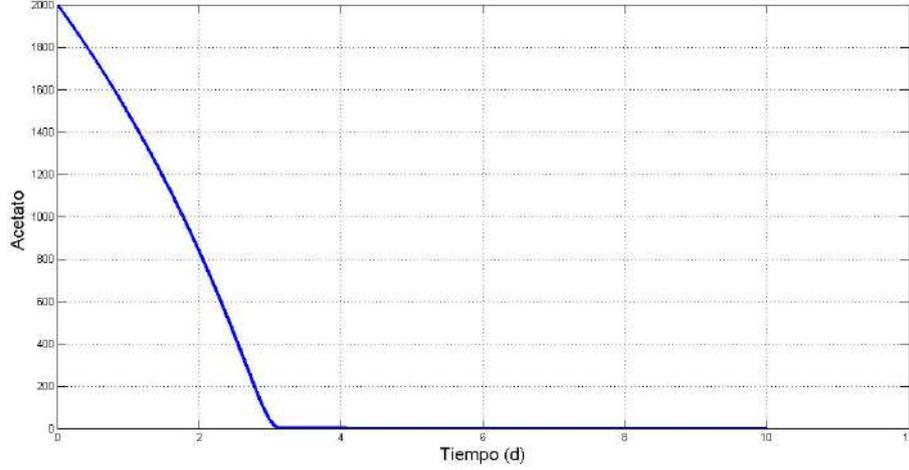


Figura 3.19: Cantidad de sustrato por día

Lema 3 Sea $\mu_e > K_{d,e}$ y $\mu_m > K_{d,m}$. Entonces no existe puntos de equilibrio estables si $(x_e + x_m) \neq X_{max,1}$.

Demostración: Primero notemos, la dinámica del mediador oxidado M_{ox} , es considerado mas rápida que el crecimiento dinámico de las poblaciones x_m y x_e . Debajo esta suposición, la linealización de la ecuación 2.59 es $q_e x_e = \frac{I_{MEC}\gamma}{V_r m F Y_M}$, y $\mu_e x_e = \frac{I_{MEC}\gamma}{V_r m F Y_M} \frac{\mu_{max,e}}{q_{max,e}}$. Por lo tanto, para una constante I_{MEC} , $\mu_e x_e$ es constante y puede ser reemplazado por otra constante β . También, observemos que μ_m es una constante distinta del cero, así que la ecuación 2.70 puede ser reescrita como $\frac{dx_e}{dt} = \beta - (K_{d,e} + \alpha_1)x_e$, mientras que la ecuación 2.71 es la misma.

α_1 puede tomar dos valores dependiendo del valor de $(x_e + x_m)$.

Consideremos el caso $\alpha_1 = 0$, en tal caso, $\frac{dx_e}{dt} = \beta - K_{d,e}x_e$ y $\frac{dx_m}{dt} = (\mu_m - K_{d,m})x_m$. La solución analítica es $x_e = x_{e(t=0)} \exp[-K_{d,e}t] + \frac{\beta}{K_{d,e}}(1 - \exp[-K_{d,e}t])$, y $x_m = x_{m(t=0)} \exp[(\mu_m - K_{d,m})t]$. Para cualquier β , $x_{e(t=0)} \in \mathbb{R}$, existe solución en estado estacionario cuando $x_{m(t=0)} = 0$ ya que conforme $t \rightarrow \infty$ tenemos $x_e = \frac{\beta}{K_{d,e}}$ y $x_m = 0$.

En este caso $x_{e(t=0)} = \frac{\beta}{K_{d,e}}$ y $x_{m(t=0)} = 0$ es un punto de equilibrio. Con estas hipótesis, las ecuaciones 2.70 y 2.71 pueden ser linealizadas.

$$\begin{pmatrix} \frac{d\hat{x}_e}{dt} \\ \frac{d\hat{x}_m}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -K_{d,e} & 0 \\ 0 & \mu_m - K_{d,e} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x}_e \\ \hat{x}_m \end{pmatrix}$$

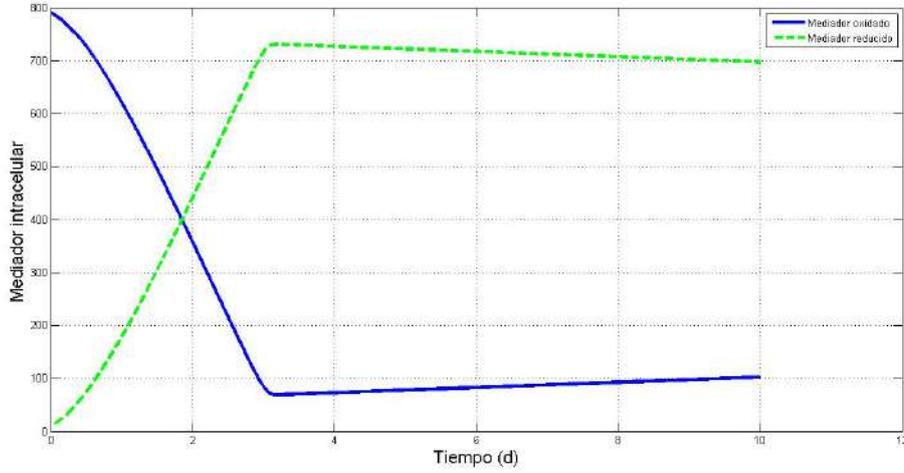


Figura 3.20: Cantidad de mediador por día

Cuando $-K_{d,e}$ es negativo y $\mu_m - K_{d,m}$ es positivo, el punto de equilibrio es inestable. Lo que termina la demostración.

Lema 4 *Sea la corriente del reactor controlada por un valor constante $\overline{I_{MEC}}$. El punto de equilibrio, que se estable, satisface las siguientes condiciones*

- i) Si $I_{MEC} = 0$, Solo existen metanogénias.*
- ii) Si $0 < I_{MEC} \leq \overline{I_{MEC}}$ existe coexistencia.*
- iii) Si $I_{MEC} > \overline{I_{MEC}}$ entonces solo existen bacterias electrogénicas.*

Para un valor de concentración de sustrato dado S , el cual es mantenido en el reactor, $\overline{I_{MEC}}$ puede ser definido como:

$$\overline{I_{MEC}} = \left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} + X_{max,1} (K_{d,e} + K_{d,m}) \right)$$

Demostración. Observemos que la función α_1 es construida de tal manera que el sistema nunca deje este colector una vez que se alcanza. Por tal motivo, el resto del análisis es concentrarnos en este colector. En este colector, sustituimos el valor de α_1 y tenemos también $x_m = X_{max,1} - x_e$, la dinámica

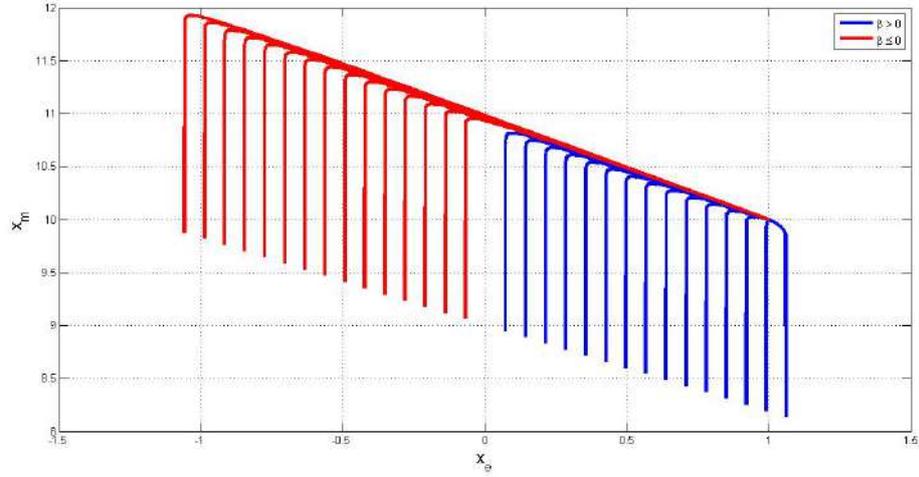


Figura 3.21: Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} < \mu_{max,e}$, $K_{d,m} < \mu_{max,m}$ y $\alpha_1 = 0$

de x_e es la siguiente

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_e &= \beta - K_{d,e}x_e - \alpha_1 x_e \\
 &= \beta - K_{d,e}x_e - \left(\frac{\mu_e x_e - K_{d,e}x_e + \mu_m x_m - K_{d,m}}{X_{max,1}} \right) x_e \\
 &= \beta - K_{d,e}x_e - \left(\frac{\beta - K_{d,e}x_e + (\mu_m - K_{d,m})(X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} \right) x_e \\
 &= \beta - K_{d,e}x_e - \frac{(\beta - K_{d,e}x_e)x_e}{X_{max,1}} - \frac{(\mu_m - K_{d,m})x_e(X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} \\
 &= \frac{(\beta - K_{d,e}x_e)(X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} - \frac{(\mu_m - K_{d,m})x_e(X_{max,1} - x_e)}{X_{max,1}} \\
 &= \frac{1}{X_{max,1}} (\beta - (\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m})x_e)(X_{max,1} - x_e)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\frac{dx_e}{dt} = \frac{1}{X_{max,1}} (\beta - (\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m})x_e)(X_{max,1} - x_e) \quad (3.11)$$

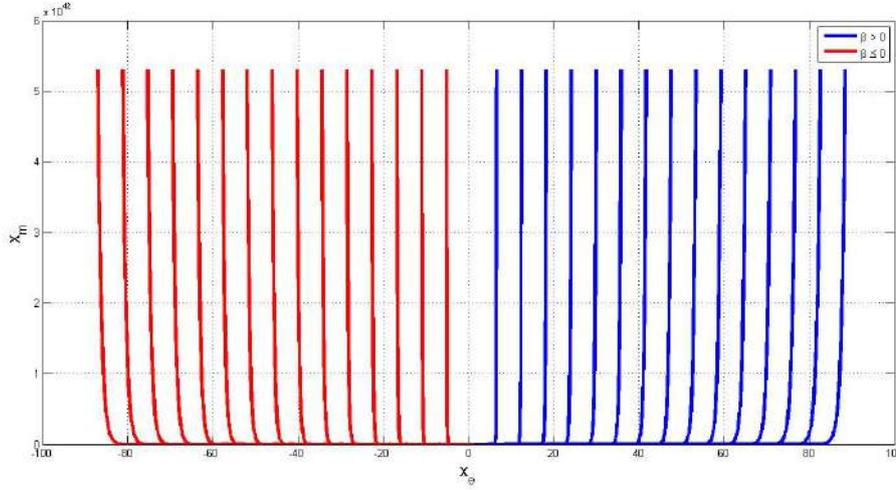


Figura 3.22: Plano fase para x_e y x_m para $K_{d,e} < \mu_{max,e}$, $K_{d,m} < \mu_{max,m}$ y $\alpha_1 \neq 0$

Los puntos de equilibrio $x_e = \frac{\beta}{\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m}}$ y $x_e = X_{max,1}$. Para analizar la estabilidad de los puntos de equilibrio, usamos la derivada del lado derecho.

$$\frac{\partial \dot{x}_e}{\partial t} = -\frac{1}{X_{max,1}}(\beta - (\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})x_e) - \frac{(X_{max,1} - x_e)(\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})}{X_{max,1}} \quad (3.12)$$

Considerando el punto de equilibrio $x_e = \frac{\beta}{\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m}}$. Es estable si x_e por lo tanto calculado es menor que $X_{max,1}$. También, el otro punto de equilibrio $x_e = X_{max,1}$ es estable si $\beta > X_{max,1}(\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$. Uno de los dos puntos de equilibrio es estable como función de β . Si $\beta < X_{max,1}(\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$, entonces $x_e = \frac{\beta}{\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m}}$ es estable. Si $\beta > X_{max,1}(\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$ el punto de equilibrio $x_e = X_{max,1}$ es estable.

En conclusión

- I) Si $\beta = 0$ entonces $x_e = 0$ y $x_m = X_{max,1}$ (Solo bacterias metanogénicas).
- II) Si $\beta < X_{max,1}(\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$ entonces $x_e = \frac{\beta}{\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m}}$ y $x_m = X_{max,1} - \frac{\beta}{\mu_m + K_{d,e} + K_{d,m}}$ (Coexistencia).
- III) Si $\beta \geq X_{max,1}(\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$ entonces $x_e = X_{max,1}$ y $x_m = 0$ (Solo bacterias electrogénicas).

Usando 2.59. Escribiendo lo mismo en términos de corriente, El corte entre la coexistencia y la concentración de bacterias electrogénicas

$$\overline{I_{MEC}} = \left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} + X_{max,1} (K_{d,e} + K_{d,m}) \right) \quad (3.13)$$

y

$$I_{MEC} = \left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \beta \quad (3.14)$$

- i) Si $I_{MEC} = 0$ es $\left(\frac{V_r m F Y_M}{\gamma} \right) \left(\frac{q_{max,e}}{\mu_{max,e}} \right) \neq 0$ entonces $\beta = 0$, tenemos (I).
- ii) Si $0 < I_{MEC} \leq \overline{I_{MEC}}$ entonces $\beta \leq \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} + X_{max,1} (K_{d,e} + K_{d,m}) \right)$ por lo tanto $\beta \leq X_{max,1} (\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$, tenemos (II).
- iii) Si $I_{MEC} > \overline{I_{MEC}}$ entonces $\beta > \left(\frac{X_{max,1} \mu_{max,m} S}{K_{S,m} + S} + X_{max,1} (K_{d,e} + K_{d,m}) \right)$ por lo tanto $\beta > X_{max,1} (\mu_m + K_{d,m} + K_{d,e})$, tenemos (III).

3.1.4. Definición de producción

La función de potencia en términos de corriente de una MEC que usaremos en esta subsección es la ecuación 2.68 descrita previamente en el capítulo 2.

$$P_{MEC}(I_{MEC}) = I_{MEC}(\xi - E_{applied}) - \frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h}$$

Lema 5 *La corriente I_{MEC} para la potencia óptima de una MEC puede ser descrita por la siguiente expresión*

$I_{MEC} = \frac{E}{2R_{int}} - \frac{\eta_{conc}}{2R_{int}} - \frac{1}{2R_{int}} \frac{\partial \eta_{conc}}{\partial I_{MEC}}$. Donde la concentración perdida puede ser definida como $\eta_{conc} = \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{M_{total}}{M_{total} - M_{ox}} \right)$, $E = \xi + E_{CEF}$.

Demostración. Primero notamos que

$$P_{MEC}(0) = P_{MEC} \left(\frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}} \right) = - \frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h}$$

y que $P_{MEC} > - \frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h}$ cuando

$$0 < I_{MEC} < \frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}$$

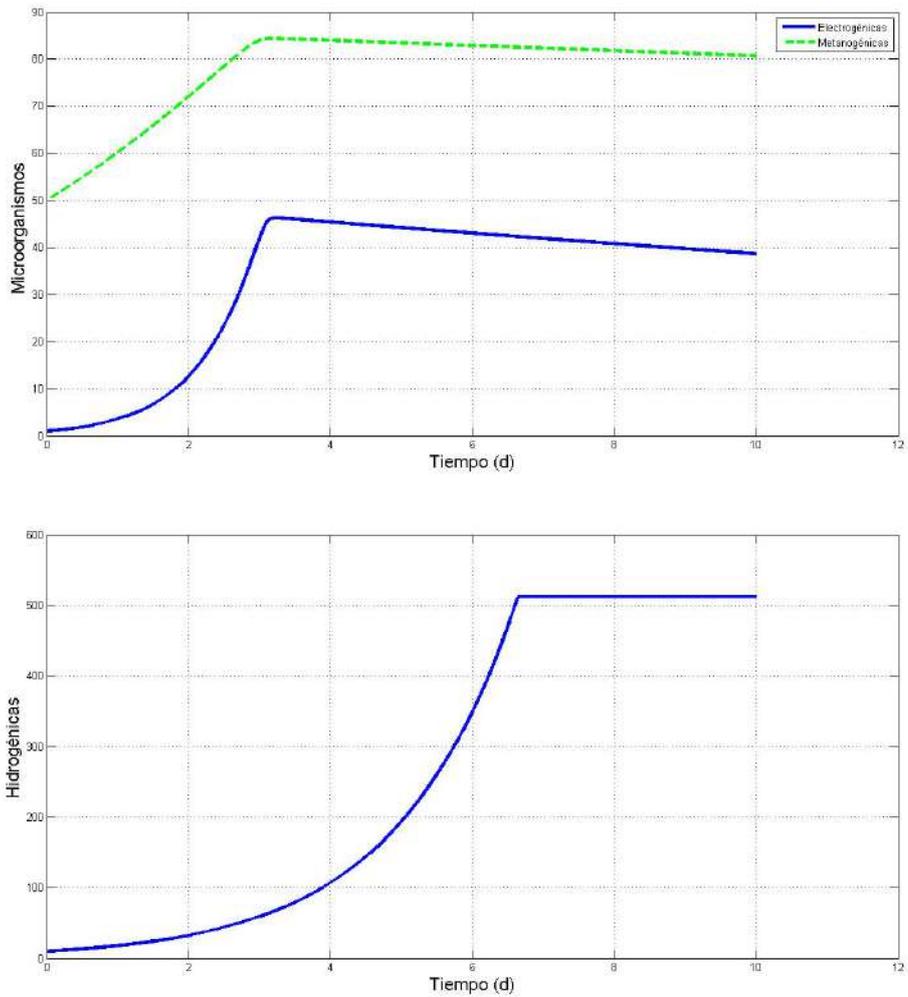


Figura 3.23: Población de x_e , x_m y x_h para $K_{d,e} > 0$, $K_{d,m} > 0$, $K_{d,h} > 0$

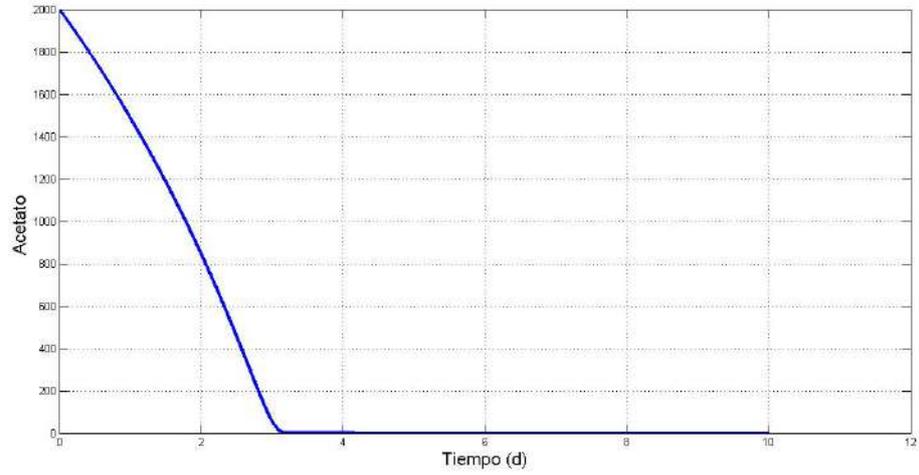


Figura 3.24: Cantidad de sustrato por día

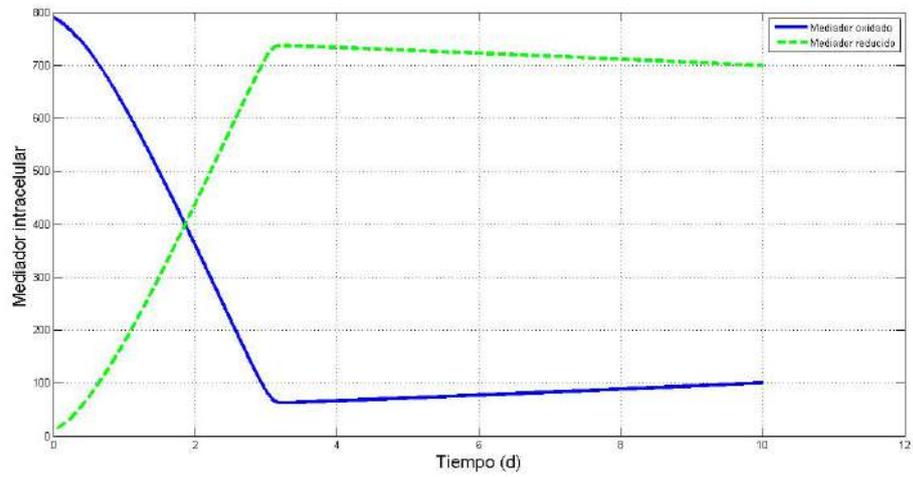


Figura 3.25: Cantidad de mediador por día

por lo tanto al usar el teorema de Rolle la corriente I_{MEC} para la potencia óptima de una MEC puede ser encontrada cuando $\frac{\partial P_{MEC}}{\partial I_{MEC}}$ es igual a cero.

$$\frac{\partial P_{MEC}}{\partial I_{MEC}} = \xi - E_{\text{applied}} - I_{MEC} \frac{\partial E_{\text{applied}}}{\partial I_{MEC}}. \quad (3.15)$$

Así la producción óptima de una MEC corresponde a

$$\frac{\partial E_{\text{applied}}}{\partial I_{MEC}} = \frac{\xi - E_{\text{applied}}}{I_{MEC}} \quad (3.16)$$

Usando la definición de η_{conc} y la ecuación de

$$E_{\text{applied}} = -E_{\text{CEF}} + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{M_{\text{total}}}{M_{\text{red}}} \right) + I_{MEC} R_{\text{int}}$$

$$E_{\text{applied}} = -E_{\text{CEF}} + \eta_{\text{conc}} + I_{MEC} R_{\text{int}} \quad (3.17)$$

La ecuación 3.17 puede ser diferenciada con respecto a la corriente, y este resultado debe ser igual a la ecuación 3.16, obteniendo

$$\frac{\partial E_{\text{applied}}}{\partial I_{MEC}} = \frac{\partial \eta_{\text{conc}}}{\partial I_{MEC}} + R_{\text{int}} \quad (3.18)$$

$$= \frac{\xi - E_{\text{CEF}} - \eta_{\text{conc}} - I_{MEC} R_{\text{int}}}{I_{MEC}} \quad (3.19)$$

Finalmente, por la definición de MEC y reacomodando la ecuación 3.19 uno puede encontrar la función de corriente óptima para MEC.

$$2R_{\text{int}} I_{MEC}^{\text{opt}} + \frac{\partial \eta_{\text{conc}}}{\partial I_{MEC}} = E - \eta_{\text{conc}} \quad (3.20)$$

Donde $E = \xi + E_{\text{CEF}}$. Lo que termina la demostración.

3.1.5. Expresión analítica para la producción óptima de una MEC

En la siguiente proposición, se obtiene una expresión analítica para la producción óptima para una MEC.

