



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN
UN REACTOR QUE UTILIZA UN PROCESO DE
ELECTROFERMENTACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FELIPE ANDRÉS CAROCA PAREDES

PROFESORA GUÍA:
IRENE MARTÍNEZ BASTERRECHEA

PROFESOR CO-GUÍA:
ENRIQUE MUÑOZ TAVERA

COMISIÓN:
JOSÉ VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE
2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA
POR: Felipe Andrés Caroca Paredes
FECHA: 2023
PROF. GUÍA: Irene Martínez Basterrechea

MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN UN REACTOR QUE UTILIZA UN PROCESO DE ELECTROFERMENTACIÓN

El proceso de electrofermentación consiste en la manipulación del metabolismo de microorganismos añadiendo un electrodo al biorreactor para transferir electrones desde el electrodo, pasando al medio extracelular, hasta el intracelular. La razón de este procedimiento es suministrar los electrones necesarios para mejorar el rendimiento del producto deseado si este se encuentra limitado por la disponibilidad del poder reductor, ya que en la mayoría de los casos, la biosíntesis del producto de interés se encuentra desbalanceada en término de reacciones redox, generando menos electrones de los que consume. Esta última se le conoce como electrosíntesis microbial o MES [1, 2, 3].

Aunque existen diversos reportes de procesos de electrofermentación a nivel de laboratorio y piloto, no hay documentación de la realización del proceso a escala industrial [4]. Por lo tanto, para dar un acercamiento al escalamiento del biorreactor, se desea plantear un modelo matemático que describa la cinética y fenómenos de transporte que ocurren en el reactor y el medio extracelular.

A partir de lo anterior, el objetivo del presente trabajo es formular un modelo matemático que incluya las ecuaciones cinéticas de electrofermentación, considerando las condiciones hidrodinámicas y correspondiente régimen de mezcla para una configuración de electrobio-reactor. Esto considerando la realización de una simulación numérica y un análisis de sensibilidad de los parámetros del sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP's). Para llevar a cabo las simulaciones, se utilizó el Cluster *Wigner* del Profesor Enrique Muñoz, del Instituto de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

La simulación en estado transiente y un flujo laminar dio como resultado una acumulación de cationes en zonas cercanas a la placa, mientras que los aniones se ven repelidos, impidiendo su movimiento hacia el electrodo. Se determinó que los coeficientes de difusión y el voltaje aplicado al electrodo son los factores que más influyen en el transporte de los electrolitos. La concentración del *bulk* es el parámetro que más altera el potencial eléctrico por las densidades de carga que genera. Las constantes cinéticas relacionadas a la reacción enzimática afectan a la condición de borde del flux de cationes en la placa, donde afecta directamente a la tasa de electrodeposición de cargas positivas en el electrodo.

Se determinó que se deben realizar estudios de estabilidad, ya que el modelo simulado presenta errores numéricos que impiden la realización de la simulación completa en los valores de borde de la placa. Además, es necesario el uso combinado de un método explícito e implícito de diferencias finitas para la resolución del sistema de ecuaciones.

*Para todas las personas
que creyeron en mí
y que soy importante en sus vidas.
Sigamos moviéndonos!*

Saludos

Agradecimientos

Los primeros agradecimientos pertenecen a la familia, que siempre ha estado para mí incondicionalmente. Partiendo por mi madre Paola, la cual siempre se ha preocupado que nada me falte y que siempre me ayudará con su amor materno innato que posee. A mi padre Hector, que mientras más progreso en la vida, más puedo entender el sacrificio que has hecho no solo por mí, si no por toda la familia. Es por eso que siempre estaré en eterna gratitud contigo. A mi hermana Isabel, que me ha dado una bonita experiencia el tener una relación de hermandad, podremos pelear, discutir, enojarnos, pero al final del día nos ayudamos y apoyamos como hermanos. A mi hermanito Agustín, cuya existencia no fue prevista, me ha hecho pensar en mis propósitos en la vida y motivarme a nuevos caminos.