Proposición 2 La producción óptima para el estado estacionario de una MEC esta dada por la siguiente expresión

$$I_{MEC}^{opt} = \begin{cases} I_{MEC}^{opt} - \frac{\bar{E}_{conc}}{2R_{int}} \approx I_{MEC,int}^{opt}, \\ \text{si } I_{MEC,int}^{opt} \leq \bar{I}_{MEC} \\ \\ I_{MEC,int}^{opt} \left(1 + \frac{I_{MEC,int}^{opt}(2I_{MEC,max} - I_{MEC,int}^{opt})E_z}{(I_{max} - I_{MEC,int}^{opt})^2} \right) \approx I_{MEC,int}^{opt}, \\ \text{si } \bar{I}_{MEC} < I_{MEC,int}^{opt} < I_{MEC,max} \\ \\ I_{MEC,max} \left(1 - \sqrt{\frac{I_{MEC,int}^{opt}E_z}{(I_{MEC,int}^{opt} - I_{MEC,max})}} \right) \approx I_{MEC,max} \\ \text{si } I_{MEC,max} < I_{MEC,int}^{opt}. \end{cases} \quad (3.21)$$

Donde

$$\bar{M}_{ox} = \frac{K_M}{\left(\frac{\mu_{max,e}(K_{S,m} + S)}{\mu_{max,m}(K_{S,e} + S)} - 1 \right)}, \quad \bar{E}_{conc} = \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{M_{total}}{M_{total} - M_{ox}} \right), \quad E_z = \frac{E_c}{E_{MEC}},$$

$$E_c = \frac{RTK_M}{mF(K_M + M_{total})}, \quad I_{MEC,max} = \frac{V_R m F Y_M q_{max,e} S X_{max}}{\gamma (K_{S,e} + S)} \frac{M_{total}}{K_M + M_{total}},$$

$$I_{MEC,int}^{opt} = \frac{E_{MEC}}{2R_{int}}, \quad \text{e } \bar{I}_{MEC}^* = \frac{\bar{M}_{ox} X_{max}}{K_M + M_{ox}} \left(\frac{V_r m F Y_M q_{max,e} S}{\gamma (K_{S,e} + S)} \right) + \frac{\bar{E}_{conc}}{2R_{int}}.$$

Mas aun, si $I_{MEC,int}^{opt} \leq \bar{I}_{MEC}^*$, entonces existe coexistencia en la biopelícula, mientras que si $\bar{I}_{MEC}^* < I_{MEC,int}^{opt}$, la biopelícula es ocupada solo por bacterias electrogénicas.

Demostración. La expresión del gradiente $\frac{\partial \eta_{conc}}{\partial I_{MEC}}$ en 3.20 varia dependiendo de (i) solo se presentan microorganismos metanogénicos, (ii) Existe

coexistencia o (iii) solo se presentan microorganismos electrogénicos. Así el análisis se presenta para estos diferentes casos.

Primero, en la región de las metanogénicas uno puede notar, que $I_{MEC} = 0$. Como no hay corriente, la potencia eléctrica es cero y la MEC opera como un digestor anaeróbico, es decir solo produce metano. Claramente, un valor distinto de cero sera obtenido de otras regiones. Así, el óptimo no pertenece a la región de las metanogénicas.

En la región de coexistencia, M_{ox} es constante y es igual a \overline{M}_{ox} . Mas aun, la concentración perdida es constante. Entonces el gradiente es igual a cero $\left(\frac{\partial \eta_{conc}}{\partial I_{MEC}}\right) = 0$, usando la definición 3.20 tenemos la siguiente igualdad

$$I_{MEC}^{opt} = I_{MEC,int}^{opt} - \frac{\overline{E}_{conc}}{2R_{int}} \quad (3.22)$$

La coexistencia es definida por la condición, $I_{MEC}^{opt} \leq \overline{I}_{MEC}$. Esta condición puede ser representada como una función de $I_{MEC,int}^{opt}$ como: $I_{MEC,int}^{opt} \leq \overline{I}_{MEC}^*$.

Finalmente para la región de electrogénicas $\overline{I}_{MEC}^* < I_{int}^{opt}$, Para la solución de 2.59 y usando la definición de $I_{MEC,max}$, uno puede encontrar una expresión para M_{ox} en función de corriente:

$$M_{ox} = \frac{M_{total} K_M I_{MEC}}{K_M I_{MEC,max} + M_{total} (I_{MEC,max} - I_{MEC})} \quad (3.23)$$

Sustituyendo en 3.23 la concentración perdida en (η_{conc}) se produce:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{I_{MEC,max} (K_M + M_{total} - M_{total} I_{MEC})}{(I_{MEC,max} - I_{MEC}) (K_M + M_{total})} \right) \quad (3.24)$$

Notamos que el termino logaritmico es cero cuando $I_{MEC} = 0$ y a infinito cuando $I_{MEC} = I_{MEC,max}$. Así, el termino logaritmico puede ser aproximado por $\frac{K_M}{(K_M + M_{total})} \frac{I_{MEC}}{(I_{MEC,max} - I_{MEC})}$. Por lo tanto, usando esta aproximación y la definición de E_c , se tiene que 3.20 puede ser simplificado como:

$$I_{MEC}^{opt} = \frac{E_{MEC}}{2R_{int}} - \frac{E_c I_{MEC}^{opt}}{2R_{int} (I_{max} - I_{MEC}^{opt})} - \frac{E_c I_{max} I_{MEC}^{opt}}{2R_{int} (I_{MEC,max} - I_{MEC}^{opt})^2}$$

La corriente óptima de la MEC puede ser encontrada reacomodando la ecuación previa y usando la definición de I_{int}^{opt} y E_z :

$$\begin{aligned} f(I_{MEC}, E_z) &= (I_{MEC,int}^{opt} - I_{MEC})(I_{MEC,max} - I_{MEC})^2 \\ &\quad - E_z I_{MEC,int}^{opt} I_{MEC} (2I_{MEC,max} - I_{MEC}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Notemos que E_z es un valor pequeño. Las raíces de esta ecuación cúbica serán encontradas considerando $E_z = 0$ y haciendo un análisis variacional, las tres raíces pueden ser definidas como:

$$I_{MEC} = I_{MEC,int}^{opt} + \left(\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial E_z} \Big|_{(E_z=0, I_{MEC}=I_{MEC,int}^{opt})} \right) \Delta E_z}{\left(\frac{\partial f}{\partial I_{MEC}} \Big|_{(E_z=0, I_{MEC}=I_{MEC,int}^{opt})} \right)} \right) \quad (3.25)$$

$$I_{MEC} = I_{MEC,max} \pm \sqrt{\left(\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial E_z} \Big|_{(E_z=0, I_{MEC}=I_{MEC,max})} \right) \Delta E_z}{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial I_{MEC}^2} \Big|_{(E_z=0, I_{MEC}=I_{MEC,max})} \right)} \right)} \quad (3.26)$$

Las tres corrientes óptimas pueden ser encontradas como:

$$I_{MEC}^{opt} = I_{MEC,int}^{opt} \left(1 + \frac{I_{MEC,int}^{opt} (2I_{MEC,max} - I_{MEC,int}^{opt}) E_z}{(I_{MEC,max} - I_{MEC,int}^{opt})^2} \right) \quad (3.27)$$

$$I_{MEC}^{opt} = I_{MEC,max}^{opt} \left(1 \pm \sqrt{\frac{I_{MEC,int}^{opt} E_z}{(I_{MEC,int}^{opt} - I_{MEC,max})}} \right) \quad (3.28)$$

Si $I_{MEC,int}^{opt} < I_{MEC,max}$, entonces las dos raíces de 3.28 son imaginarias y solo 3.27 representa la magnitud óptima. Ahora considerando el caso cuando $I_{MEC,max} < I_{MEC,int}^{opt}$, se tiene que 3.27 y el signo positivo para la raíz en 3.28, provee soluciones mas grandes que $I_{MEC,max}$ (la corriente máxima posible) y por lo tanto no es considerada. Por lo tanto, la única solución corresponde al negativo de la raíz cuadrada de 3.28.

Notar que la expresión analítica es aproximada, y no es valida en la vecindad cercana a $I_{MEC,int}^{opt} = I_{MEC,max}$. Ver [8] seccion 4 subseccion 2.

3.2. Optimización usando teoría de control

Primero definimos nuestra función objetivo usando la función de potencia descrita en Pinto et al.[8] ecuación 2.68 y agregando los controles $u = (I_{MEC}, D)$, es decir vamos a controlar la toma de corriente eléctrica y la alimentación de las bacterias.

$$P_{MEC} = I_{MEC}(\xi - E_{applied}) - \frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h} \quad (3.29)$$

Probaremos que existe entonces un control óptimo $u^* = (I_{MEC}^*, D^*)$.

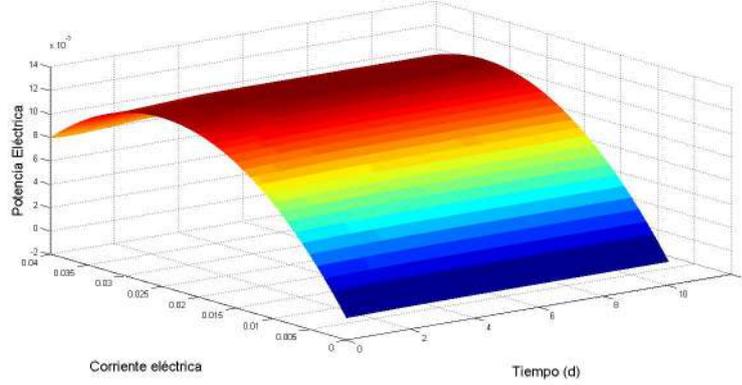


Figura 3.26: Potencia eléctrica para $R_{int} = 20$ y variando $0 < I < 0.033$

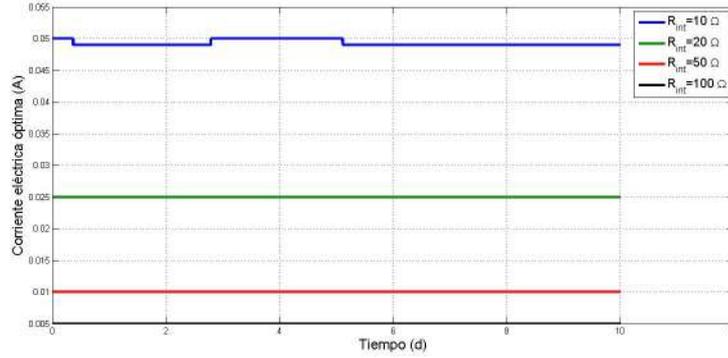


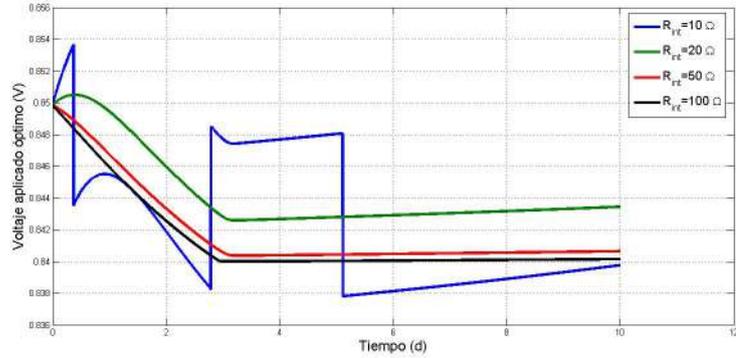
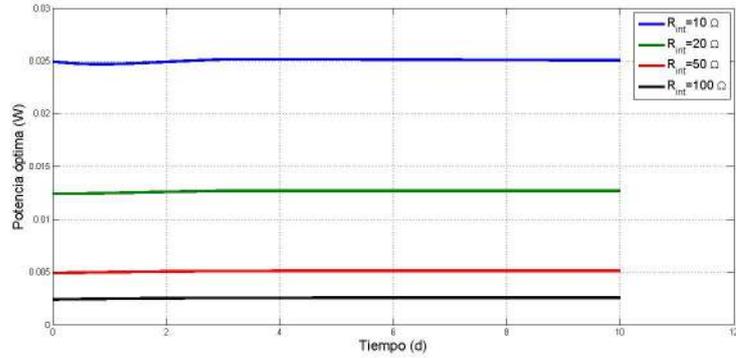
Figura 3.27: Corriente óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$

3.2.1. Existencia de control óptimo u^*

Primero notemos que la potencia es mayor a cero cuando $0 < I_{MEC}$, $E_{applied} < \xi$ (solo trabajaremos con I_{MEC} positiva) y

$$\frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h} < I_{MEC} (\xi - E_{applied})$$

Notemos que el término $\frac{\Delta H_{H_2} \rho_{H_2} Y_h \mu_h V_r}{x_h}$ llega a su mínimo cuando $x_h = X_{max,2}$ además que muchos autores descartan este término por no ser significativo por tanto, nos fijamos en el término $I_{MEC} (\xi - E_{applied})$ entonces, usando la definición de voltaje aplicado 3.17 en términos de corriente I_{MEC}

Figura 3.28: Voltaje aplicado óptimo para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$ Figura 3.29: Potencia eléctrica óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$

y de la resistencia interna R_{int} tenemos la desigualdad

$$0 \leq I_{MEC} \leq \frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}$$

y que el control D solo puede tomar dos valores $D = \{0, 1\}$, 0 si no hay alimentación y 1 si hay alimentación en la celda.

Notemos que

$$u \in K = \left\{ (I_{MEC}, D) \mid 0 \leq I_{MEC} \leq \frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}, D = \{0, 1\} \right\} \subset \mathbb{R}^2$$

y definimos

$$\phi(u) = I_{MEC}(\xi - E_{applied}) \quad (3.30)$$

y sea

$$d = \sup_{u \in K} \phi(u) \quad (3.31)$$

Teorema 2 Para $(\xi - E_{\text{applied}}) \geq 0$ existe control óptimo $u^* = \left(\frac{\xi + E_{CEF}}{2R_{int}}, D^* \right)$, y existe el supremo $\phi(u)$ y esta definido como

$$d = \frac{(\xi - E_{CEF})^2}{4R_{int}}$$

donde D^* es el control de llenado para hacer $M_{ox} \approx 0$

Demostración. Como suponemos que $M_{ox} \approx 0$ entonces, $\eta_{conc} \approx 0$ y además con esto tenemos, $\phi(0, D) = 0$, $\phi\left(\frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}, D\right) = 0$ y que $\phi > 0$ cuando

$$0 < I_{MEC} < \frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}$$

entonces, como ϕ es continua en el intervalo cerrado $\left[0, \frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}\right]$ y diferenciable en $\left(0, \frac{\xi + E_{CEF}}{R_{int}}\right)$, por el teorema de Rolle existe el máximo, en este caso el supremo. Ahora con el control D^* , y usando la función de potencia en términos de corriente tenemos

$$\phi = I_{MEC}(\xi - E_{CEF} - R_{int}I_{MEC})$$

derivando esta última ecuación con respecto al tiempo

$$\frac{\partial \phi}{\partial I_{MEC}} = \xi - E_{CEF} - 2R_{int}I_{MEC}$$

e igualando la derivada $\frac{\partial \phi}{\partial I_{MEC}} = 0$ y despejando I_{MEC} tenemos

$$I_{MEC}^* = \frac{\xi + E_{CEF}}{2R_{int}}$$

como existe el máximo y el valor de $\frac{\xi + E_{CEF}}{2R_{int}} \in K$ hace cero la derivada parcial $\frac{\partial \phi}{\partial I_{MEC}}$ entonces la potencia óptima ϕ es

$$\begin{aligned}\phi &= \left(\frac{\xi + E_{CEF}}{2R_{int}} \right) \left(\xi + E_{CEF} - R_{int} \frac{(\xi + E_{CEF})}{2R_{int}} \right) \\ &= \left(\frac{\xi + E_{CEF}}{2R_{int}} \right) \left(\xi + E_{CEF} - \frac{\xi + E_{CEF}}{2} \right) \\ &= \frac{(\xi + E_{CEF})^2}{4R_{int}}\end{aligned}$$

Lo que termina la demostración.

Por tanto tendremos una potencia óptima cuando $x_h = X_{max,2}$ y cuando la corriente sea

$$I_{MEC} = \frac{\xi + E_{CEF}}{2R_{int}}$$

Una vez que se demostró que existe el control óptimo se procedió a crear un algoritmo en Matlab para simular la función objetivo dependiendo del control u los resultados se muestran en la siguiente subsección.

3.2.2. Algoritmo y simulaciones de la función objetivo

Se uso el siguiente algoritmo para desarrollar el programa y sacar las simulaciones con valores iniciales dados.

- i) Dar un control inicial u_0 que pertenezca a las restricción.
- ii) Calcular la solución del sistema de ecuaciones diferenciales del sistema con el control u_0 .
- iii) Calcular el control óptimo usando las restricciones.
- iv) Calcular la solución del sistema de ecuaciones diferenciales del sistema con el control u_n (es el control generado por u_{n-1}).
- v) Calcular $P_{MEC} = \phi(u)$ usando el control óptimo.
- vi) Graficar las simulaciones.

Como se menciono anteriormente se saco un programa usando el software MATLAB y el algoritmo anterior, las simulaciones fueron.

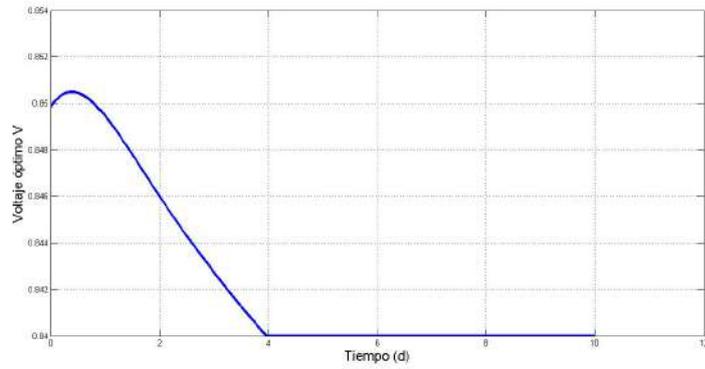


Figura 3.30: Voltaje de salida de la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

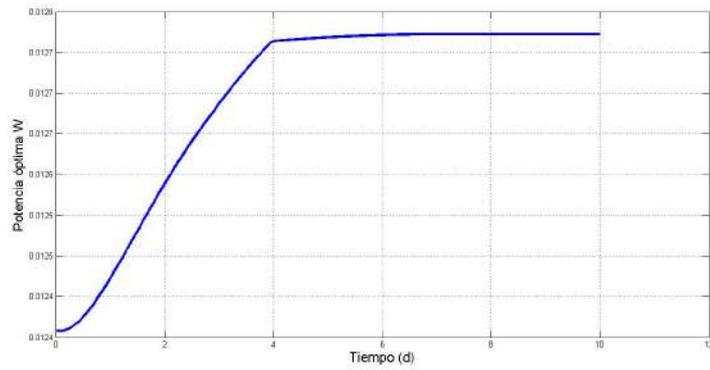


Figura 3.31: Potencia eléctrica de la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

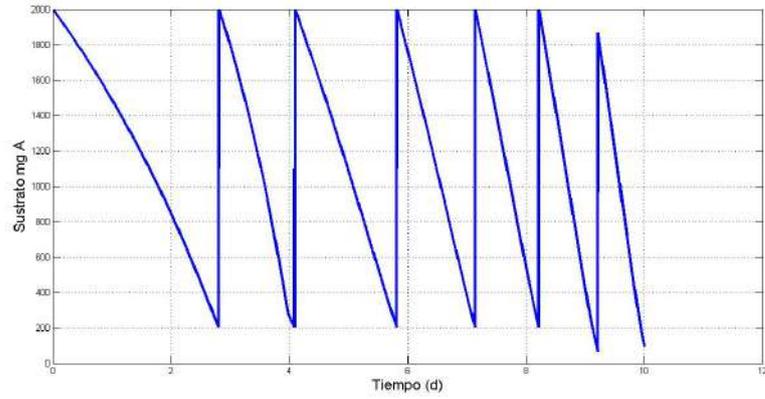


Figura 3.32: Sustrato en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

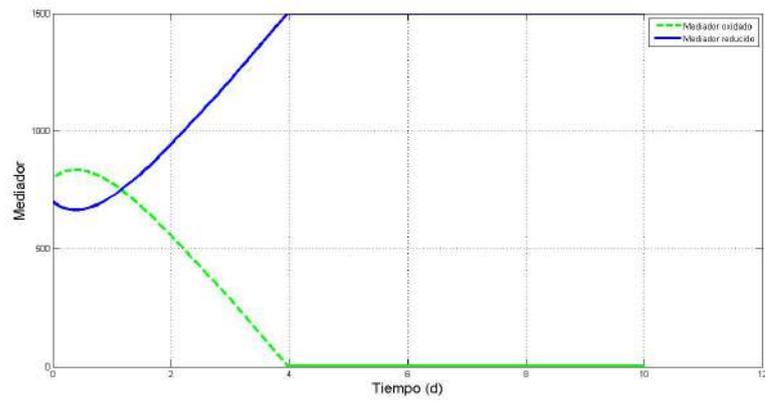


Figura 3.33: Mediator en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

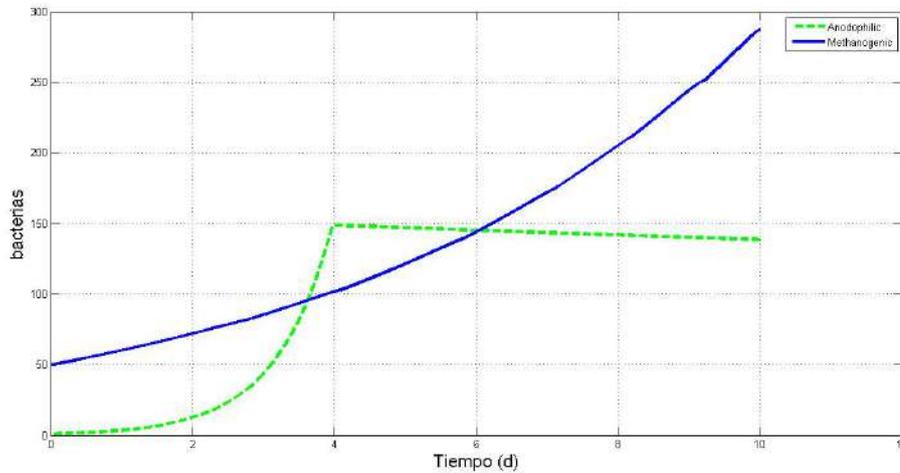


Figura 3.34: Microorganismos en la cámara anódica con respecto al tiempo usando teoría de control

3.3. Conclusión

Como vemos se hace un análisis matemático a una variante del modelo presentado en Yhaya et al [17] como se realizó en el modelo de Pinto et al. [8]. Antes de comenzar el análisis matemático, primero se comenzó acotando las soluciones para darnos una idea de cómo se comportan los componentes orgánicos de la MEC conforme va pasando el tiempo, posteriormente se realizó un análisis de sensibilidad para ver qué tan influyentes son los parámetros estimados en el modelo de la MEC usando diferentes métodos y criterios definidos en la literatura una vez hecho esto se comenzó hacer el análisis matemático, se obtuvieron los puntos de equilibrio del sistema de ecuaciones diferenciales de las dos poblaciones de microorganismos en el ánodo y como su estabilidad se relaciona con la producción de corriente y la composición de la biopelícula (cómo compiten estos dos distintos microorganismos entre ellos y cuál es la especie dominante dependiendo de la producción de corriente de MEC).

Como se relaciona el crecimiento de las bacterias hidrogénicas con el crecimiento de las bacterias electrogénicas y por tanto el crecimiento de estas bacterias está relacionado con la producción de hidrógeno en la cámara anódica, se concluye también la expresión de corriente para la potencia óptima en este modelo para la MEC.

La expresión analítica para la producción de una MEC es una función de la resistencia interna del reactor. Para terminar el capítulo se uso teoría de control para encontrar la potencia óptima de una manera distinta a la que se realizo para dar la potencia en términos analíticos, Entre las dos optimizaciones hechas en este capítulo se sugiere tomar la de teoría de control ya que se usa controles que son muy comunmente aplicados a alguna MEC mientras que la otra optimización requiere muchas hipótesis y algunas de ellas son muy dificiles de aplicar a una MEC, como sugiere Pinto et al.[8] este trabajo puede ser extendido a las MFCs.

En el siguiente capítulo se analiza de manera similar otro modelo variando la definición de α_1 y usando los puntos de equilibrio de cuatro ecuaciones diferenciales, al final se comparan las simulaciones de los modelos estudiados en este capítulo y el siguiente.

3.4. Valores de los parametros y valores iniciales

Parametro	Descripción	Valor
$\mu_{max,m}$	Máx. tasa de crecimiento de micro. metano.	.3/d
$\mu_{max,e}$	Máx. tasa de crecimiento de micro. electro.	1.97/d
$\mu_{max,h}$	Máx. tasa de crecimiento de micro. hidro.	.5/d
$q_{max,e}$	Máx. tasa de consumo S de micro. metano.	14.12 mg A/mg x d
$q_{max,m}$	Máx. tasa de consumo S de micro. electro.	13.14 mg A/mg x d
$K_{d,e}$	Tasa de decremento de micro. electro.	0.04 /d
$K_{d,m}$	Tasa de decremento de micro. metano.	0.01 /d
$K_{d,h}$	Tasa de decremento de micro. hidro.	0.01 /d
$K_{S,e}$	Constante de tasa media de micro. electro.	20 mg A/L
$K_{S,m}$	Constante de tasa media de micro. metano.	80 mg A/L
K_M	Constante de tasa media del mediador	0.01 mg M/L
H_2	Saturacion en el agua	1 mg A/L
Y_h	Constante de tasa media	0.001 mg/L
Y_{H_2}	Eficiencia sin deminsiones del cátodo	0.9 (-)
R	Constante de gas ideal	8.314 ml _{H₂} mol _{H₂} /atm K
T	Temperatura de la celda	298.15 K
m	Número de electrones por mol de H_2	2 mol _e /mol _{H₂}
F	Constante de Faraday	1.1165 A d/mol e
P	Presión del compartimiento anódico	1 atm
M_{total}	Mediador total	800 mg M/mg x
Y_M	Producción de mediador oxidado	34.85 mg M/mg A
γ	Masa molar del mediador	66.3400 mg M/mol _{med}
V	Volumén del compartimiento anódico	10 L
S	Condición inicial del sustrato	2000 mg A/L
x_m	Condición inicial de micro. metano.	50 mg x/L
x_e	Condición inicial de micro. electro.	1 mg x/L
x_h	Condición inicial de micro. hidro.	10 mg x/L
ρ_{H_2}	Densidad de H ₂	0.0824 mg H ₂ /ml H ₂
ΔH_{H_2}	Combustión de entalpía H ₂	141.85 J/mg H ₂

Capítulo 4

Optimización de la potencia eléctrica en un modelo de MFC en un reactor de flujo continuo

En este capítulo trabajaremos con una variante del modelo propuesto por [9] y [19], usando las ecuaciones 2.37 para el sustrato; 2.40 y 2.41 para la población de microorganismos de la celda con 2.46; 2.39 para el mediador; 2.43 para el voltaje de salida de la celda y 2.44 para la producción de metano. Por tanto nuestro sistema de ecuaciones diferenciales esta compuesto por las ecuaciones 2.37, 2.40, 2.41 y 2.39. A lo largo de este capítulo se haran distintos análisis al modelo (sensibilidad, matemático, numérico y teoría de control) para poder obtener una potencia eléctrica óptima.

4.1. Análisis del modelo

En esta sección se hace el análisis matemático y un análisis de sensibilidad al modelo que describe el funcionamiento de las MFCs lo primero que hacemos es acotar las soluciones bajo ciertas hipótesis, despues se hace el análisis de sensibilidad como fue descrito en [19],luego analizamos los puntos de equilibrio de las ecuaciones que describen la dinámica de la celda y posteriormente se optimiza la potencia eléctrica producida por la MFC usando teoría de control.

4.1.1. Acotamiento

En esta subsección se probará que bajo ciertas hipótesis nuestro espacio de soluciones están acotado, es fácil ver que el S está acotada por la cantidad máxima que puede contener el reactor de sustrato, x_e y x_m por la cantidad máxima de bacterias electrogénicas y metanogénicas que pueden acumularse en la biopelícula y M_{ox} por la cantidad máxima de medidor que puede contener el reactor sin embargo no sabemos como son acotadas conforme pasa el tiempo, este análisis nos dará una idea de ello.

Primero notemos que dado el conjunto $X = (S, x_e, x_m, M_{ox})^T \in \mathbb{R}^4$, podemos escribir nuestro sistema de ecuaciones diferenciales como el vector

$$F(X) = (F_1(X), F_2(X), F_3(X), F_4(X))^T = \left(\frac{dS}{dt}, \frac{dx_e}{dt}, \frac{dx_m}{dt}, \frac{dM_{ox}}{dt} \right)^T$$

donde $F(X) : C_+ \rightarrow \mathbb{R}^4$ y $F \in C^\infty(\mathbb{R}^4)$, es fácil revisar que $F(X)$ sea cual sea el valor de $X(0) \in \mathbb{R}_+^4$ tal que $X_i = 0$ entonces $F_i(X)|_{X_i=0} \geq 0$ entonces cualquier solución con valor inicial en \mathbb{R}_+^4 tiene que ser con $X(t) \in \mathbb{R}_+^4$ para toda $t \in \mathbb{R}$, es decir que nuestro sistema es invariante positivo [22], con este hecho podemos sacar nuestro primer teorema.

Teorema 3 Sean los valores iniciales del sistema de ecuaciones diferenciales de 2.37, 2.40, 2.41 y 2.39 pertenecientes a \mathbb{R}_+^4 y dada $a_0 \leq x_e$ entonces todas las soluciones del sistema están acotadas por la función

$$W_0 e^{Zt} + \left(DS_0 + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \right) \frac{(e^{Zt} - 1)}{Z}$$

donde $W_0 = S(0) + x_e(0) + x_m(0) + M_{ox}(0)$ y $Z = \max\{\mu_{max,e}, \mu_{max,m}, 1\}$

Demostración:

Sea $W = S + x_e + x_m + M_{ox}$ por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \frac{dS}{dt} + \frac{dx_e}{dt} + \frac{dx_m}{dt} + \frac{dM_{ox}}{dt} \\ &= -q_e x_e - q_m x_m + D(S_0 - S) + \mu_e x_e - K_{d,e} x_e - \alpha D x_e \\ &\quad + \mu_m x_m - K_{d,m} x_m - \alpha D x_m - Y_M q_e + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFv x_e} \\ &< S + \mu_{max,e} x_e + \mu_{max,m} x_m + M_{ox} + DS_0 + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \end{aligned}$$

Sea $Z = \max\{\mu_{max,e}, \mu_{max,m}, 1\}$ entonces

$$0 < \frac{dW}{dt} - ZW \leq DS_0 + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0}$$

y de aquí tenemos que

$$W \leq W_0 e^{Zt} + \left(DS_0 + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \right) \frac{(e^{Zt} - 1)}{Z}$$

que es lo que se quería demostrar.

Bajo ciertas hipótesis mas fuertes se llega a que todas las soluciones del sistema son uniformemente acotadas.

Proposición 3 Sean los valores iniciales del sistema de ecuaciones diferenciales de 2.37, 2.40, 2.41 y 2.39 pertenecientes a \mathbb{R}_+^4 , si $(-q_{max,e} + \mu_{max,e}), (-q_{max,m} + \mu_{max,m}) < 0$ y si existen a_0 y ϵ_0 mayores a cero tal que $a_0 \leq x_e$ y

$$\epsilon_0 < \frac{q_{max,e} S}{(S + K_{s,e})(K_m + M_{ox})}$$

entonces las soluciones del sistema son uniformemente acotadas.

Demostración:

Sea $W = S + x_e + x_m + M_{ox}$ por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \frac{dS}{dt} + \frac{dx_e}{dt} + \frac{dx_m}{dt} + \frac{dM_{ox}}{dt} \\ &= -q_e x_e - q_m x_m + D(S_0 - S) + \mu_e x_e - K_{d,e} x_e - \alpha D x_e \\ &\quad + \mu_m x_m - K_{d,m} x_m - \alpha D x_m - Y_M q_e + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \end{aligned}$$

Como $(-q_{max,e} + \mu_{max,e}), (-q_{max,m} + \mu_{max,m}) < 0$ y

$$\epsilon_0 < \frac{q_{max,e} S}{(S + K_{s,e})(K_m + M_{ox})}$$

entonces se sigue

$$W < -S - K_{d,e} x_e - K_{d,m} x_m - \epsilon_0 M_{ox} + DS_0 + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0}$$

Sea $u = \min\{K_{d,e}, K_{d,m}, \epsilon_0, 1\}$ entonces

$$0 < \frac{dW}{dt} + uW \leq DS_0 + \frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0}$$

y de aquí tenemos que

$$W \leq W_0 e^{-ut} + DS_0 + \left(\frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \right) \frac{(1 - e^{-ut})}{u}$$

entonces cuando $t \rightarrow \infty$ se tiene $0 < W \leq \left(\frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \right) \frac{1}{u}$ que es lo que se quería demostrar.

Por lo tanto si se cumplen las la hipótesis de la proposición 1 las soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales con valores iniciales en \mathbb{R}_+^4 están confinadas a la región

$$\{(S, x_e, x_m, M_{ox}) \in \mathbb{R}_+^4 : W = \left(\frac{\gamma I_{MFC}}{mFva_0} \right) \frac{1}{u} + \xi \text{ Para } \xi > 0\}$$

4.1.2. Análisis de sensibilidad

En esta subsección aplicamos un análisis de sensibilidad de nuestro modelo. Tomaremos como parametros de salida las ecuaciones 2.43 y 2.44

$$y(t) = g(t, x, ini, \theta) = (E_{out}, Q_{ch4})^T \quad (4.1)$$

Donde t es el tiempo, x son las variables de estado (S, x_e, x_m, M_{ox}) , ini los parametros iniciales del experimento, y los parametros de salida, y θ los parametros estimados. Los parametros estimados que trabajamos en este documento son $q_{max,e}$, $q_{max,m}$, Y_M , Y_{ch4} .

Procederemos a analizar la sensibilidad local del sistema, para hacer eso usamos la ecuación 3.2 para crear la matriz de sensibilidades

$$Se = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (Y_{CH_4}) \left(\frac{SM_{ox}}{(S + K_s)(M_{ox} + K_m)} \right) x_m V & q_m x_m V \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

La norma de cada columna j de la matriz de sensibilidades Se da una idea de la importancia del parámetro estimado θ_j en el valor de los parametros de salida. Para ver que tan sensible son los parametros de salida se usó la metodología descrita en [20] entonces sacamos los valores propios de la matriz

cuadrada $A = (Se)^T Se$ y por tanto A es igual a la matriz de cero en todas sus entradas

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Usando el criterio D y E descrito en [20] tenemos que la sensibilidad esta relacionada con el determinante de A y el mínimo del conjunto $\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4\}$ entonces como el $\det(A) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 = 0$ por tanto el criterio de D nos dice que los parametros de salida no son sensibles localmente a un cambio en sus parametros y el $\min\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4\} = 0$ se llega a la misma conclusión con el criterio E.

Luego usando las ecuaciones diferenciales 3.5 y 3.6 se obtuvieron las dinámicas de las sensibilidades de cada parametro estimado en la función de salida y solución que influye para posteriormente simularla. Las ecuaciones diferenciales y sus respectivas simulaciones fueron.

$$\frac{\partial Q_{ch4}}{\partial q_{max,m}} = Y_{CH_4} q_m V$$

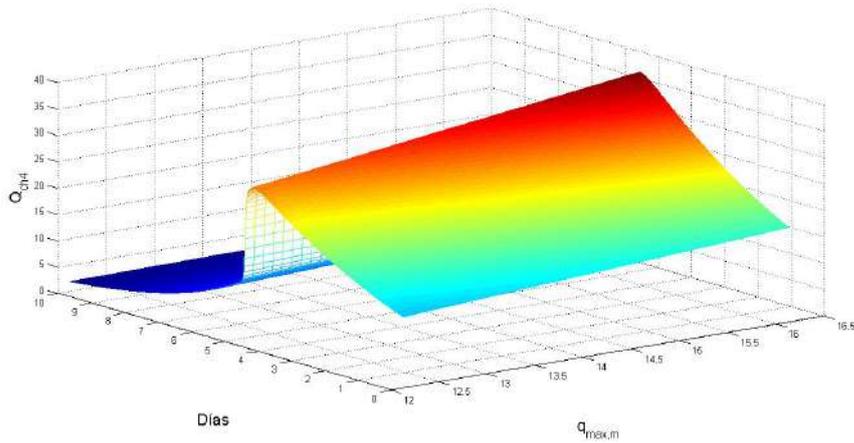


Figura 4.1: Dinámica de Q_{ch4} con respecto a $q_{max,m}$ y el tiempo d

$$\frac{\partial Q_{ch4}}{\partial Y_{CH_4}} = q_m x_m V$$

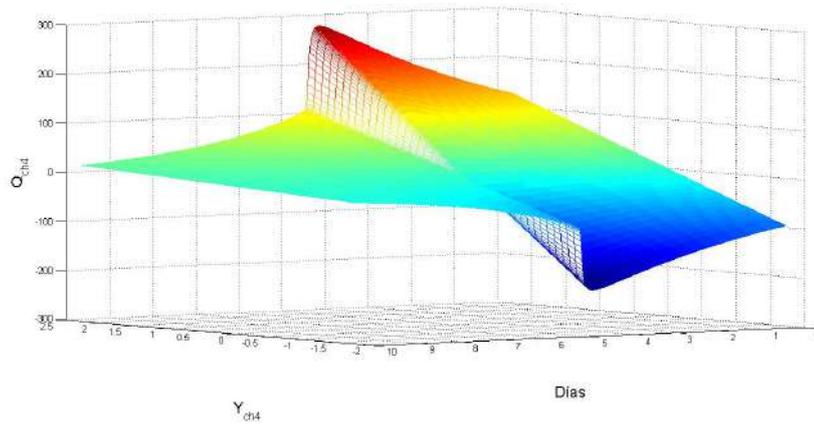


Figura 4.2: Dinámica de Q_{ch4} con respecto a Y_{ch4} y el tiempo d

$$\frac{\partial E_{out}}{\partial Y_M} = 0$$

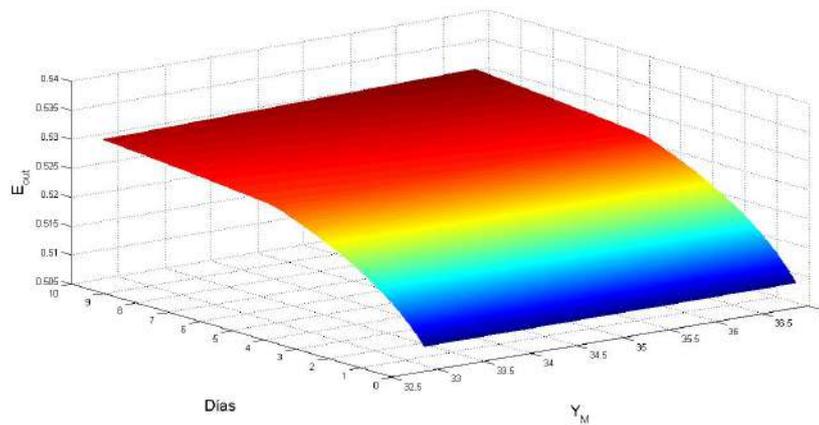


Figura 4.3: Dinámica de E_{out} con respecto a Y_M y el tiempo d

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial S}{\partial q_{max,e}} \right) = - \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{M_{ox}}{K_M + M_{ox}} \right) x_e \quad \text{con} \quad y_1 = \frac{\partial S}{\partial q_{max,e}}.$$

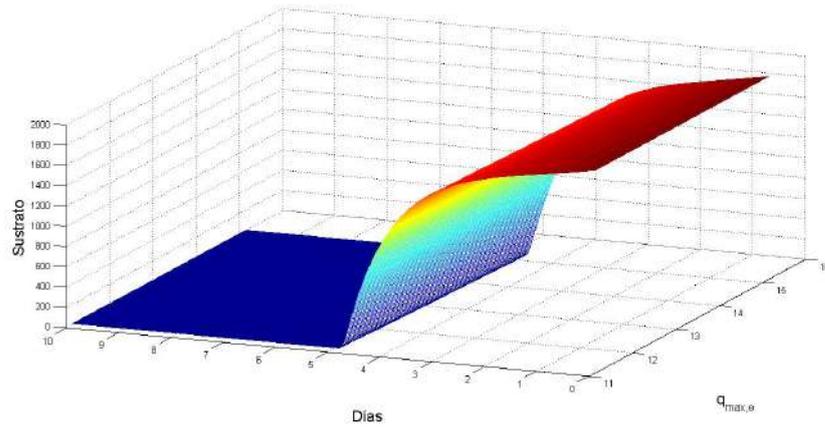


Figura 4.4: Dinámica del sustrato con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d

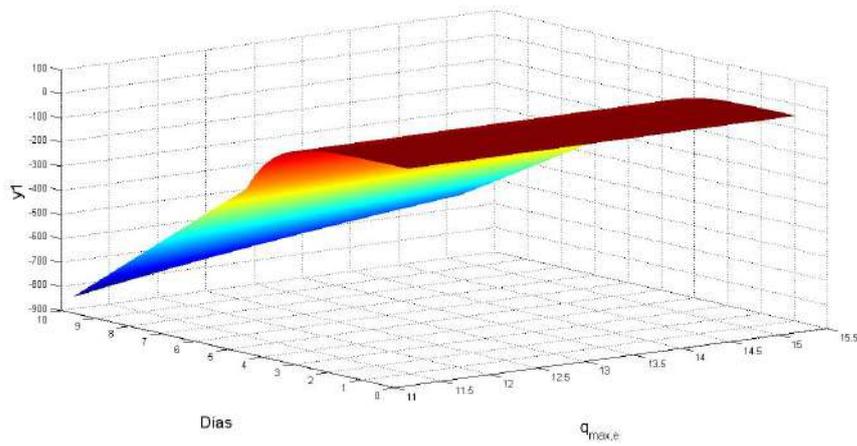


Figura 4.5: Gráfica para la ecuación diferencial y_1

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial M_{ox}}{\partial q_{max,e}} \right) = -Y_M \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \left(\frac{M_{ox}}{K_M + M_{ox}} \right) \quad \text{con} \quad y_2 = \frac{\partial M_{ox}}{\partial q_{max,e}}.$$

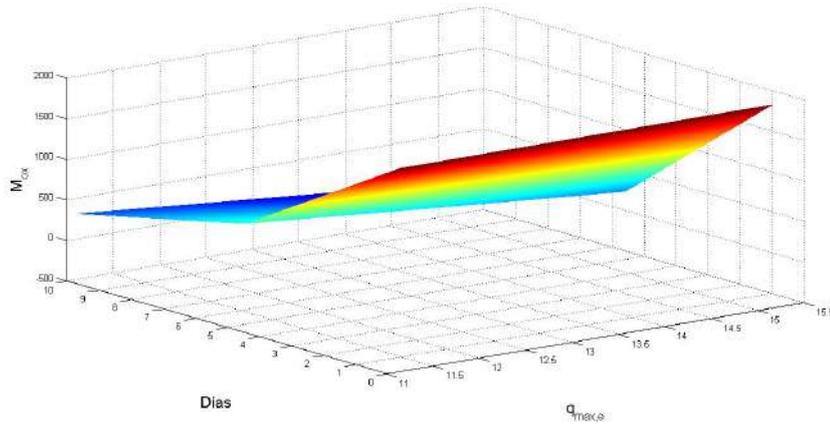


Figura 4.6: Dinámica de M_{ox} con respecto a $q_{max,e}$ y el tiempo d

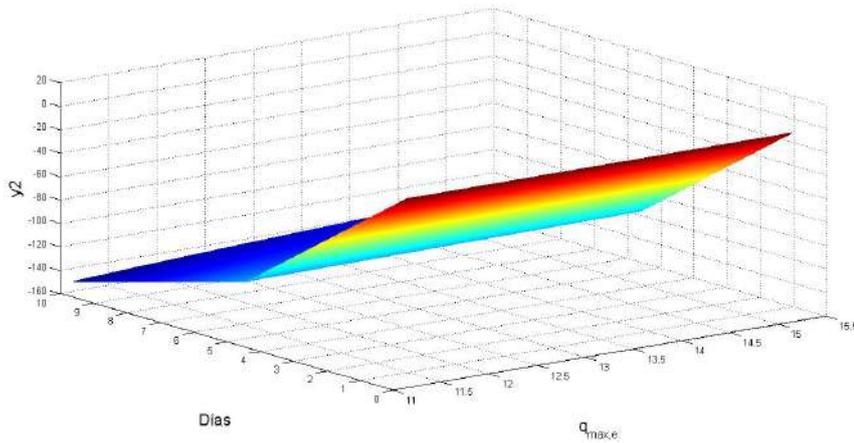


Figura 4.7: Gráfica para la ecuación diferencial y_2

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial S}{\partial q_{max,m}} \right) = - \left(\frac{S}{K_S + S} \right) x_m \quad \text{con} \quad y_3 = \frac{\partial S}{\partial q_{max,m}}.$$

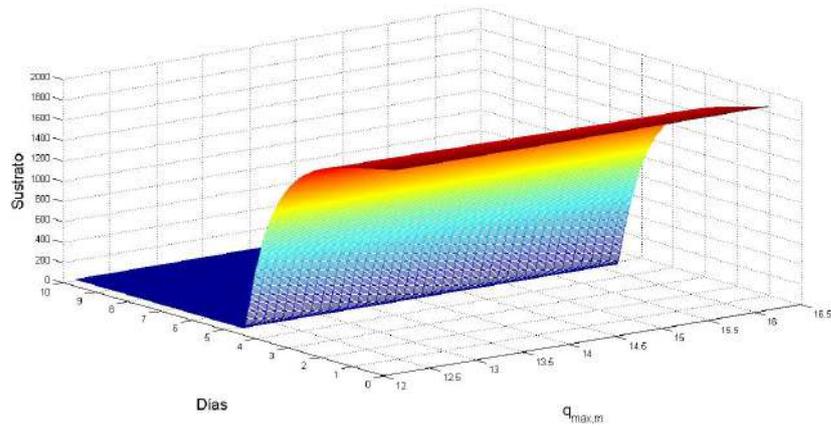


Figura 4.8: Dinámica del sustrato con respecto a $q_{max,m}$ y el tiempo d

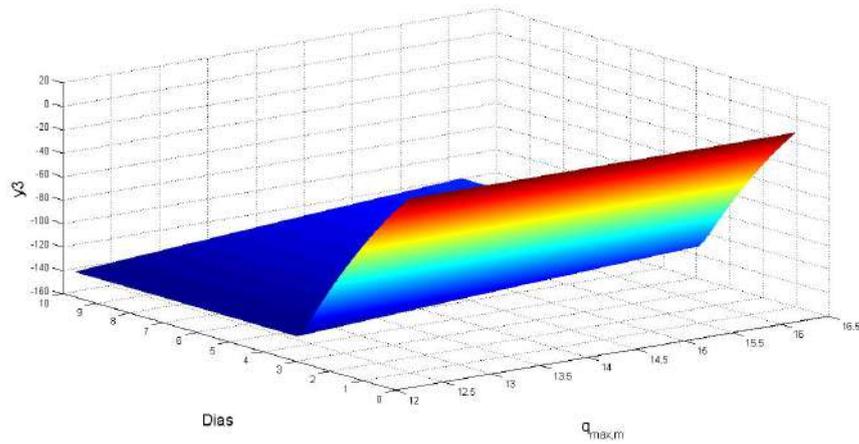


Figura 4.9: Gráfica para la ecuación diferencial y_3

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial M_{ox}}{\partial Y_M} \right) = -q_e \quad \text{con} \quad y_4 = \frac{\partial M_{ox}}{\partial Y_M}.$$

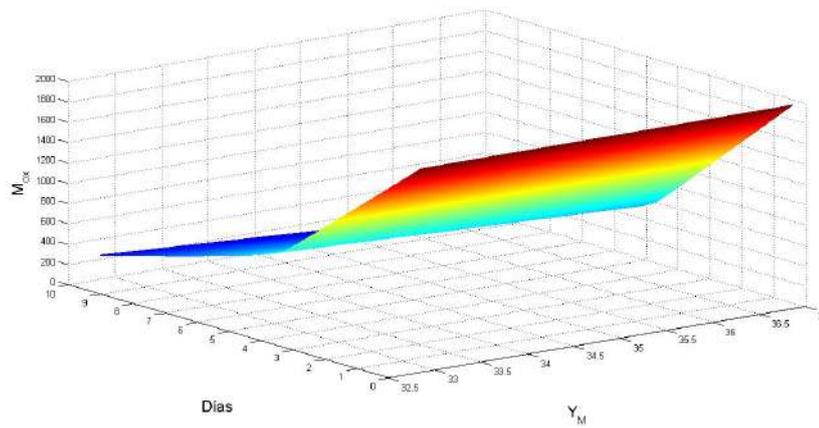


Figura 4.10: Dinámica de M_{ox} con respecto a Y_M y el tiempo d

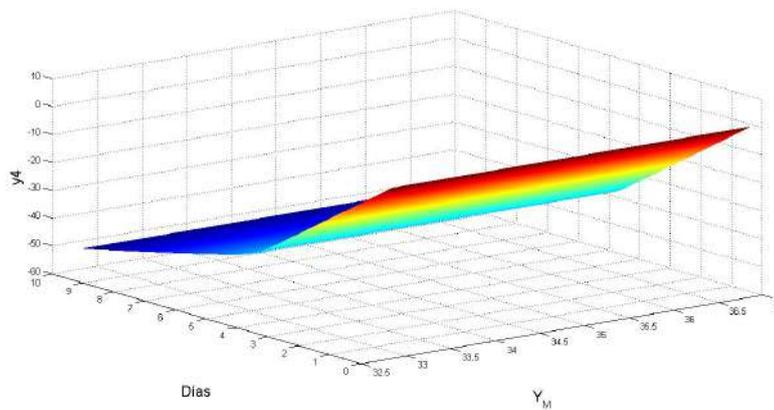


Figura 4.11: Gráfica para la ecuación diferencial y_4

Se trabajo de igual manera con la elipse de confianza la cual nos indica con que confianza los datos deberán de estar en dicha elipse dependiendo del nivel de confianza, se creo un programa que nos grafica la elipse de confianza, tomando como centro de la elipse las medias de los respectivos datos y relacionamos la matriz de covarianza con la elipse con su respectivo grado de confianza, las matrices de covarianza y centros se suponen con distribución normal las simulaciones se muestran a continuación.

Para los parametros $q_{max,e}$ Y $q_{max,m}$

$$covar = \begin{pmatrix} 0.5454 & 0.4832 \\ 0.4832 & 1.5143 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 13.14 \\ 14.12 \end{pmatrix}$$

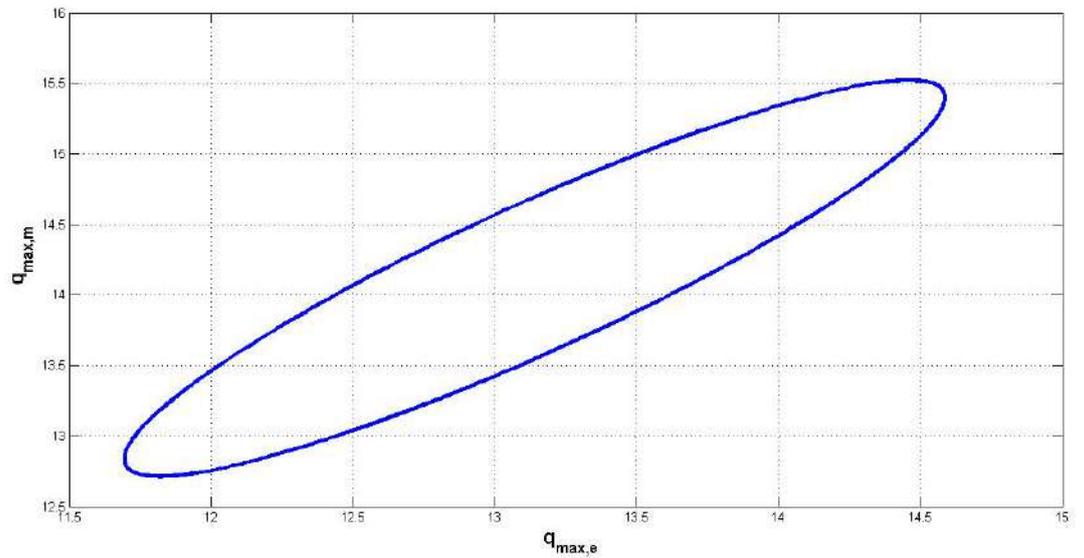


Figura 4.12: Elipse para los parametros $q_{max,e}$ Y $q_{max,m}$

Para los parámetros $q_{max,e}$ y Y_M

$$covar = \begin{pmatrix} 0.5454 & 0.3285 \\ 0.3285 & 1.7979 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 13.14 \\ 34.85 \end{pmatrix}$$

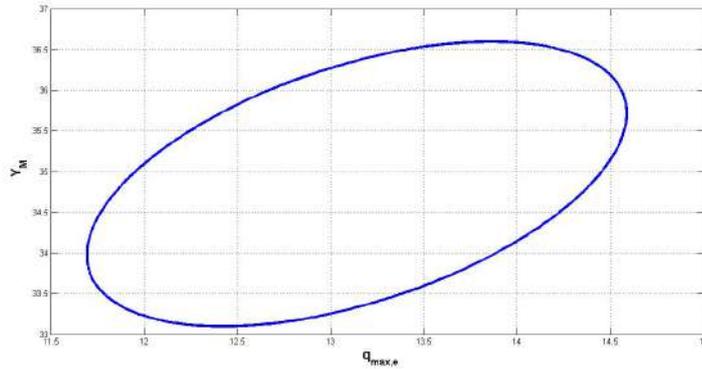


Figura 4.13: Elipse para los parámetros $q_{max,e}$ y Y_M

Para los parámetros $q_{max,m}$ y Y_M

$$covar = \begin{pmatrix} 0.5143 & 0.6248 \\ 0.6248 & 1.7979 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 14.12 \\ 34.85 \end{pmatrix}$$

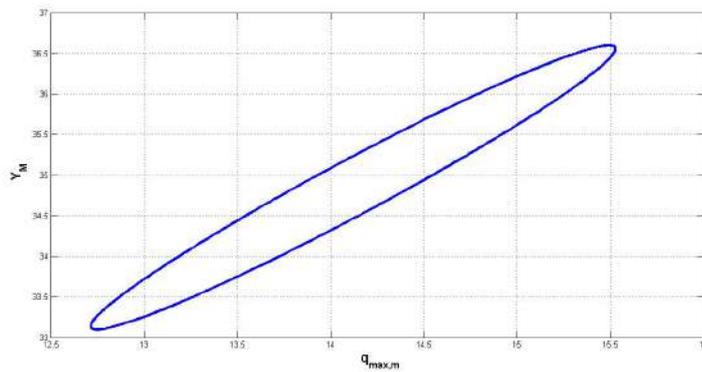


Figura 4.14: Elipse para los parámetros $q_{max,m}$ y Y_M

Para los parametros Y_M y Y_{ch4}

$$covar = \begin{pmatrix} 0.7979 & 0.4846 \\ 0.4846 & 1.7306 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 34.85 \\ 0.28 \end{pmatrix}$$

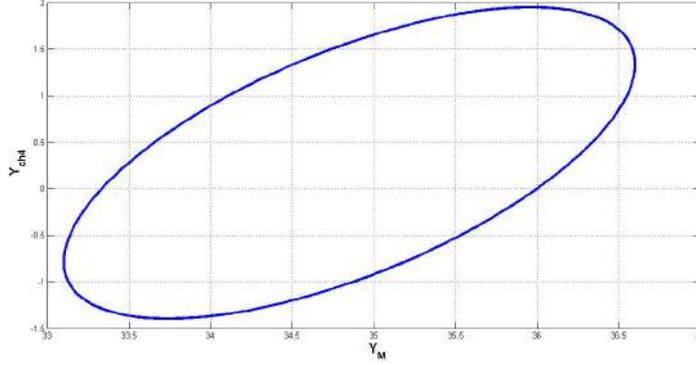


Figura 4.15: Elipse para los parametros Y_M y Y_{ch4}

4.1.3. Análisis de los puntos de equilibrio

En esta subsección analizamos los puntos de equilibrio del sistema de ecuaciones diferenciales dadas por las ecuaciones 2.37, 2.40, 2.41 y 2.39, estudiamos el caso cuando la biopelícula esta cubierta completamente ya que en ese caso el sistema de asimila al sistema trabajado en el capítulo 3, y se analizan en que caso los puntos de equilibrio son estables.

Como estudiamos el caso cuando la biopelícula cubre completamente el ánodo, entonces $x_e + x_m = X_{max}$ y por tanto $\alpha = 1/2$.

Con estas hipótesis los dos puntos críticos son $p_1 = (\omega_1, \omega_2, 0, \omega_3)$ y $p_2 = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$ donde

$$\omega_1 = \frac{aS_0 - \gamma I_{MFC}}{a} \quad , \quad \omega_2 = \frac{2\gamma I_{MFC} \mu_{max,e}}{YmFVq_{max,e}(D + 2K_{d,e})}$$

$$\omega_3 = \frac{K_m(A - B)}{-(A - B) + (2\mu_{max,e}\gamma I_{MFC} - 2\mu_{max,e}aS_0)}$$

$$\phi_1 = \frac{-K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}{-2\mu_{max,m} + (2K_{d,m} + D)} \quad , \quad \phi_2 = \frac{2\gamma I_{MFC} \mu_{max,e}}{YmFVq_{max,e}(D + 2K_{d,e})}$$

$$\phi_3 = \frac{C - E}{(-2\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D)G}$$

$$\phi_4 = \frac{K_m(H - L)}{N + L - H}$$

Donde a , A , B , C , E , G , H y L son las siguientes ecuaciones

$$a = YmFVD \quad , \quad A = 2K_{d,e}\gamma I_{MFC} + D\gamma I_{MFC}$$

$$B = aDK_{s,e} + 2aDS_0 + aDS_0 + 2K_{d,e}K_{s,e}aY$$

$$C = aDK_{s,m} + aDS_0 + 2aK_{s,m}K_{d,m} + 2aS_0K_{d,m} + 2\gamma I_{MFC}\mu_{max,m}$$

$$E = D\gamma I_{MFC} + 2aS_0\mu_{max,m} + 2\gamma I_{MFC}K_{d,m}$$

$$G = q_{max,m}YmFV\left(\frac{2K_{d,m} + D}{2\mu_{max,m}}\right)$$

$$H = 4K_{d,e}(K_{s,e}\mu_{max,m} + K_{s,m}K_{d,m}) + 2D(K_{d,e}K_{s,m} + K_{s,e}\mu_{max,m} + K_{s,m}K_{d,m}) + D^2K_{s,m}$$

$$L = K_{s,e}(4K_{d,e}K_{d,m} + 2K_{d,e}D + 2K_{d,m}D + D^2)$$

$$N = 4\mu_{max,e}K_{s,m}K_{d,m} + 2\mu_{max,e}K_{s,m}D$$

Usando un análisis de estabilidad lineal, usamos la matriz jacobiana de 4×4 sacada del sistema de ecuaciones diferenciales 2.37, 2.40, 2.41 y 2.39.

$$J(S, x_e, x_m, M_{ox}) = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & f_{14} \\ f_{21} & f_{22} & 0 & f_{24} \\ f_{31} & 0 & f_{33} & 0 \\ f_{41} & f_{42} & 0 & f_{44} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Donde

$$\begin{aligned}
f_{11} &= \frac{-q_{max,e}M_{ox}K_{s,e}x_e}{(K_m + M_{ox})(K_{s,e} + S)^2} - \frac{q_{max,m}x_mK_{s,m}}{(K_{s,m} + S)^2} - D \\
f_{12} &= \frac{-q_{max,e}SM_{ox}}{(K_m + M_{ox})(K_{s,e} + S)} \quad , \quad f_{13} = -\frac{q_{max,m}S}{(K_{s,m} + S)} \\
f_{14} &= \frac{-q_{max,e}SK_mx_e}{(K_m + M_{ox})^2(K_{s,e} + S)} \quad , \quad f_{21} = \frac{\mu_{max,e}M_{ox}K_{s,e}x_e}{(K_m + M_{ox})(K_{s,e} + S)^2} \\
f_{22} &= \mu_e - K_{d,e} - \frac{D}{2} \quad , \quad f_{24} = \frac{\mu_{max,e}SK_mx_e}{(K_m + M_{ox})^2(K_{s,e} + S)} \\
f_{31} &= \frac{\mu_{max,m}K_{s,m}x_m}{(K_{s,m} + S)^2} \quad , \quad f_{33} = \mu_m - K_{d,m} - \frac{D}{2} \\
f_{41} &= \frac{-q_{max,e}M_{ox}K_{s,e}Y}{(K_m + M_{ox})(K_{s,e} + S)^2} \quad , \quad f_{42} = \frac{-\gamma I_{MFC}}{mFVx_e^2} \\
f_{44} &= \frac{-q_{max,e}SK_mY}{(K_m + M_{ox})^2(K_{s,e} + S)}
\end{aligned}$$

La matriz jacobiana 4.3 en el punto p_1 es dada por

$$J(\omega_1, \omega_2, 0, \omega_3) = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & g_{14} \\ g_{21} & g_{22} & 0 & g_{24} \\ 0 & 0 & g_{33} & 0 \\ g_{41} & g_{42} & 0 & g_{44} \end{pmatrix}$$

Donde

$$\begin{aligned}
g_{11} &= \frac{(A - B)K_{s,e}\gamma I_{MFC}}{(aS_0 - \gamma I_{MFC})YmFV(D + 2K_{d,e}) \left(K_{s,e} + \frac{(aS_0 - \gamma I_{MFC})}{a} \right)^2} - D \\
g_{12} &= \frac{q_{max,e}(A - B)}{(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})(2\mu_{max,e})} \quad , \quad g_{13} = -\frac{q_{max,m}(aS_0 - \gamma I_{MFC})}{(aK_{s,m} + aS_0 - \gamma I_{MFC})}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{14} &= \frac{-2(aS_0 - \gamma I_{MFC})K_m \gamma I_{MFC} \mu_{max,e}}{YmFV(D + 2K_{d,e})(DEN)(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})} \\
g_{21} &= \frac{-\mu_{max,e}(A - B)K_{s,e} \gamma I_{MFC}}{(aS_0 - \gamma I_{MFC})YmFVq_{max,e}(D + 2K_{d,e}) \left(K_{s,e} + \frac{(aS_0 - \gamma I_{MFC})}{a} \right)^2} \\
g_{22} &= -\frac{(A - B)}{2(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})} - K_{d,e} - \frac{D}{2} \\
g_{24} &= \frac{2\mu_{max,e}^2(aS_0 - \gamma I_{MFC})K_m \gamma I_{MFC}}{YmFV(D + 2K_{d,e})(DEN)(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})} \\
g_{33} &= \frac{\mu_{max,m}(aS_0 - \gamma I_{MFC})}{(aK_{s,m} + aS_0 - \gamma I_{MFC})} - K_{d,m} - \frac{D}{2} \\
g_{41} &= \frac{q_{max,e}(A - B)K_{s,e}Y}{2\mu_{max,e}(\gamma I_{MFC} - aS_0) \left(K_{s,e} + \frac{(aS_0 - \gamma I_{MFC})}{a} \right)^2} \\
g_{42} &= -\frac{mFVY^2q_{max,e}^2(D + 2K_{d,e})^2}{4(\gamma I_{MFC}\mu_{max,e}^2)} \quad , \quad g_{44} = \frac{-q_{max,e}(aS_0 - \gamma I_{MFC})K_mY}{(DEN)(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})}
\end{aligned}$$

Donde

$$DEN = \left(K_m + \frac{K_m(A - B)}{(-A + B + 2\gamma I_{MFC}\mu_{max,e} - 2\mu_{max,e}aS_0)} \right)^2$$

La matriz jacobiana 4.3 evaluada en el punto p_1 tiene el polinomio característico

$$P(\lambda) = (\lambda - g_{33})(\lambda^3 + \rho_1\lambda^2 + \rho_2\lambda + \rho_3) \quad (4.4)$$

Donde

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= -(g_{11} + g_{22} + g_{44}) \\
\rho_2 &= g_{11}g_{22} + g_{11}g_{44} + g_{22}g_{44} - (g_{42}g_{24} + g_{21}g_{12} + g_{41}g_{14}) \\
\rho_3 &= g_{11}g_{42}g_{24} + g_{21}g_{12}g_{44} + g_{41}g_{14}g_{22} - (g_{21}g_{42}g_{14} + g_{41}g_{12}g_{24} + g_{11}g_{22}g_{44})
\end{aligned}$$

Teorema 4 *El punto de equilibrio p_1 es estable si se cumplen las siguientes condiciones*

$$i) \quad g_{33} < 0$$

$$ii) \quad -(g_{11} + g_{22} + g_{44}) > 0$$

$$iii) \quad g_{11}g_{42}g_{24} + g_{21}g_{12}g_{44} + g_{41}g_{14}g_{22} > g_{21}g_{42}g_{14} + g_{41}g_{12}g_{24} + g_{11}g_{22}g_{44}$$

iv)

$$g_{41}g_{14}(g_{11}+g_{44})-(g_{11}g_{22}+g_{11}g_{44})(g_{11}+g_{22}+g_{44})+(g_{42}g_{24}-g_{22}g_{44})(g_{22}+g_{44})+res > 0$$

Donde

$$res = g_{21}g_{42}g_{14} + g_{41}g_{12}g_{24}$$

Demostración: Primero, notemos que una raíz del polinomio 4.4 es

$$\lambda = g_{33}$$

por lo tanto, para que sea estable p_1 se debe de cumplir que $\lambda < 0$ entonces debe de ser $g_{33} < 0$ y así se tiene la primera condición para obtener la segunda, tercera y cuarta condición analizamos el polinomio de grado tres

$$\lambda^3 + \rho_1\lambda^2 + \rho_2\lambda + \rho_3$$

usando el criterio de Routh-Hurwitz para un polinomio de grado 3.

$\rho_1 > 0$ (primera condición del criterio de Routh-Hurwitz para un polinomio de grado 3) entonces debe de ser $-(g_{11} + g_{22} + g_{44}) > 0$.

$\rho_3 > 0$ (segunda condición del criterio de Routh-Hurwitz para un polinomio de grado 3) entonces debe de ser

$$g_{11}g_{42}g_{24} + g_{21}g_{12}g_{44} + g_{41}g_{14}g_{22} > g_{21}g_{42}g_{14} + g_{41}g_{12}g_{24} + g_{11}g_{22}g_{44}$$

$\rho_1\rho_2 > \rho_3$ (tercera condición del criterio de Routh-Hurwitz para un polinomio de grado 3) eliminando terminos y factorizando el residuo de la resta tenemos la cuarta condición. Lo que termina la demostración.

Se muestran cinco simulaciones que muestran el comportamiento del punto estable p_1 cuando este es estable desde diferentes perspectivas de las soluciones del sistema, se fueron variando los valores iniciales de las bacterias electrogénicas, metanogénicas y el mediador oxidado.

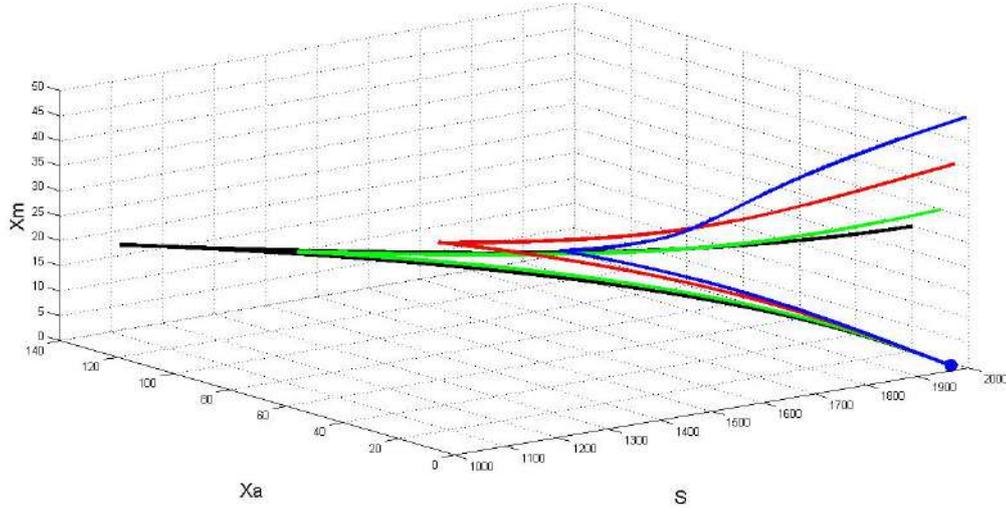


Figura 4.16: Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sustrato, bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.

Para hacer un análisis más profundo del punto de equilibrio p_1 notemos primero que todos los parámetros que componen el sistema de ecuaciones son mayores o iguales a cero, y que las funciones que componen a la matriz (4.3) en p_1 varían de ser mayores, menores o iguales a cero dependiendo de que valor tomen $(A - B)$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC})$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})$ y $(-A + B + 2\gamma I_{MFC}\mu_{max,e} - 2\mu_{max,e}aS_0)$ por tanto al analizar las funciones centrandonos en estos valores y aplicando el Teorema anterior podemos saber en que casos el punto p_1 es inestable.

Lema 6 *El punto de equilibrio p_1 es inestable cuando se cumple alguna de las siguientes condiciones:*

- i) $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) = 0$
- ii) $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) = 0$
- iii) $(-A + B + 2\gamma I_{MFC}\mu_{max,e} - 2\mu_{max,e}aS_0) = 0$
- iv) $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ y $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$

Demostración: Observemos primero cuando se cumplen los tres primeros casos del lema es decir si $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) = 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) = 0$ ó $(-A + B + 2\gamma I_{MFC}\mu_{max,e} - 2\mu_{max,e}aS_0) = 0$, entonces se indeterminan gran

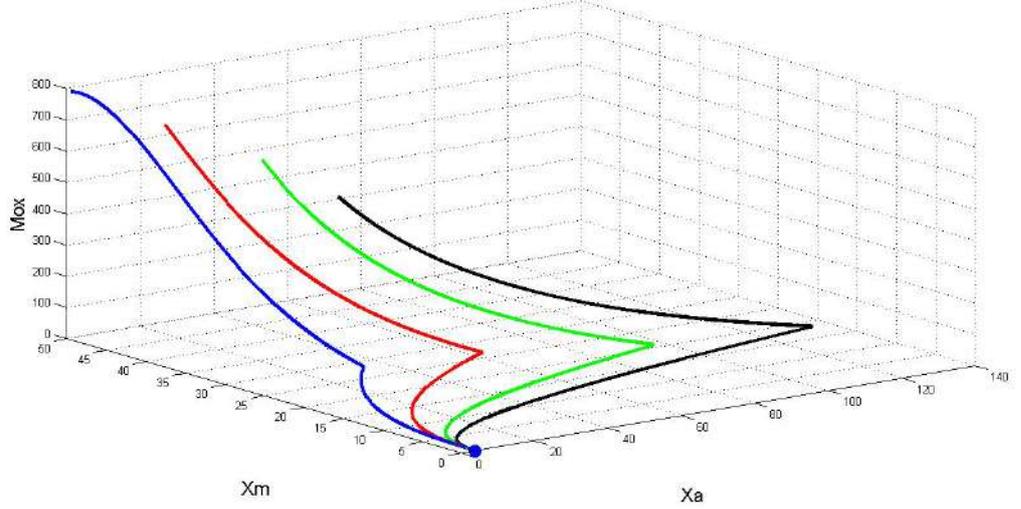


Figura 4.17: Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes M_{ox} , bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.

parte de nuestras funciones que componen a la matriz 4.3 en p_1 haciendolo inestable.

Para la condición (iv) si $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ y $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ entonces, $g_{12}, g_{21}, g_{41} = 0$, $g_{11}, g_{22}, g_{42}, g_{24} < 0$ y $g_{14}, g_{44} > 0$, aplicando el Teorema 3 se llega a la conclusión de que p_1 no es estable ya que se contradice la tercera condición de este Teorema. Lo que termina la demostración del lema.

Observemos que la segunda, tercera y cuarta condición del Teorema 3 solo dependen de las funciones $g_{11}, g_{12}, g_{14}, g_{21}, g_{22}, g_{24}, g_{41}, g_{42}$ y g_{44} . Esta observación tuvo como consecuencia otro resultado el cual fue que existen casos en los cuales se tienen el mismo valor las funciones de la matriz 4.3 en el punto p_1 ya sean positivo, negativo o cero.

Corolario 1 *Los casos donde los valores de las funciones de la matriz 4.3 en p_1 coinciden en signos ya sean positivo, negativo o igual a cero son*

$$\begin{aligned} \text{Caso 1 } (A - B) > 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0 \\ \text{y } (A - B) < 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0, (aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0 \end{aligned}$$

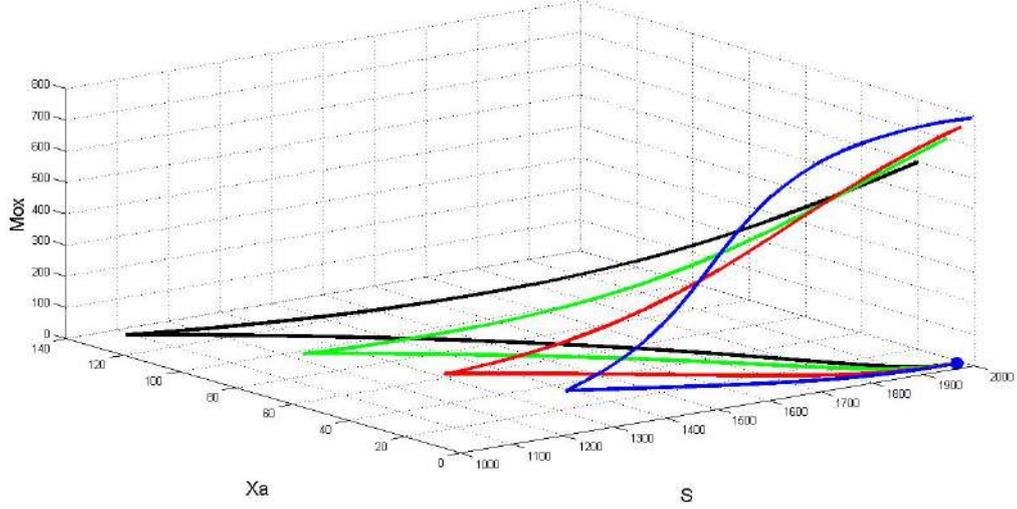


Figura 4.18: Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sustrato, M_{ox} y bacterias electrogénicas.

Caso 2 $(A - B) > 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$
y $(A - B) < 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$

Caso 3 $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$
y $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, en este caso p_1 solo debe de cumplir la condición i) del Teorema 3.

Demostración: La forma para llegar a este resultado es observar que valor ya sea positivo, negativo o cero tomaban las funciones g_{11} , g_{12} , g_{14} , g_{21} , g_{22} , g_{24} , g_{41} , g_{42} y g_{44} dependiendo cual sea el caso.

Entonces cuando $(A - B) > 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ y $g_1 < D$ tenemos que, g_{11} , g_{14} , g_{21} , g_{22} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{12} , g_{24} y $g_{41} > 0$.

Si $g_1 \geq D$ entonces, $g_{11} \geq 0$, g_{14} , g_{21} , g_{22} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{12} , g_{24} y $g_{41} > 0$.

Donde,

$$g_1 = \frac{(A - B)K_{s,e}\gamma I_{MFC}}{(aS_0 - \gamma I_{MFC})YmFV(D + 2K_{d,e}) \left(K_{s,e} + \frac{(aS_0 - \gamma I_{MFC})}{a} \right)^2}$$

Si $(A - B) > 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ entonces, g_{11} , g_{12} , g_{14} , g_{41} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{21} , g_{22} , g_{24} , g_{41} , g_{42} , $g_{44} > 0$

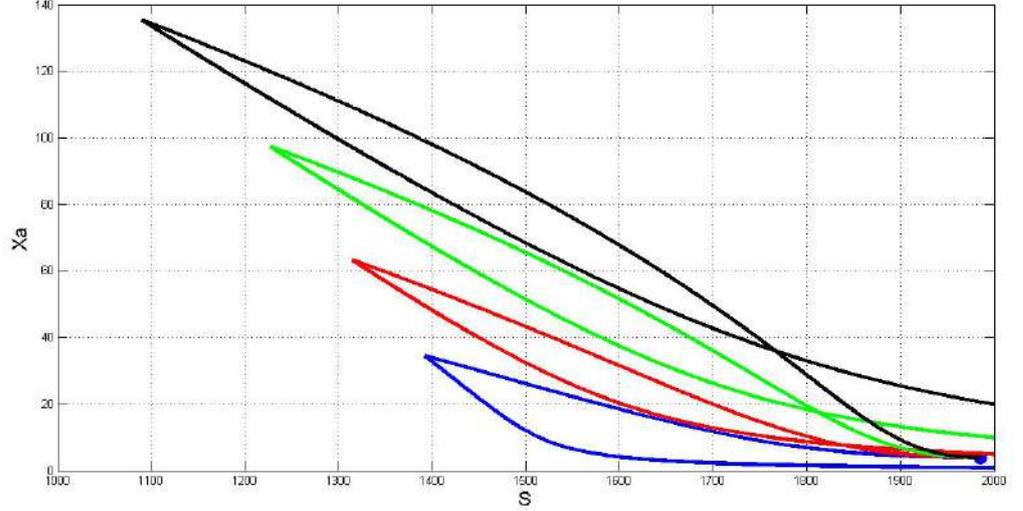


Figura 4.19: Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sustrato y bacterias electrogénicas.

Si $(A - B) < 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ y $g_2 > K_{d,e} + D/2$ entonces, g_{11} , g_{12} , g_{14} , g_{41} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{21} , g_{22} , g_{24} , g_{41} , g_{42} , $g_{44} > 0$.

Si $g_2 \leq K_{d,m} + D/2$ entonces, $g_{22} \leq 0$, y se cumple g_{11} , g_{12} , g_{14} , g_{41} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{21} , g_{24} , g_{41} , g_{42} , $g_{44} > 0$.

Donde

$$g_2 = -\frac{(A - B)}{2(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC})}$$

Si $(A - B) < 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ y $g_1 < D$ tenemos que, g_{11} , g_{14} , g_{21} , g_{22} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{12} , g_{24} y $g_{41} > 0$.

Si $g_1 \geq D$ entonces, $g_{11} \geq 0$, g_{14} , g_{21} , g_{22} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y g_{12} , g_{24} y $g_{41} > 0$.

Si $(A - B) = 0$ y $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ entonces, g_{12} , g_{21} , $g_{41} = 0$, g_{11} , g_{22} , g_{14} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y $g_{24} > 0$.

Si $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ y $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ entonces, g_{12} , g_{21} , $g_{41} = 0$, g_{11} , g_{22} , g_{14} , g_{42} , $g_{44} < 0$ y $g_{24} > 0$.

Como podemos observar el caso $(A - B) > 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ coincide con el caso $(A - B) < 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$.

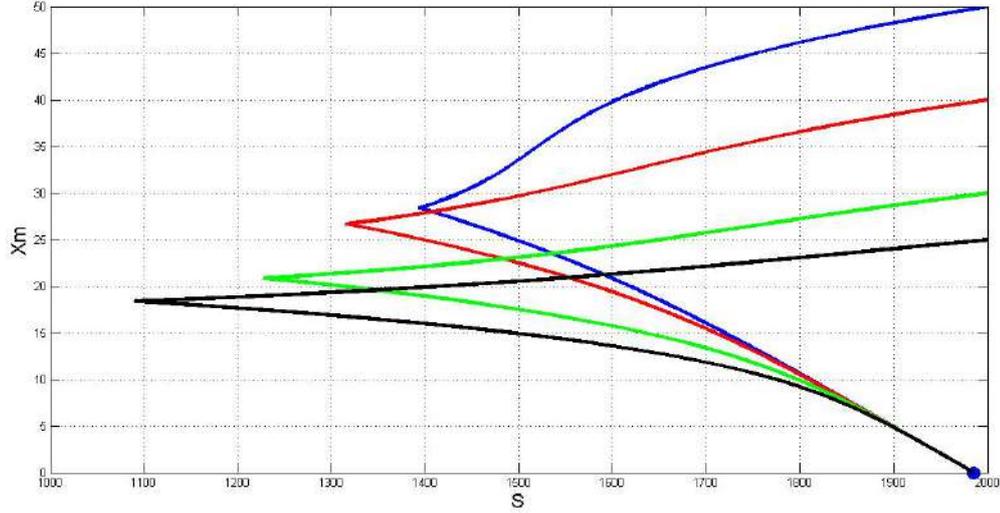


Figura 4.20: Simulación del punto de equilibrio p_1 estable con ejes del sustrato y bacterias metanogénicas

El caso $(A - B) > 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ coincide con el caso $(A - B) < 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$.

El caso $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ coincide con el caso $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$.

En el caso 3 cuando $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$ o $(A - B) = 0$, $(aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$, $(aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$ se puede reducir la tercera y cuarta condición del Lema como

$$\text{iii) } g_{42}g_{24} < g_{22}g_{44}$$

$$\text{iv) } (g_{42}g_{24} - g_{22}g_{44})(g_{22} + g_{44}) > (g_{11}g_{22} + g_{11}g_{44})(g_{11} + g_{22} + g_{44})$$

y ver inmediatamente que p_1 es estable si se cumple la condición i) del Teorema 3.

Lo que finaliza la demostración del corolario.

Se finaliza el análisis del punto de equilibrio p_1 mostrando en que casos se puede dar la estabilidad

Observación 1 *Existen cinco distintos casos donde se puede dar la estabilidad del punto de equilibrio de p_1 .*

$$\text{Caso 1 } (A - B) > 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0 \\ y (A - B) < 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0, (aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0$$

$$\text{Caso 2 } (A - B) > 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0, (aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$$

$$\text{Caso 3 } (A - B) > 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0, (aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0 \\ y (A - B) < 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$$

$$\text{Caso 4 } (A - B) < 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0, (aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0$$

$$\text{Caso 5 } (A - B) = 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) > 0 \\ y (A - B) = 0, (aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0, (aK_{s,e} + aS_0 - \gamma I_{MFC}) < 0,$$

De manera similar analizamos el segundo punto de equilibrio vía análisis de estabilidad lineal. Primero evaluamos el punto de equilibrio p_2 en nuestra matriz jacobiana para tener la siguiente matriz

$$J(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4) = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} & h_{14} \\ h_{21} & h_{22} & 0 & h_{24} \\ h_{31} & 0 & h_{33} & 0 \\ h_{41} & h_{42} & 0 & h_{44} \end{pmatrix}$$

Donde

$$h_{11} = h_1 + h_2 - D$$

$$h_{12} = \frac{q_{max,e} K_{s,m} (2K_{d,m} + D)(H - L)}{(K_{s,e}(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D))(N)}$$

$$h_{13} = \frac{q_{max,m}(2K_{d,m} + D)}{-\mu_{max,m}}$$

$$h_{14} = \frac{2K_{s,m}(2K_{d,m} + D)K_m\gamma I_{MFC}\mu_{max,e}}{(DEN_2)(K_{s,e}(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D))}$$

$$h_{21} = \frac{2\mu_{max,e}^2(H - L)K_{s,e}\gamma I_{MFC}}{YmFvq_{max,e}(D + 2K_{d,e})N \left(K_{s,e} - \frac{K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}{-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D} \right)^2}$$

$$h_{22} = h_3 - K_{d,e} - \frac{1}{2}D$$

$$h_{24} = -\frac{2\mu_{max,e}^2 K_{s,m}(2K_{d,m} + D)K_m \gamma I_{MFC}}{q_{max,e}(DEN_2)(K_{s,e}(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D))}$$

$$h_{31} = \frac{\mu_{max,m} K_{s,m}(C - E)}{(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D)G \left(K_{s,m} - \frac{K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}{-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D} \right)^2}$$

$$h_{33} = K_{d,m} + \frac{1}{2}D$$

$$h_{41} = \frac{-q_{max,e}(H - L)K_{s,e}Y}{N \left(K_{s,e} - \frac{K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}{-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D} \right)^2}$$

$$h_{42} = -\left(\frac{1}{4}\right) \frac{mFvY^2 q_{max,e}^2 (D + 2K_{d,e})^2}{\gamma I_{MFC} \mu_{max,e}^2}$$

$$h_{44} = \frac{q_{max,e} K_{s,m}(2K_{d,m} + D)K_m Y}{\left(km + \frac{km(H - L)}{N + L - H} \right)^2 (K_{s,e}(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D))}$$

Donde

$$h_1 = \frac{-(2(H - L))K_{s,e} \gamma I_{MFC} \mu_{max,e}}{YmFv(D + 2K_{d,e})N \left(K_{s,e} - \frac{K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}{(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D)} \right)^2}$$

$$h_2 = -\frac{q_{max,m}(C - E)K_{s,m}}{(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D)G \left(K_{s,m} - \frac{K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}{-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D} \right)^2}$$

$$h_3 = -\frac{2(H - L)}{K_{s,e}(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)}$$

$$DEN_2 = YmFv(D + 2K_{d,e}) \left(K_m + \frac{K_m(H - L)}{N + L - H} \right)^2$$

La matriz jacobiana 4.3 evaluada en el punto p_2 tiene el polinomio característico

$$P(\lambda) = \lambda^4 + \Gamma_1\lambda^3 + \Gamma_2\lambda^2 + \Gamma_3\lambda + \Gamma_4 \quad (4.5)$$

Donde

$$\Gamma_1 = -(h_{11} + h_{44} + h_{22} + h_{33})$$

$$\Gamma_2 = h_{11}(h_{22} + h_{33} + h_{44}) + h_{22}(h_{33} + h_{44}) + h_{33}h_{44} - (h_{31}h_{13} + h_{41}h_{14} + h_{42}h_{24} + h_{21}h_{12})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_3 = & h_{41}h_{14}(h_{33} + h_{22}) + h_{21}h_{12}(h_{33} + h_{44}) + h_{42}h_{24}(h_{11} + h_{33}) + h_{31}h_{13}(h_{22} + h_{44}) \\ & - (h_{11}h_{22}(h_{33} + h_{44}) + h_{21}h_{42}h_{14} + h_{41}h_{12}h_{24} + h_{33}h_{44}(h_{11} + h_{22})) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_4 = & h_{21}h_{42}h_{14}h_{33} + h_{31}h_{42}h_{13}h_{24} + h_{11}h_{22}h_{33}h_{44} + h_{41}h_{12}h_{24}h_{33} \\ & - (h_{31}h_{13}h_{22}h_{44} + h_{41}h_{14}h_{22}h_{33} + h_{11}h_{42}h_{24}h_{33} + h_{21}h_{12}h_{33}h_{44}) \end{aligned}$$

Ya que hemos definido el polinomio característico de la matriz 4.3 en el punto de equilibrio p_2 podemos determinar bajo que condiciones p_2 es estable.

Teorema 5 *El punto de equilibrio p_2 es estable si se cumplen las siguientes condiciones*

i) $\Gamma_1 > 0$

ii) $\Gamma_3 > 0$

iii) $\Gamma_4 > 0$

iv) $\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3 > \Gamma_3^2 + \Gamma_1^2\Gamma_4$

Demostración: Usando el criterio de Routh–Hurwitz tenemos que p_2 es estable si se cumplen las 4 condiciones descritas en el Teorema. Con esto se termina la demostración.

A continuación se muestran cinco simulaciones que muestran el comportamiento del punto de equilibrio p_2 cuando este es inestable desde diferentes perspectivas de las soluciones del sistema, se fueron variando los valores iniciales de las bacterias electrogénicas y el mediador oxidado.

Para hacer un análisis mas profundo del punto de equilibrio p_2 notemos que todos los parametros que componen el sistema de ecuaciones son mayores o iguales a cero, y que las funciones que componen a la matriz (4.3) en p_2 varían de ser mayores, menores o iguales a cero dependiendo de que valor

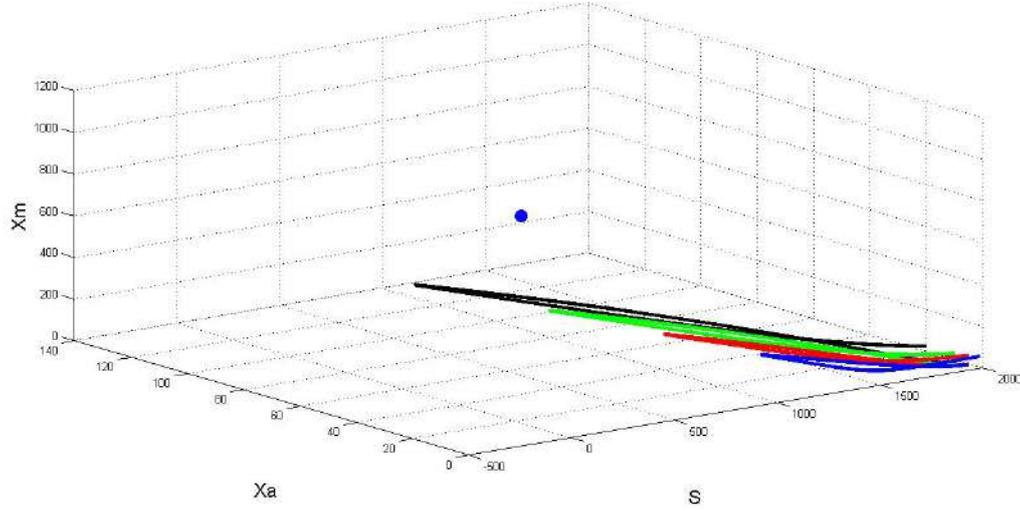


Figura 4.21: Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del sustrato, bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.

tomen $(H - L)$, $(C - E)$, $(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D)$ y $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D))$ por tanto al analizar las funciones centrandonos en estos valores y aplicando el Teorema 3 podemos saber en que casos el punto p_2 es inestable.

Lema 7 *El punto de equilibrio p_2 es inestable cuando se cumple alguna de las siguientes condiciones:*

- i) $(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) = 0$
- ii) $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) = 0$

Demostración: Cuando se cumplen alguna de las dos condiciones del lema es decir si $(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) = 0$ ó $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) = 0$, entonces se indeterminan gran parte de nuestras funciones que componen a la matriz 4.3 en p_2 haciendolo inestable. Lo que termina la demostración.

Notemos que la función h_{13} , $h_{42} < 0$, y las funciones $h_{33} > 0$, esta observación nos fue útil en el siguiente resultado el cual se resume en que existen casos en los cuales se tienen el mismo valor de las funciones de la matriz 4.3 en el punto p_2 ya sea positivo, negativo o cero.

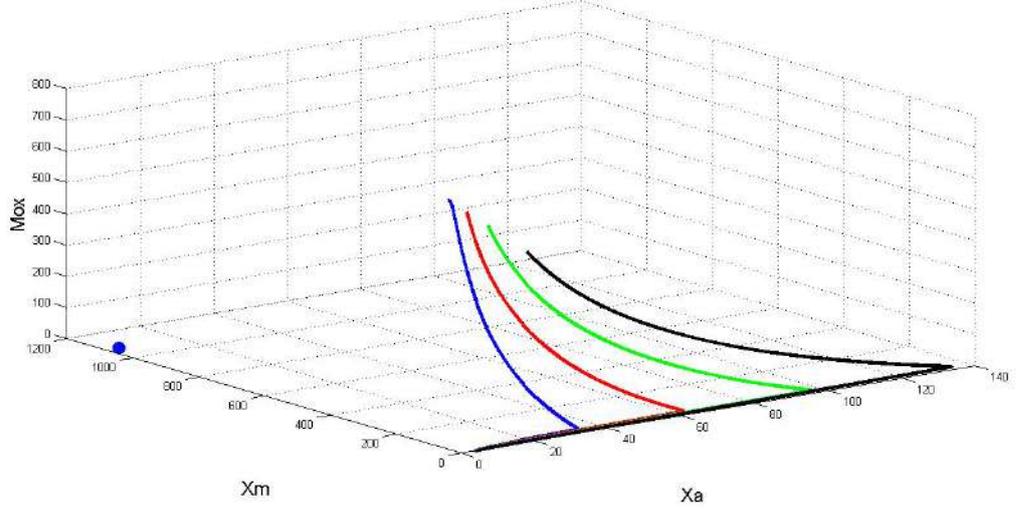


Figura 4.22: Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes M_{ox} , bacterias electrogénicas y bacterias metanogénicas.

Corolario 2 *Los casos donde los valores de las funciones de la matriz 4.3 en p_2 coinciden en signos ya sean positivo, negativo o igual a cero son*

$$\text{Caso 1 } (H - L) > 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) > 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

$$\text{Caso 2 } (H - L) > 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) > 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

$$\text{Caso 3 } (H - L) > 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) > 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

$$\text{Caso 4 } (H - L) > 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

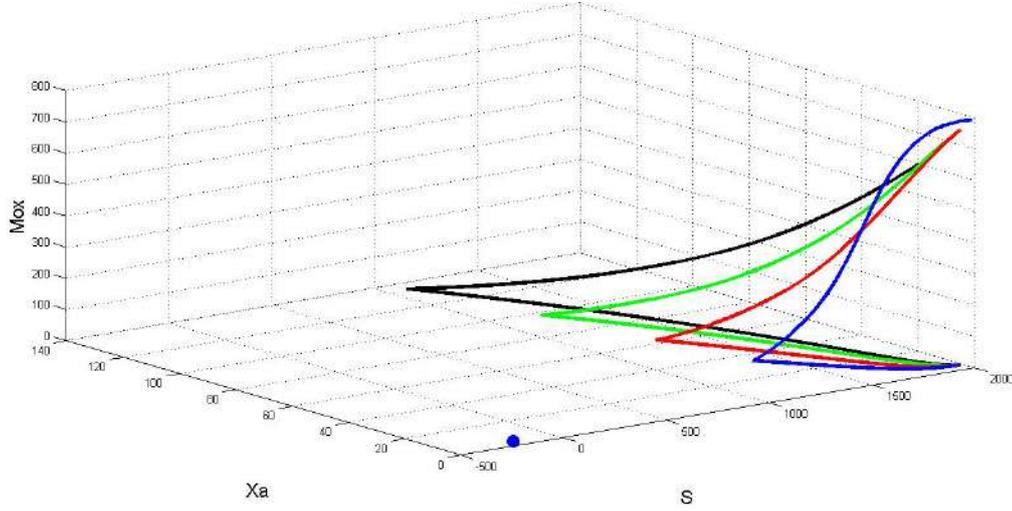


Figura 4.23: Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del sustrato, M_{ox} y bacterias electrogénicas.

Coincide cuando

$$(H - L) > 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Caso 5 $(H - L) > 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$

Coincide cuando

$$(H - L) > 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Caso 6 $(H - L) > 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$

Coincide cuando

$$(H - L) > 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Caso 7 $(H - L) < 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$

Coincide cuando

$$(H - L) < 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

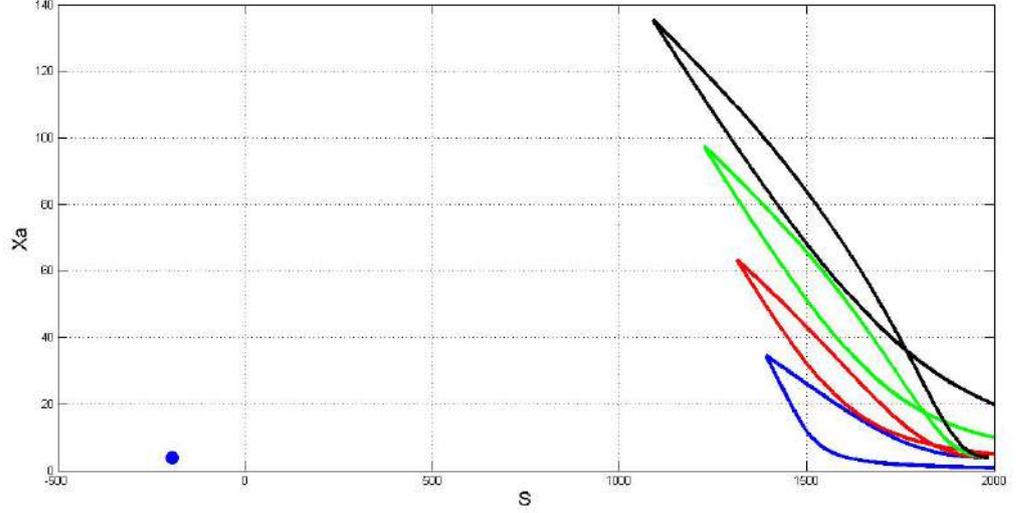


Figura 4.24: Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del sustrato y bacterias electrogénicas.

Caso 8 $(H - L) < 0$, $(C - E) > 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$

Coincide cuando

$(H - L) < 0$, $(C - E) < 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$

Caso 9 $(H - L) < 0$, $(C - E) > 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$

Coincide cuando

$(H - L) < 0$, $(C - E) < 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$

Caso 10 $(H - L) < 0$, $(C - E) > 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$

Coincide cuando

$(H - L) < 0$, $(C - E) < 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$

Caso 11 $(H - L) < 0$, $(C - E) = 0$, $(-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0$,
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$

Coincide cuando

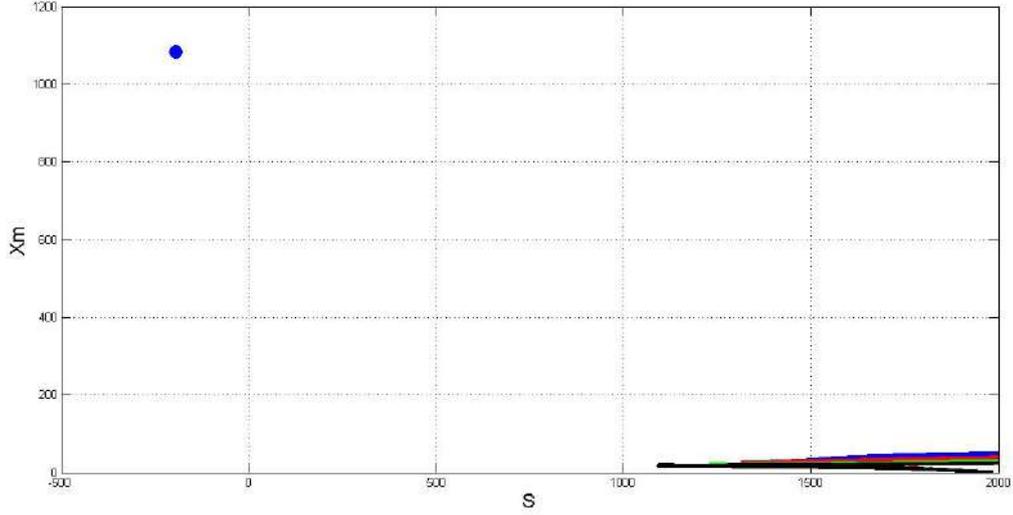


Figura 4.25: Simulación del punto de equilibrio p_2 inestable con ejes del M_{ox} y bacterias electrogénicas.

$$(H - L) < 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Caso 12 $(H - L) < 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$
Coincide cuando

$$(H - L) < 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Caso 13 $(H - L) = 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$
Coincide cuando

$$(H - L) = 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Caso 14 $(H - L) = 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$
Coincide cuando

$$(H - L) = 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0, \\ (K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Caso 15 $(H - L) = 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0,$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) = 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Caso 16 $(H - L) = 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0,$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) = 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Caso 17 $(H - L) = 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) = 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0,$$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$$

Caso 18 $(H - L) = 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Coincide cuando

$$(H - L) = 0, (C - E) = 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0,$$

$$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) < 0$$

Demostración: La forma para llegar a este resultado es observar que valor ya sea positivo, negativo o cero tomaban las funciones $h_{11}, h_{12}, h_{14}, h_{21}, h_{22}, h_{24}, h_{31}, h_{41}$ y h_{44} dependiendo cual sea el caso.

Para el caso $(H - L) > 0, (C - E) > 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) > 0,$
 $(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$ se tienen que las funciones
 $h_{11}, h_{22}, h_{24}, h_{41} < 0$ y las funciones $h_{12}, h_{14}, h_{21}, h_{31}, h_{44} > 0.$

De manera similar se hace para el caso $(H - L) > 0, (C - E) < 0, (-\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) < 0,$

$(K_{s,e}(\mu_{max,m} + 2K_{d,m} + D) - K_{s,m}(2K_{d,m} + D)) > 0$ se tienen que las funciones
 $h_{11}, h_{22}, h_{24}, h_{41} < 0$ y las funciones $h_{12}, h_{14}, h_{21}, h_{31}, h_{44} > 0$ y notamos
que ambos casos coinciden por eso los relacionamos, de manera análoga se
hacen los casos restantes para tener las 18 relaciones descritas en el corolario.

Con el análisis realizado a los dos puntos de equilibrio del sistema de ecuaciones compuesto por las ecuaciones diferenciales 2.37, 2.39, 2.40 y 2.41 se desarrollo un algoritmo y se programo en matlab, dicho programa nos indica cuando los puntos de equilibrio p_1 y p_2 son estables o inestables dependiendo de los valores de los parametros que tomen en el modelo.

4.2. Optimización usando teoría de control

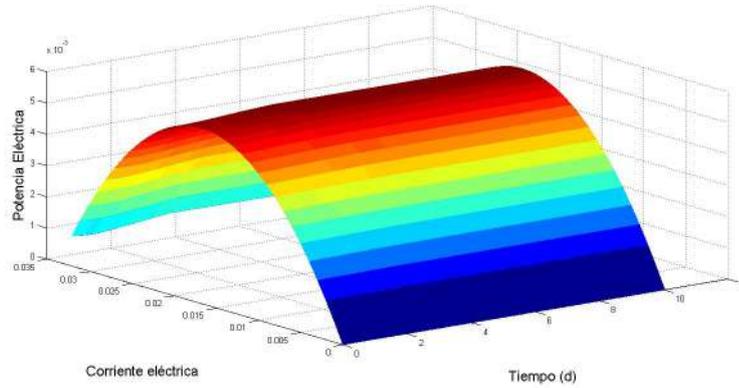


Figura 4.26: Potencia eléctrica para $R_{int} = 20$ y variando $0 < I < 0.022$ A

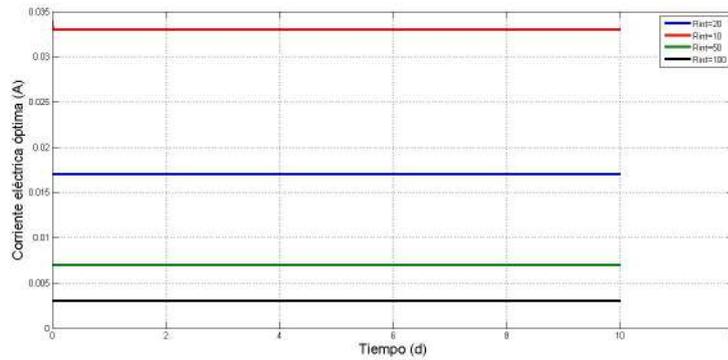
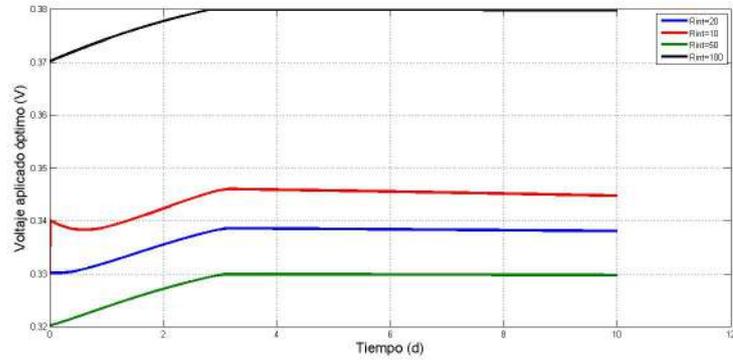
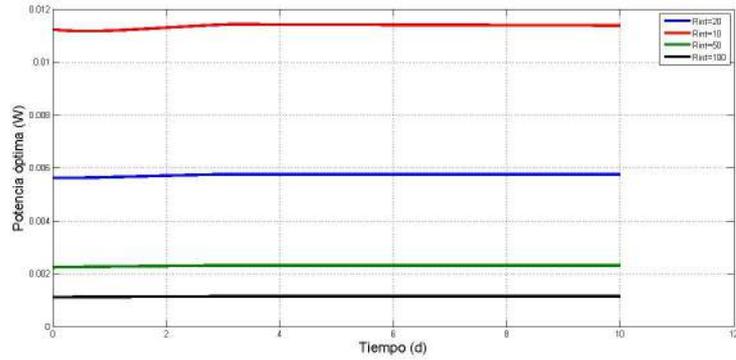


Figura 4.27: Corriente óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$

Primero definimos nuestra función objetivo usando la función de potencia descrita en Pinto et al.[8] ecuación 2.45 y agregando los controles $u = (I_{MFC}, D)$ Definimos nuestra función objetivo usando las variables y controles

$$P_{MFC} = I_{MFC} E_{out} \quad (4.6)$$

Probaremos que existe entonces un control óptimo $u^* = (I_{MFC}^*, D^*)$.

Figura 4.28: Voltaje de salida óptimo para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$ Figura 4.29: Potencia eléctrica óptima para $R_{int} = 20, 10, 50, 100$

4.2.1. Existencia de control óptimo u^*

Primero notemos que la potencia es mayor a cero cuando $0 < I_{MFC}$ y $0 < E_{out}$ (solo trabajaremos con I_{MFC} positiva) por tanto usando la definición de voltaje 2.43 en términos de corriente I_{MFC} y de la resistencia interna R_{int} tenemos la desigualdad

$$0 \leq I_{MFC} \leq \frac{E_{OCP}}{R_{int}}$$

y que el control D solo puede tomar dos valores $D = \{0, 1\}$, 0 si no hay alimentación y 1 si hay alimentación en la celda.

Notemos que

$$u \in K = \left\{ (I_{MFC}, D) \mid 0 \leq I_{MFC} \leq \frac{E_{OCP}}{R_{int}}, D = \{0, 1\} \right\} \subset \mathbb{R}^2$$

y definimos

$$\phi(u) = I_{MFC}(E_{out}) \quad (4.7)$$

y sea

$$d = \sup_{u \in K} \phi(u) \quad (4.8)$$

Teorema 6 Para $E_{out} \geq 0$ existe control óptimo $u^* = \left(\frac{E_{OCP}}{2R_{int}}, D^* \right)$, y existe el supremo $\phi(u)$ y esta definido como

$$d = \frac{(E_{OCP})^2}{4R_{int}}$$

donde D^* es el control de llenado para hacer $M_{ox} \approx 0$

Demostración. Como suponemos que $M_{ox} \approx 0$ entonces, $\eta_{conc} \approx 0$ y además con esto tenemos, $P_{MFC}(0) = 0$, $P_{MFC}\left(\frac{E_{OCP}}{R_{int}}\right) = 0$ y que $P_{MEC} > 0$ cuando

$$0 < I_{MEC} < \frac{E_{OCP}}{R_{int}}$$

entonces, como P_{MFC} es continua en el intervalo cerrado $\left[0, \frac{E_{OCP}}{R_{int}}\right]$ y continua en $\left(0, \frac{E_{OCP}}{R_{int}}\right)$, por el teorema de Rolle existe el máximo, en este caso el supremo. Ahora con el control D^* , y usando la función de potencia en términos de corriente tenemos

$$P_{MFC} = I_{MFC}(E_{OCP} - R_{int}I_{MFC})$$

derivando esta última ecuación con respecto al tiempo

$$\frac{\partial P_{MFC}}{\partial I_{MFC}} = E_{OCP} - 2R_{int}I_{MFC}$$

e igualando la derivada $\frac{\partial P_{MFC}}{\partial I_{MFC}} = 0$ y despejando I_{MFC} tenemos

$$I_{MFC}^* = \frac{E_{OCP}}{2R_{int}}$$

como existe el máximo y el valor de $\frac{E_{OCP}}{2R_{int}} \in K$ hace cero la derivada parcial $\frac{\partial P_{MFC}}{\partial I_{MFC}}$ entonces la potencia óptima P_{MFC} es

$$\begin{aligned} P_{MFC} &= \left(\frac{E_{OCP}}{2R_{int}} \right) \left(E_{OCP} - R_{int} \frac{(E_{OCP})}{2R_{int}} \right) \\ &= \left(\frac{E_{OCP}}{2R_{int}} \right) \left(E_{OCP} - \frac{E_{OCP}}{2} \right) \\ &= \frac{(E_{OCP})^2}{4R_{int}} \end{aligned}$$

Lo que termina la demostración.

Una vez que se demostró que existe el control óptimo se procedio a crear un algoritmo en Matlab para simular la función objetivo dependiendo del control u los resultados se muestran en la siguiente subsección.

4.2.2. Algoritmo y programa

Se uso el siguiente algoritmo para desarrollar el programa y sacar las simulaciones con valores iniciales dados.

- i) Dar un control inicial u_0 que pertenezca a las restricción.
- ii) Calcular la solución del sistema de ecuaciones diferenciales del sistema con el control u_0 .
- iii) Calcular el control óptimo usando las restricciones.
- iv) Calcular la solución del sistema de ecuaciones diferenciales del sistema con el control u_n (es el control generado por u_{n-1}).
- iv) Calcular P_{MFC} usando el control óptimo
- vi) Graficar las simulaciones.

Como se menciona anteriormente se saco un programa usando el software MATLAB y el algoritmo anterior.

Una vez que se finalizo el programa se sacaron las simulaciones, las cuales son

4.3. COMPARACIÓN NUMÉRICA DE LOS MODELOS DEL CAPÍTULO 3 Y 4107

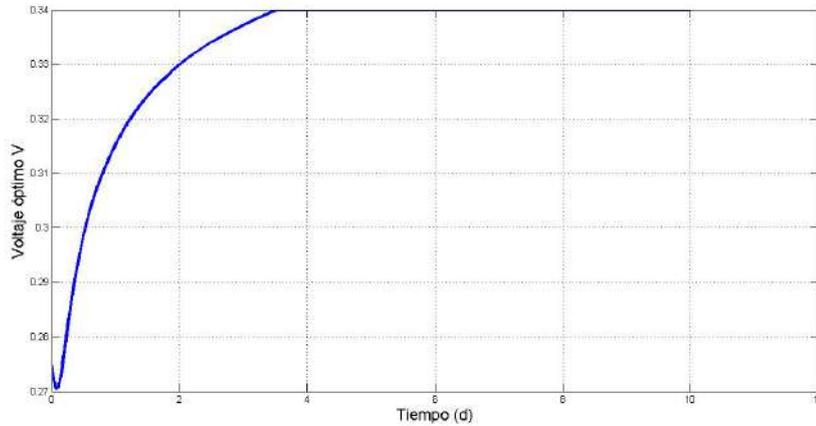


Figura 4.30: Voltaje de salida de la celda con respecto al tiempo

4.3. Comparación numérica de los modelos del capítulo 3 y 4

En esta sección comparamos dos modelos de manera numérica, el primer modelo es el mismo que el del capítulo 3 para MFC [8] el cual llamaremos modelo 1 y el segundo modelo fue trabajado en este capítulo el cual definimos modelo 2.

Se hicieron las simulaciones de ambos modelos y se compararon en un intervalo de tiempo de 10 días, posteriormente se sacaron los errores máximos obtenidos de S , x_e , x_m , M_{ox} e I_{MFC} de cada modelo los resultados fueron los siguientes

$$\begin{aligned} \max|S_1 - S_2| &= ,0482 \\ \max|x_{e1} - x_{e2}| &= 1,6331 \\ \max|x_{m1} - x_{m2}| &= ,0392 \\ \max|M_{ox1} - M_{ox2}| &= 0,074 \\ \max|I_{MFC,1} - I_{MFC,2}| &= 1,8062 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Los subíndices 1 y 2 hacen referencia al modelo del cual fueron sacado los valores de cada variable.

Como podemos observar el error es casi imperceptible, es por tanto que si alguno de los dos modelos modela bien un experimento el otro por tanto debería de hacerlo también. Se termina la sección mostrando las simulaciones

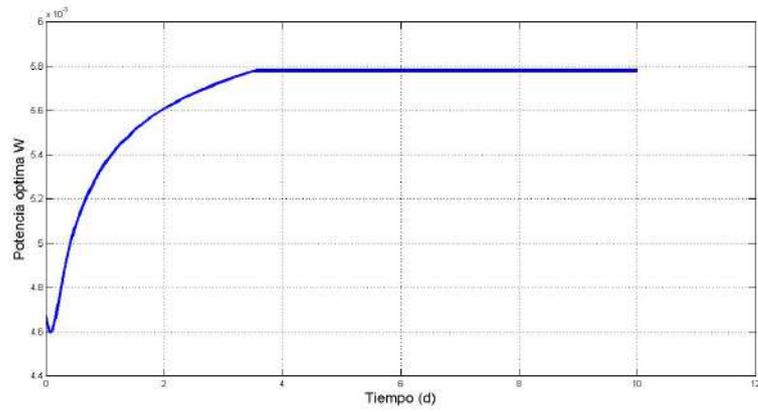


Figura 4.31: Potencia eléctrica de la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

de la comparación los dos modelos.

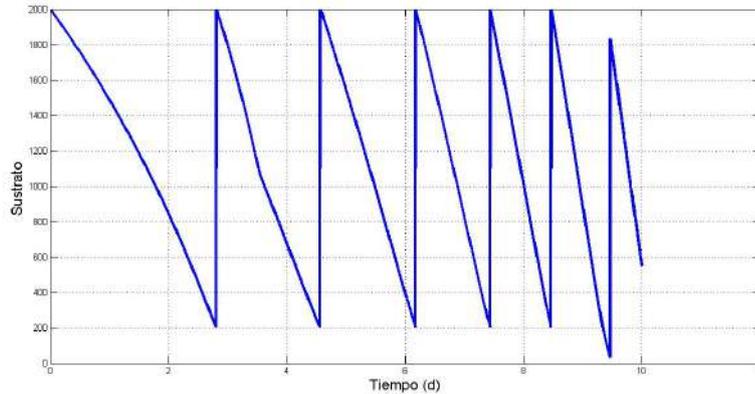


Figura 4.32: Sustrato en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

4.4. Conclusión

Como vemos se hace una análisis matemático a una variante del modelo presentado por Garrido et al [19] y Pinto et al. [8]. Antes de comenzar el análisis matemático, primero se comenzo acotando las soluciones para darnos una idea de como se comportan los componentes orgánicos de las MFCs conforme va pasando el tiempo, posteriormente se realizo un análisis de sensibilidad para ver que tan influyentes son los parametros estimados en el modelo de la MFC usando diferentes métodos y criterios definidos en la literatura una vez hecho esto se comenzo hacer el análisis matemático, se obtuvieron los puntos de equilibrio del sistema de las cuatro ecuaciones diferenciales que describen la dinámica de la celda, se creó un programa para determinar si el punto de equilibrio es estable o inestable dependiendo de los parametros del modelo, como se comportan las soluciones alrededor de este punto y como este análisis puede ser aplicado a algun centro de investigación.

En la siguiente sección del capítulo se uso teoría de control para encontrar la potencia óptima de una manera distinta a la que se realizo para dar la potencia en términos analíticos como se hizo en [8], Entre las dos optimizaciones realizadas en [8] y este capítulo se sugiere tomar la de teoría de control ya que se usa controles que son muy comunmente aplicados a alguna MFC mientras que en la optimización de [8] requiere muchas hipótesis y algunas de ellas son muy dificiles de aplicar a una MFC.

Para terminar el capítulo se comparan los modelos trabajados en el capítulo 3 (modelo para MFC [8]) y el capítulo 4 en un periodo de tiempo de 10 días,

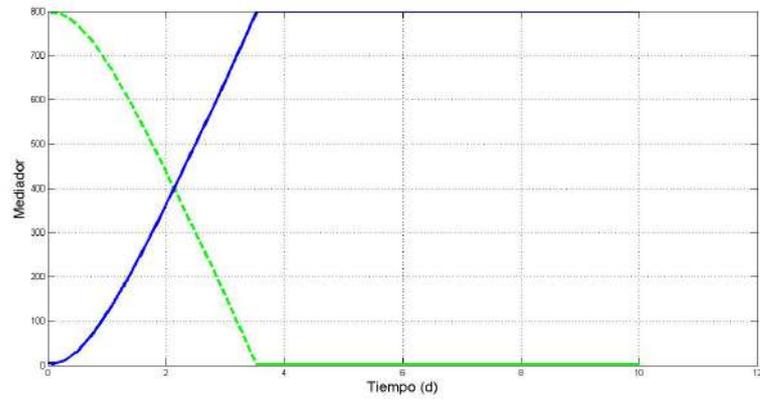


Figura 4.33: Mediator en la celda con respecto al tiempo usando teoría de control

los resultados marcan que no hay diferencias significativas.

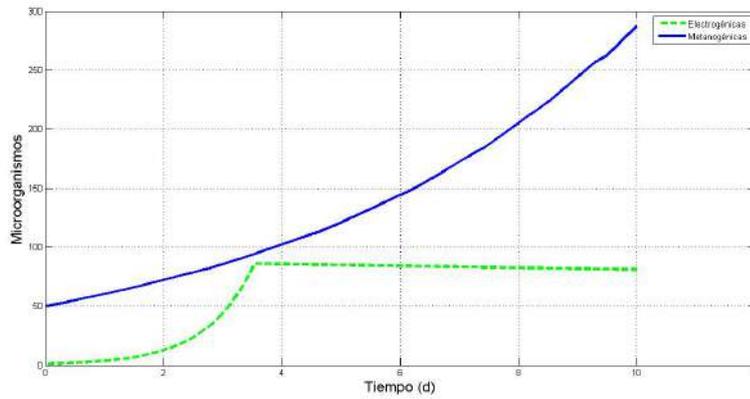


Figura 4.34: Microorganismos de la cámara anódica con respecto al tiempo usando teoría de control

4.5. Valores de los parametros y valores iniciales

La siguiente tabla muestra los parametros y valores iniciales usados en la mayoría de las simulaciones (En algunos casos se fue variando los parametros y valores iniciales).

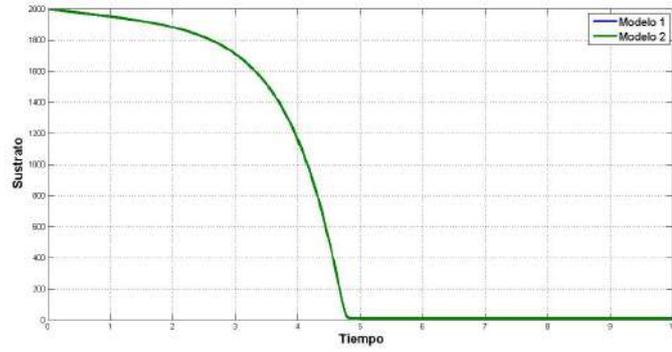


Figura 4.35: Comparación de los valores simulados del sustrato para el modelo 1 y modelo 2.

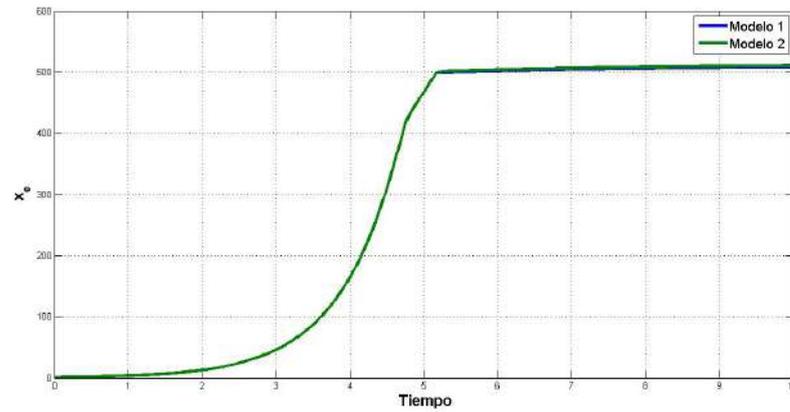


Figura 4.36: Comparación de los valores simulados de las bacterias x_e para el modelo 1 y modelo 2.

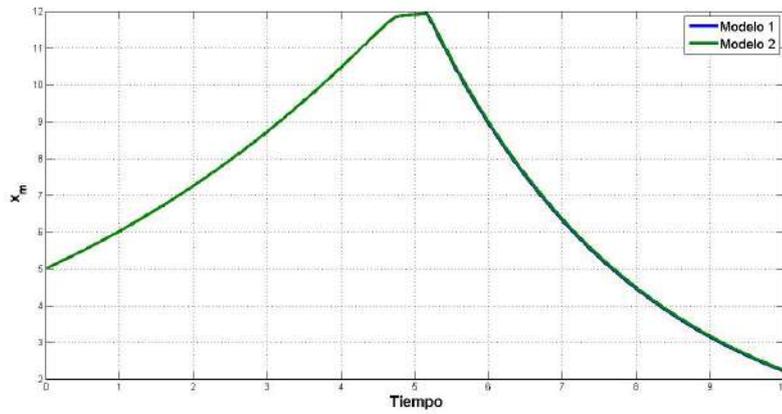


Figura 4.37: Comparación de los valores simulados de las bacterias x_m para el modelo 1 y modelo 2.

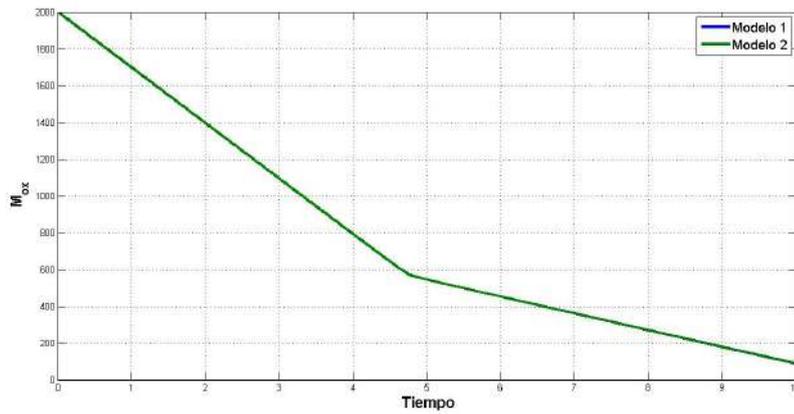


Figura 4.38: Comparación de los valores simulados del mediador M_{ox} para el modelo 1 y modelo 2.

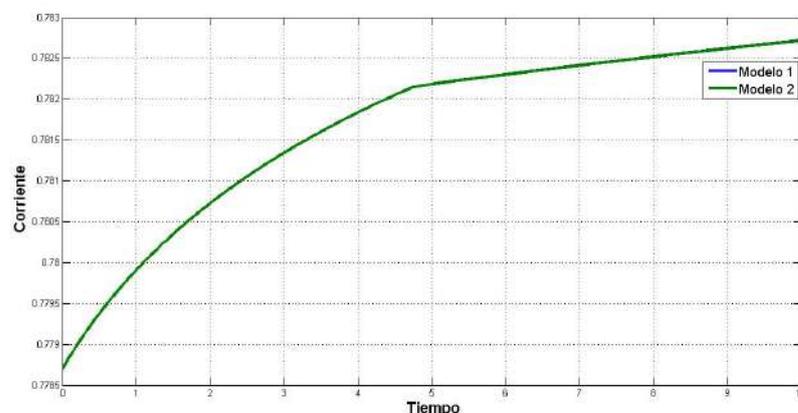


Figura 4.39: Comparación de los valores simulados de la corriente eléctrica para el modelo 1 y modelo 2.

Parametro	Descripción	Valor
$\mu_{max,m}$	Máx. tasa de crecimiento de micro. metano.	.3/d
$\mu_{max,e}$	Máx. tasa de crecimiento de micro. electro.	1.97/d
$q_{max,e}$	Máx. tasa de consumo S de micro. metano.	14.12 mgA/mgxd
$q_{max,m}$	Máx. tasa de consumo S de micro. electro.	13.14 mgA/mgxd
$K_{d,e}$	Tasa de decremento de micro. electro.	0,04 /d
$K_{d,m}$	Tasa de decremento de micro. metano.	0,01 /d
$K_{S,e}$	Constante de tasa media de micro. electro.	20 mgA/L
$K_{S,m}$	Constante de tasa media de micro. metano.	80 mgA/L
K_M	Constante de tasa media del mediador	0.01 mgM/L
R	Constante de gas ideal	8.314 mlH ₂ molH ₂ /atmK
T	Temperatura de la celda	298.15 K
m	Número de electrones por mol de H ₂	2 mole/molH ₂
F	Constante de Faraday	1.1165 A d/mol e
P	Presión del compartimiento anódico	1 atm
M_{total}	Mediador total	2500 mgM/mgx
D	Constante de difusión	0 o 1 L/d
Y_M	Producción de mediador oxidado	34.85 mgM/mgA
Y_{ch4}	Producción de metano	0.28 mgCH ₄ /mgA
γ	Masa molar del mediador	663,400 mgM/mol _{med}
V	Volumén del compartimiento anódico	10 L
M_{ox}	Condición inicial de M_{ox}	2000 mgM/mgx
S	Condición inicial del sustrato	2000 mgS/L
S_{min}	Sustrato mínimo	200 mgS/L
E_{opc}	Voltaje de circuito abierto	.85 V
x_m	Condición inicial de micro. metano.	5 mgx/L
x_e	Condición inicial de micro. electro.	1 mgx/L

Capítulo 5

Simulación de un modelo matemático para MFC y MEC usando el método de diferencias finitas.

En este capítulo se trabajó con el modelo propuesto por [18], usando las ecuaciones 2.82 y 2.83 para la difusión del sustrato y el gas metano en la biopelícula, respectivamente; 2.84 y 2.85 para la población de microorganismos activos electrogénicos y metanogénicos en la biopelícula, respectivamente; 2.86 para los microorganismos inactivos en la biopelícula; 2.87 para modelar la dinámica de la velocidad advectiva; 2.88 para determinar el grosor de la biopelícula, como se puede observar las ecuaciones anteriores modelan componentes de la biopelícula.

Para modelar el líquido y componentes restantes en el compartimiento anódico usamos las ecuaciones 2.89 para la concentración de aguas residuales; 2.90 para la concentración de bacterias fermentativas en el líquido de la celda; 2.91 para la concentración de sustrato en el líquido de la celda; 2.92 para la concentración de bacterias electrogénicas en el líquido de la celda; 2.93 para la concentración de gas metano en el líquido de la celda.

Para modelar el potencial eléctrico se usó la ecuación 2.94. A lo largo de este capítulo se describirá el proceso realizado para obtener las simulaciones del modelo descrito en [18] esto es discretización del tiempo y del espacio, implementación de diferencias finitas en las ecuaciones diferenciales de la biopelícula y el potencial eléctrico para obtener ecuaciones algebraicas, algoritmo para las simulaciones y obtención de las simulaciones.

5.1. Discretización y aproximación con diferencias finitas.

Para discretizar el tiempo y el espacio del grosor de la bipelícula definimos las siguientes ecuaciones

$$h_t = \frac{b - a}{N} \quad (5.1)$$

$$h_z = \frac{L_f}{M} \quad (5.2)$$

donde h_t y h_z es el tamaño de paso del tiempo y del espacio, respectivamente; $[a, b]$ es el intervalo de tiempo donde se hará la simulación, N y M son el número total de pasos en el tiempo y el espacio, respectivamente, esto quiere decir que nuestra discretización tiene un total de $N \times M$ nodos. Ahora definimos la función $U(t, z)$ y definimos $U(t_i, z_j) = U_{i,j}$ donde $i = \{0, N\}$ y $j = \{0, M\}$ usando el teorema de Taylor obtenemos las aproximaciones de las derivadas de primer y segundo orden con diferencias finitas. se puede obtener las siguientes aproximaciones a sus derivadas de primer orden (se usarán las aproximaciones de diferencias hacia adelante)

$$\frac{\partial U(t_i, z_j)}{\partial t} \approx \frac{U(t_i, z_j) - U(t_i - h_t, z_j)}{h_t} = \frac{U_{i,j} - U_{i-1,j}}{h_t} \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial U(t_i, z_j)}{\partial z} \approx \frac{U(t_i, z_j) - U(t_i, z_j - h_z)}{h_z} = \frac{U_{i,j} - U_{i,j-1}}{h_z} \quad (5.4)$$

y aproximaciones para las derivadas parciales de segundo orden (se usarán las aproximaciones de diferencias centrales)

$$\frac{\partial^2 U(t_i, z_j)}{\partial t^2} \approx \frac{U(t_i + h_t, z_j) - 2U(t_i, z_j) + U(t_i - h_t, z_j)}{h_t^2} = \frac{U_{i+1,j} - 2U_{i,j} + U_{i-1,j}}{h_t^2} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial^2 U(t_i, z_j)}{\partial z^2} \approx \frac{U(t_i, z_j + h_z) - 2U(t_i, z_j) + U(t_i, z_j - h_z)}{h_z^2} = \frac{U_{i,j+1} - 2U_{i,j} + U_{i,j-1}}{h_z^2} \quad (5.6)$$

Estas aproximaciones a las derivadas parciales y la definición de $U_{i,j}$ son usadas en las ecuaciones diferenciales que representan la parte de la biopelícula 2.82, 2.83, 2.84, 2.85, 2.86, 2.87, 2.88, y la parte del potencial eléctrico 2.94 para obtener ecuaciones algebraicas que podran ser resueltas con un algoritmo numérico. Entonces para 2.82 tenemos la siguiente aproximación

$$D_{AC,f} \left(\frac{S_{i,j+1} - 2S_{i,j} + S_{i,j-1}}{h_z^2} \right) - X_{e,a}(q_{AC,e,i,j}) - X_{m,a}(q_{AC,m,i,j}) \approx 0 \quad (5.7)$$

donde

$$q_{AC,e,i,j} = q_{AC,e,max} \phi_{e,a,i,j} \left(\frac{S_{i,j}}{K_S + S_{i,j}} \right) \left(\frac{1}{1 + \exp \left(-\frac{F}{RT} \eta_{i,j} \right)} \right) \quad (5.8)$$

$$q_{AC,m,i,j} = q_{AC,m,max} \phi_{m,a,i,j} \left(\frac{S_{i,j}}{S_{i,j} + K_{S,m}} \right) \quad (5.9)$$

Para la ecuación diferencial 2.83 se tiene la aproximación

$$D_{CH_4,f} \left(\frac{S_{CH_4,i,j+1} - 2S_{CH_4,i,j} + S_{CH_4,i,j-1}}{h_z^2} \right) + Y_{CH_4} X_{AM,a} q_{AC,m,i,j} \approx 0 \quad (5.10)$$

Para la ecuación diferencial 2.84 se tiene la aproximación

$$\frac{\phi_{e,a,i,j} - \phi_{e,a,i-1,j}}{h_t} + \frac{2v_{i,j}\phi_{e,a,i,j} - v_{i,j-1}\phi_{e,a,i,j} - v_{i,j}\phi_{e,a,i,j-1}}{h_z} - Y_e q_{AC,e,i,j} - r_{res,i,j} - r_{ina,e,i,j} \approx 0 \quad (5.11)$$

donde

$$r_{res,i,j} = b_{res} \phi_{e,a,i,j} \left(\frac{1}{1 + \exp \left(-\frac{F}{RT} \eta_{i,j} \right)} \right) \quad (5.12)$$

$$r_{ina,e,i,j} = b_{ina,e} \phi_{e,a,i,j} \quad (5.13)$$

Para la ecuación diferencial 2.85 se tiene la aproximación

$$\frac{\phi_{m,a,i,j} - \phi_{m,a,i-1,j}}{h_t} + \frac{2v_{i,j}\phi_{m,a,i,j} - v_{i,j-1}\phi_{m,a,i,j} - v_{i,j}\phi_{m,a,i,j-1}}{h_z} - Y_m q_{AC,m,i,j} - r_{ina,m,i,j} \approx 0 \quad (5.14)$$

donde

$$r_{ina,m,i,j} = b_{ina,m}\phi_{m,a,i,j} \quad (5.15)$$

Para la ecuación diferencial 2.86 se tiene la aproximación para las bacterias electrogénicas

$$\frac{\phi_{e,ina,i,j} - \phi_{e,ina,i-1,j}}{h_t} + \frac{2v_{i,j}\phi_{e,ina,i,j} - v_{i,j-1}\phi_{e,ina,i,j} - v_{i,j}\phi_{e,ina,i,j-1}}{h_z} - \frac{X_{e,a}}{X_{e,ina}} r_{ina,e,i,j} \approx 0 \quad (5.16)$$

y para las bacterias metanogénicas

$$\frac{\phi_{m,ina,i,j} - \phi_{m,ina,i-1,j}}{h_t} + \frac{2v_{i,j}\phi_{m,ina,i,j} - v_{i,j-1}\phi_{m,ina,i,j} - v_{i,j}\phi_{m,ina,i,j-1}}{h_z} - \frac{X_{m,a}}{X_{m,ina}} r_{ina,m,i,j} \approx 0 \quad (5.17)$$

Para la ecuación de la velocidad advectiva 2.87 se tiene la aproximación

$$\frac{v_{i,j} - v_{i,j-1}}{h_t} - (\mu_{e,a} + \mu_{m,a} + \mu_{e,ina} + \mu_{m,ina}) \approx 0 \quad (5.18)$$

Para la ecuación del potencial eléctrico local 2.94 se tiene la aproximación

$$k_{bio} \left(\frac{\eta_{i,j+1} - 2\eta_{i,j} + \eta_{i,j-1}}{h_z} \right) - \frac{F\gamma_1}{\tau} f e^0 X_{e,a} (q_{AC,e,i,j}) - \frac{F\gamma_2}{\tau} X_{e,a} (r_{res,i,j}) \approx 0 \quad (5.19)$$

Estas aproximaciones convierten el sistema de ecuaciones diferenciales a un sistema de ecuaciones algebraicas. Esto nos servirá para encontrar las soluciones del sistema que modela la biopelícula.

5.2. Algoritmo

En esta sección mostramos los pasos del algoritmo para poder hacer las simulaciones.

Para resolver numéricamente el sistema no lineal de ecuaciones, el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que presenta este modelo se usó un paso de tiempo de .005 por día y 50 nodos espaciales los cuales fueron cambiando dependiendo del grosor de la biopelícula, los valores de los parametros, valores iniciales y de frontera fueron tomados en la literatura en general de [18]. Se presenta el algoritmo para crear el método numérico.

- a) Dar la cantidad de nodos del tiempo y de espacio para realizar la discretización. Dar los valores iniciales y de frontera para las ecuaciones diferenciales del modelo.
- b) Resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que modelan el líquido de la celda 2.89, 2.90, 2.91, 2.92, 2.93 y 2.88 con el método numérico Runge-Kutta.
- c) Crear el paso del espacio h_z dependiendo de el valor del grosor de la biopelícula L_f y el paso del tiempo h_t (siempre es constante).
- d) Resolver las ecuaciones algebraicas no lineales 5.7, 5.10, 5.11, 5.14, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 para la solución del modelo que representa la parte de la biopelícula y potencial eléctrico usando el comando predeterminado en MATLAB `fsolve`.
- e) El comando `fsolve` nos regresa un vector el cual se debe descomponer y acomodar para las distintas soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales.
- f) Graficar las soluciones ya sean en 2D o 3D dependiendo del caso.

Los pasos anteriores fueron las bases para crear el programa con el software MATLAB y obtener las simulaciones.

5.3. Simulaciones

En esta sección presentamos los resultados obtenidos del programa creado con el software MATLAB. Presentamos primero las simulaciones obtenidas al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que modelan el líquido de la celda (figura 5.1 a figura 5.5). Después vienen las simulaciones obtenidas al

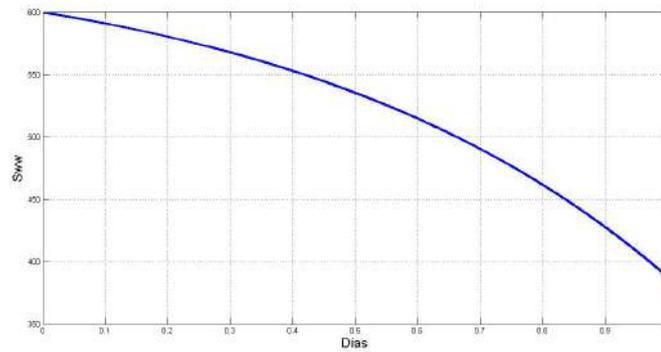


Figura 5.1: Concentración de aguas residuales con respecto al tiempo.

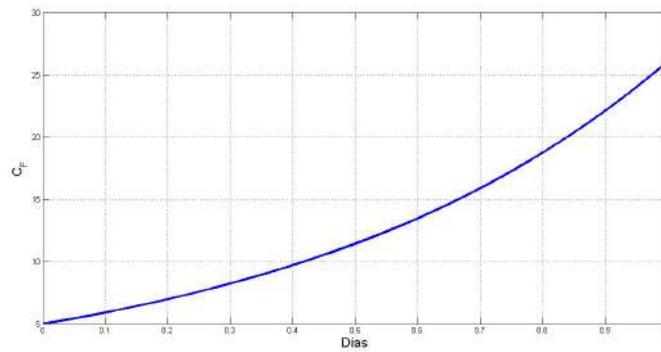


Figura 5.2: Concentración de bacterias fermentativas en la celda con respecto al tiempo.

resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales que modelan la biopelícula y el potencial eléctrico local (figura 5.6 a figura 5.11). Para terminar con las simulaciones se procede a comparar el modelo del líquido de la celda cuando los parámetros son para MFCs y MECs (figura 5.12 a figura 5.16).

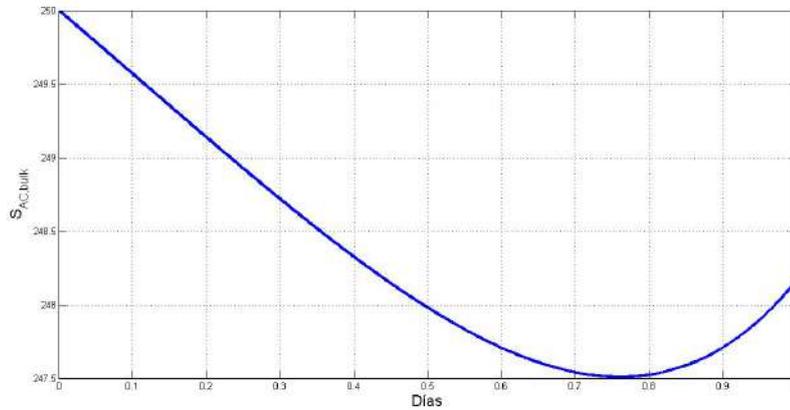


Figura 5.3: Concentración de sustrato en el líquido de la celda con respecto al tiempo.

5.4. Conclusión

En este último capítulo se presentó una solución numérica, las simulaciones que se obtuvieron fueran hechas con tiempo de un día y el grosor de la biopelícula fue dividido en 20 nodos para hacer la discretización y así poder aplicar el programa creado, se presentó una simulación con otra visión de [18] y se presentan los pasos con mas detalle.

Como se puede observar las ecuaciones que modelan el líquido de la celda son independientes mientras que las ecuaciones que modelan la biopelícula dependen del valor que puedan tomar las ecuaciones del líquido de la celda, a diferencia de [18] no adimensionalizamos y usamos una menor cantidad de nodos, aunque se uso practicamente la misma metodología, en este trabajo se uso diferencias finitas y pero este método puede ser cambiado por otro como por ejemplo elementos finitos.

En las simulaciones se obtuvo un comportamiento esperado, ya que al desincremento del sustrato la población de bacterias comenzó crecer.

Se presentó también una comparación entre los parametros para MFC y MEC aplicados al modelo se obtuvieron curvas similares sin ningun cambio notorio. El modelo presentado en [18] todavía le falta ser analizado con mas detalle desde un punto de vista matemático.

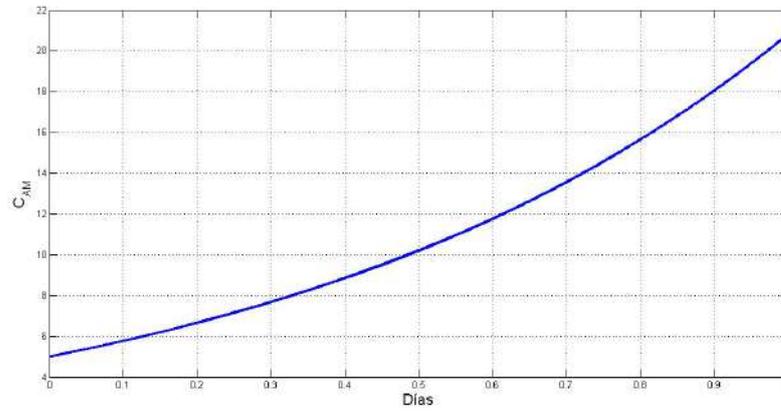


Figura 5.4: Concentración de bacterias electrogénicas en la celda con respecto al tiempo.

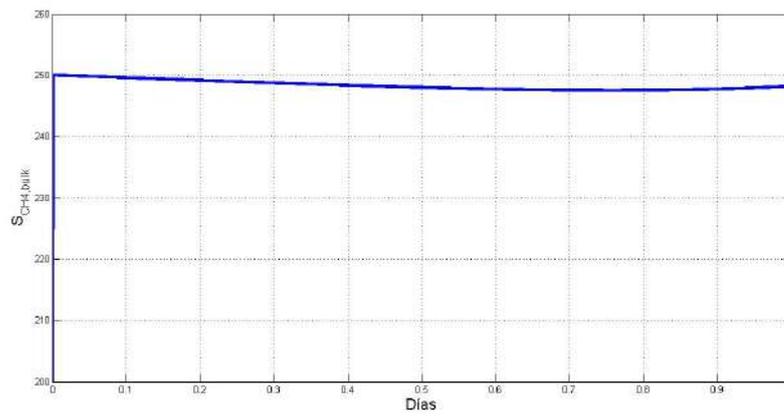


Figura 5.5: Concentración de gas metano en la celda con respecto al tiempo.

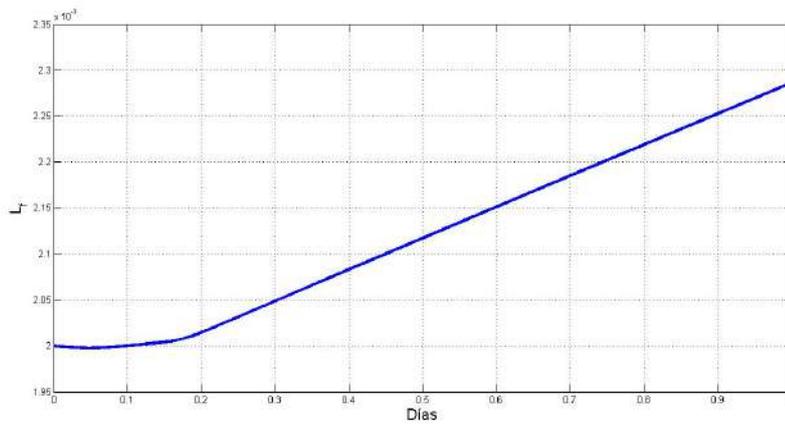


Figura 5.6: Grosor de la biopelícula con respecto al tiempo.

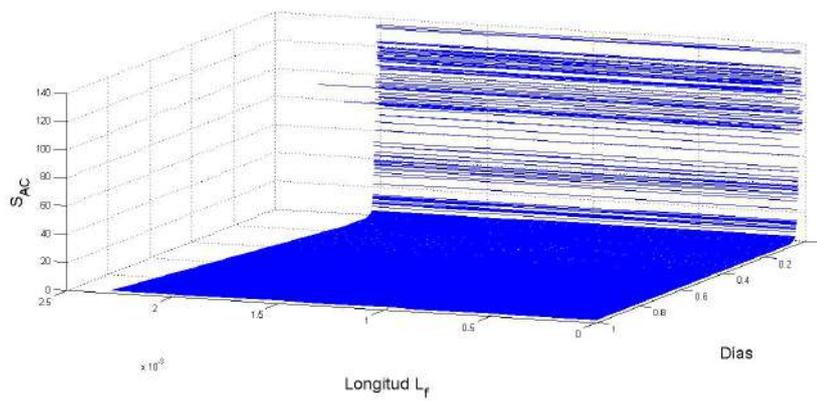


Figura 5.7: Concentración sustrato en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula.

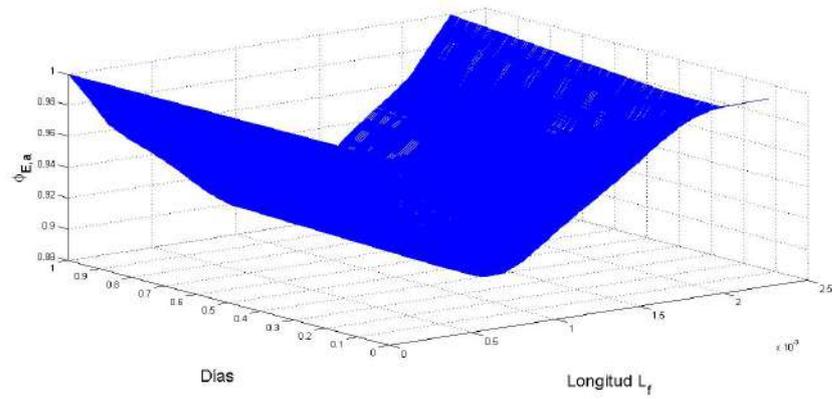


Figura 5.8: Concentración de bacterias eletrogénicas activas en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula.

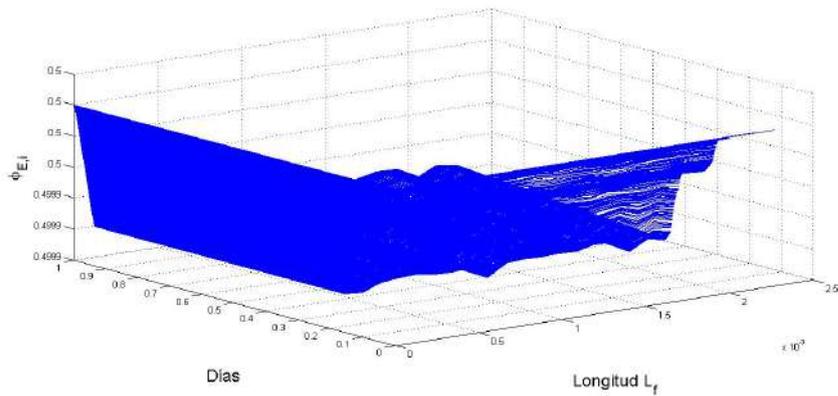


Figura 5.9: Concentración de bacterias eletrogénicas inactivas en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula.

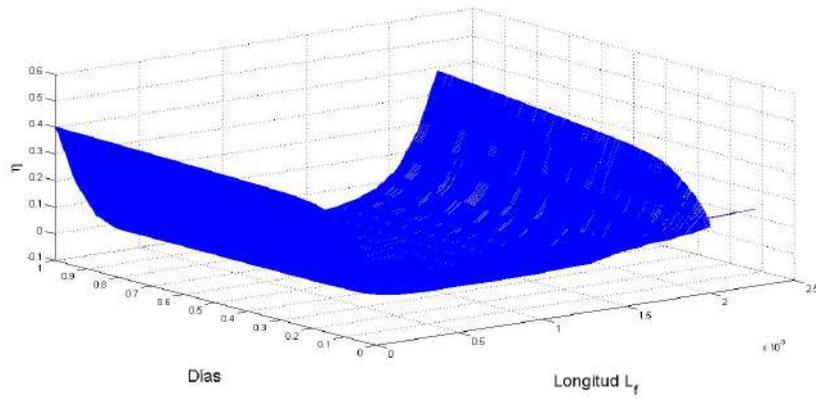


Figura 5.10: Potencial eléctrico generado en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula.

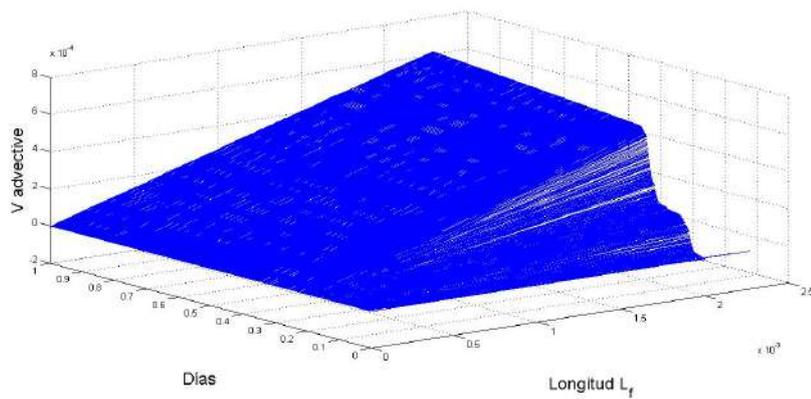


Figura 5.11: Velocidad advectiva en la biopelícula con respecto al tiempo y al grosor de la biopelícula.

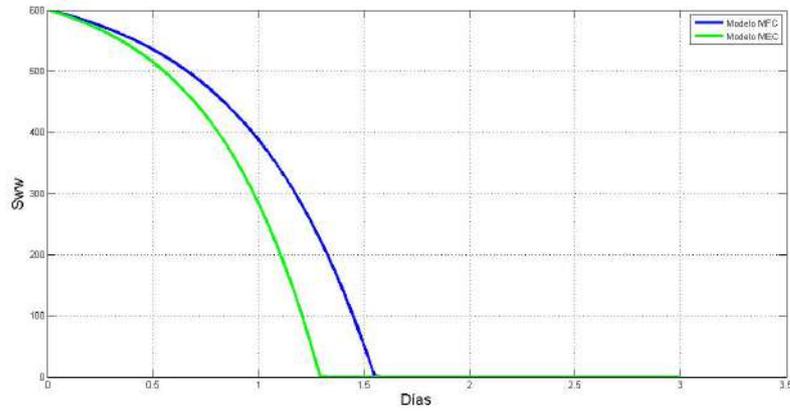


Figura 5.12: Concentración de aguas residuales con respecto al tiempo.

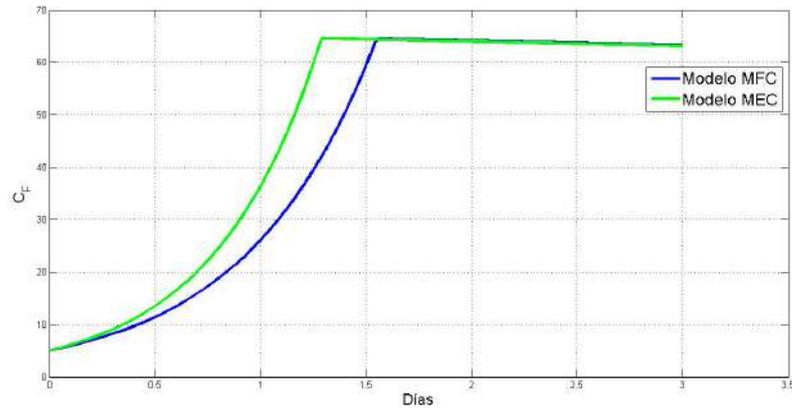


Figura 5.13: Concentración de bacterias fermentativas en la celda con respecto al tiempo.

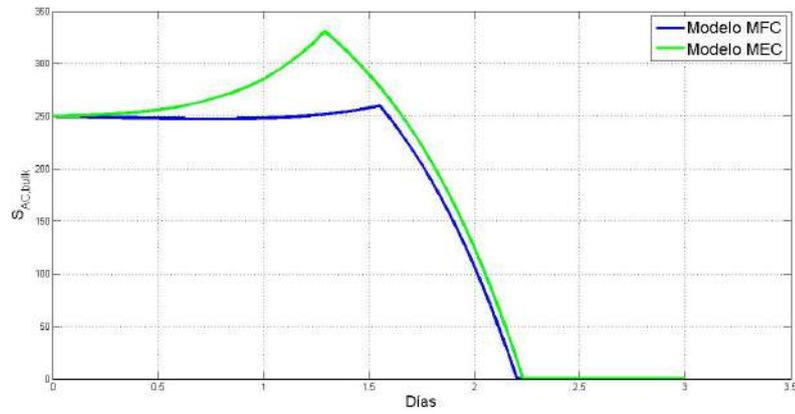


Figura 5.14: Concentración de sustrato en el líquido de la celda con respecto al tiempo.

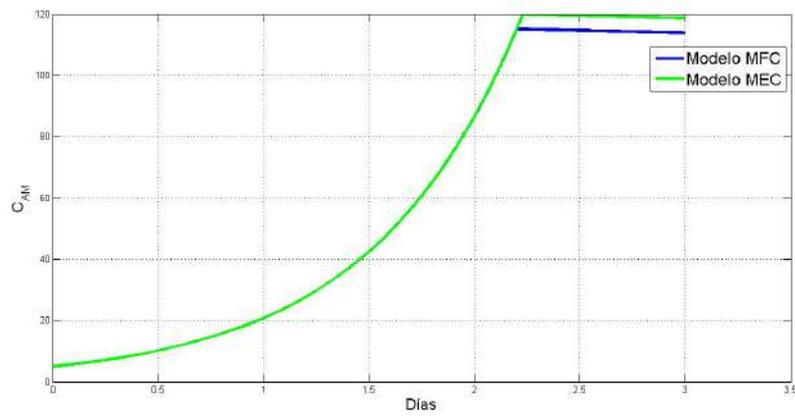


Figura 5.15: Concentración de bacterias electrogénicas en la celda con respecto al tiempo.

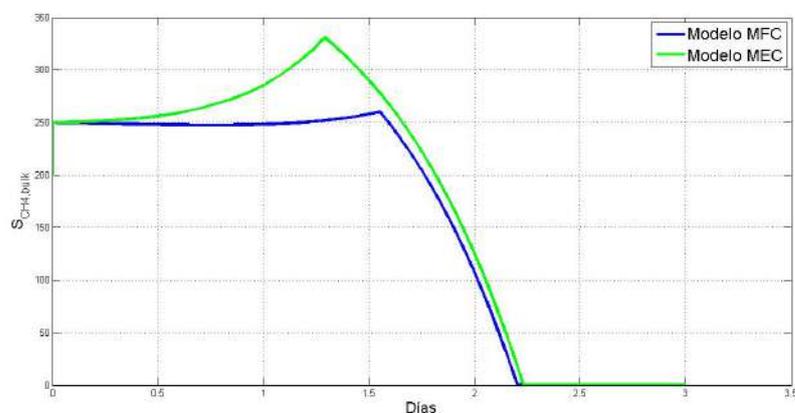


Figura 5.16: Concentración de gas metano en la celda con respecto al tiempo.

5.5. Valores de los parámetros

Parametro	Descripción	Valor
$q_{ww,max}$ (MFC)	Máx. tasa de consumo S_{ww}	25 g/d
$q_{AC,e,max}$	Máx. tasa de consumo S de micro. electro.	9.04 g/d
K_{ww} (MFC)	Constante de tasa media de aguas residuales	0.57 g/L
$K_{S,e}$	Constante de tasa media de micro. electro.	.001 g/L
$q_{ww,max}$ (MEC)	Máx. tasa de consumo S_{ww}	30 g/d
$q_{Ac,m,max}$	Máx. tasa de consumo S de micro. meta.	8 g/d
K_{ww} (MEC)	Constante de tasa media de aguas residuales	0.5 g/L
$K_{S,m}$	Constante de tasa media de micro. meta.	0.15 g/L
Y_f (MFC)	Coefficiente de producción de biomasa	0.1
Y_{AC} (MFC)	Coefficiente de producción de sustrato	0.27
Y_e	Coefficiente de producción de micro. electro.	0.068
Y_f (MEC)	Coefficiente de producción de biomasa	0.1
Y_{AC} (MEC)	Coefficiente de producción de sustrato	0.3
Y_m	Coefficiente de producción de micro. meta.	0.05
Y_c	Eficiencia del cátodo	.45
Y_{CH_4}	Coefficiente de producción de meta.	.95
$b_{ina,f}$ (MFC)	Coefficiente de inactivación fermen.	0.02 1/d
$b_{ina,e}$	Coefficiente de inactivación electro.	0.02 1/d
b_{res}	Constante de respiración endógena	0.07 1/d
$b_{ina,f}$ (MEC)	Coefficiente de inactivación fermen.	0.02 1/d
$b_{ina,m}$	Coefficiente de inactivación meta.	0.02 1/d
b_{det}	Constante determinista	0.05 1/d
E_{kA} (MFC)	Tasa de potencial máximo	-0.47 mV
E_{kA} (MEC)	Tasa de potencial máximo	-0.19 mV

V_1	Constante de la función lineal aplicada	0.05
V_2	Constante de la función lineal aplicada	-0.33 <i>mV</i>
$D_{AC,i}$	Coefficiente de difusión sustrato inicial	0.941 cm^2/d
$D_{AC,f}$	Coefficiente de difusión sustrato final	0.753 cm^2/d
$D_{CH_4,i}$	Coefficiente de difusión metano inicial	0.159 cm^2/d
$D_{CH_4,f}$	Coefficiente de difusión metano final	0.127 cm^2/d
γ_1	Electron de equivalencia del sustrato	125 <i>mol/g</i>
γ_2	Electron de equivalencia de la biomasa	125.006 <i>mol/g</i>
$V_{a,b}$ (MFC)	Volumen de la cámara anódica	12 cm^3
A_{anod} (MFC)	Area del ánodo	2 cm^2
$V_{a,b}$ (MEC)	Volumen de la cámara anódica	28 cm^3
A_{anod} (MEC)	Area del ánodo	2200 cm^2
f_e^0	Fracción de electrones generados	0.9
k_{bio}	Conductividad de la bipelícula	0.05 <i>S/cm</i>
$X_{j,a}$ $X_{j,i}$	Densidad de biomasa (activa e inactiva)	300 g/cm^3
R	Constante de gas ideal	8.314 $mlH_2molH_2/atmK$
T	Temperatura de la celda	303.15 <i>K</i>
F	Constante de Faraday	96,485 <i>Ad/mole</i>
τ	Factor de conversión del tiempo	86400 <i>S/d</i>

Bibliografía

- [1] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5181–5192.
- [2] V.M. Ortiz-Martinez, M.J. Salar-García, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, J.A. Egea, L.J. Lozano. Developments in microbial fuel cell modeling. *chemical engineering journal* 271 (2015) 50-60.
- [3] X. C. Zhang, A. Halme, Modeling of a microbial fuel cell process, *Biotechnol. Lett.* 17 (1995) 809–814.
- [4] A.K. Marcus, C.I. Torres, B.E. Rittmann, Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell, *Biotechnol. Bioeng.* 98 (2007) 1171–1182.
- [5] C. Picioreanu, I.M. Head, K.P. Katuri, M.C.M. Loosdrecht, K. Scott, A computational model for biofilm-based microbial fuel cells, *Water Res.* 41 (2007) 2921–2940.
- [6] C. Picioreanu, K.P. Katuri, I.M. Head, M.C.M. Loosdrecht, K. Scott, Mathematical model for microbial fuel cells with anode biofilms and anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 965–971.
- [7] C. Picioreanu, M. van Loosdrecht, T.P. Curtis, K. Scott, Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance, *Bioelectrochemistry* 78 (2010) 8–24.
- [8] Pinto RP, Srinivans B, Tartakovsky B. Optimizing energy productivity of microbial electrochemical cell. *Journal of process Control* 22(2012) 1079-1086.
- [9] R.P. Pinto, B. Srinivasan, M.-F. Manuel, B. Tartakovsky, A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5256–5265.

- [10] Pinto RP, Srinivans B, Escapa A, Tartakovsky B. A multi-population model of a microbial electrolysis cell, *Environmental Science and technology* 45(2011)5039-5046.
- [11] B.V. Merkey, D.L. Chopp, The performance of a microbial fuel cell depends strongly on anode geometry: a multidimensional modeling study, *Bull. Math. Biol.* 74 (2012) 834–857.
- [12] R. Sedaqatvand, M.N. Esfahany, T. Behzad, M. Mohseni, M.M. Mardanpoura, Parameter estimation and characterization of a single-chamber microbial fuel cell for dairy wastewater treatment, *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 247–253.
- [13] N. Jayasinghe, A. Franks, K.P. Nevin, R. Mahadevan, Metabolic modeling of spatial heterogeneity of biofilms in microbial fuel cells reveals substrate limitations in electrical current generation, *Biotechnol. J.* 10 (2014) 1350–1361.
- [14] Y. Zeng, Y.F. Choo, B.-H. Kim, P. Wu, Modeling and simulation of two-chamber microbial fuel cell, *J. Power Sources* 195 (2010) 79–89.
- [15] V.B. Oliveira, M. Simões, L.F. Melo, A.M.F.R. Pinto, A 1D mathematical model for a microbial fuel cell, *Energy* 61 (2013) 463–471.
- [16] B. Sirinutsomboon, Modeling of a membraneless single-chamber microbial fuel cell with molasses as an energy source, *Int. J. Energy Environ. Eng.* 5(2014) 1–9.
- [17] Azwar Y, Abdul-Wahab AK, Hussain MA. Modeling, optimization, and control of microbial electrolysis cells in a fed-batch reactor for production of renewable biohydrogen gas. *International journal of the energy research* (2014).
- [18] Masih Karimi Alavijeh, Mohamad Mahdi Mardanpour, Soheila Yaghmaei. A Generalized Model for Complex Wasterwater Treatment with Simultaneous Bioenergy Production Using the Microbial Electrochemical Cell. *Electrochimica Acta* 167 (2015) 84-96.
- [19] Didac Recio-Garrido, Michael Perrier, Boris Tartakovsky. Parameter Estimation of a Microbial Fuel Cell Process Control-Oriented Model. *Mediterranean conference on control and automation (MED)*, University of Palermo, Italy, June 16-19, 2014.

- [20] Costas Kravaris, Juergen Hahn and Yunter Chu, Advances and selected recent developments in state and parameter estimation, in computers & Chemical Engineering vol.51 (2013), pp. 111-123.
- [21] Nagumo, M., May 1942. Über die Lage der integralkurven gewöhnlicher differential gleichungen (in German). In: proceedings of the Physic-Mathematical society of Japan. Vol. 24 pp. 551-559.
- [22] Krishna pada Das, Samrat Chatterjee, J. Chattopadhyay. Disease in prey population and body size of intermediate predator reduce the prevalence of chaos-conclusion drawn from Hastings–Powell model, Ecological Complexity 6 (2009) 363–374.
- [23] Sebastian Anita, Viorel Arnautu, Vincenzo Capasso. An Introduction to Optimal Control Problems in Life Sciences and Economics. ISBN 978-0-8176-8097-8 e-ISBN 978-0-8176-8098-5 DOI 10.1007/978-0-8176-8098-5 Springer New York Dordrecht Heidelberg London.
- [24] L. Elsgolts. Ecuaciones diferenciales y Cálculo variacional. Editorial MIR, Moscu, 1969.
- [25] Richard Burden, J. Douglas Faires, *Ánals Numérico*, séptima edición, ISBN: 970-686-134-3, Editorial Thomson Learning.
- [26] Jeffery Cooper, *Introduction to Partial Differential Equations with MATLAB*, Berlin, 1998.
- [27] Michael T. Heath, *Scientific An Introductory Survey*, University of Illinois at Urbana-Champaign, The McGraw-Hill Companies, 1997.
- [28] Longfei Mao. Flux balance analysis to model microbial metabolism for electricity generation. Master's tesis, Lincoln University, 2013.
- [29] Nadeera Jayasinghe. *Metabolic Modeling of Spatial Heterogeneity of Biofilms in Microbial Fuel Cells*. Master's tesis, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto, 2011.
- [30] Joseph M. Gaone. *A mathematical model of a microbial fuel cell*. Master's tesis, University of Akron, Agosto 2013.
- [31] Ángel M. Hernández Gómez. *Imágenes capturadas en el centro de investigación científica de Yucatán (CICY), área de energía renovables*, enero-mayo 2013.

- [32] <http://illuminate.usc.edu/134/microbial-fuel-cells-generating-power-from-waste/>