Agradezco a l@s integrantes de "Salita 15", por darme a conocer que yo soy capaz de generar un núcleo de amistad entre varias personas y apoyarme en mis momentos más oscuros en el proceso de este trabajo. Quiero agradecer especialmente a varias personas: A Gerardo, por comprenderme y aguantarme toda mi situación, además de ser una amistad incondicional desde que nos conocimos. A Javier, por ser una amistad que se formó a finales de la carrera y que siento que durará más de lo que nosotros creemos. A Florencia, por hacerme darme cuenta que aún podía ser capaz de hacer amistades durante la pandemia y de alegrarme cada día. Y finalmente y más importante a Javiera, por ser una de las personas más importantes durante este año de trabajo. Me siendo muy agradecido por tenerlos, porque siento que encontré con ustedes amistades que durarán a través de los años.

Quiero agradecer a todas las personas con las que compartí en el DIQBM, ya sea como compañero de curso, siendo yo profesor auxiliar y/o ayudante, o simplemente por hablar en la comunidad. Yo me siento bastante feliz de haber conocido a cada uno de las personas y lograr sentir que tuve una presencia positiva en sus vidas hablando, estudiando, ayudando, etc. Quiero mencionar a varias personas que sobre estuvieron conmigo un buen tiempo: a Bastián Herrera, por ser mi compañero y amigo que me acompañó durante toda la especialidad y apoyarme en mis momentos más difíciles. a Manuel Reyes, por ser un amigo el cual cada momento que nos juntábamos a conversar para mí significaba un momento que me agradaba. A Francisca Mery, por ser una gran amiga que siempre estuvo conmigo hasta el final. Cabe mencionar que aunque todos nosotr@s tomemos rumbos diferentes al momento de salir de la universidad, siempre podré volver a conversar y compartir con estas personas.

Y Finalmente, quiero agradecer a los profesores Francisco Gracia e Irene Martínez, por dejarme ser parte de sus cuerpos docentes. Gracias a ello, generé muy buenas experiencias y logré encontrar mi propósito para mi futuro. Además agradezco en especial a la profesora Irene, por introducirme al profesor Enrique Muñoz y darme una perspectiva en relación a la ciencia que estaba buscando desde hace tiempo y lograr trabar en algo que me haya hecho disfrutar todo el proceso.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Contexto	1
1.2. Motivación	3
1.3. Objetivos	6
1.3.1. Objetivo General	6
1.3.2. Objetivos Específicos	6
2. Marco Teórico	7
2.1. Electrofermentación	7
2.1.1. Cofactores Redox	8
2.1.2. Proceso	9
2.2. Cinética Enzimática	10
2.2.1. Enzima Alcohol Dehidrogenasa (ADH)	10
2.2.1.1. Sistema Conversión Formaldehído-Metanol	10
2.3. Ecuaciones Diferenciales Parciales	11
2.3.1. Definición	11
2.3.2. Condiciones de borde	12
2.3.2.1. Condiciones de Tipo Dirichlet	13
2.3.2.2. Condiciones de Tipo Neumann	13
2.3.2.3. Condiciones de Tipo Robin	13
2.3.3. EDP's Lineales	13
2.3.4. Ecuaciones Parabólicas	14
2.3.5. Ecuaciones Elípticas	15
2.4. Ecuación de Continuidad	15
2.4.1. Definición del Flux	15
2.4.2. Definición de la Ecuación	16
2.5. Ecuación de Nernst-Planck	18
2.5.1. Difusión	18
2.5.2. Electromigración	18
2.5.2.1. Potencial eléctrico	18
2.5.2.2. Fenómeno	20
2.5.3. Ecuación	20
2.6. Ecuación de Poisson	21
2.7. Sistema de Ecuaciones Poisson-Nernst-Planck	21
2.7.1. Definición	21
2.7.2. Geometría	22
2.7.3. Conjunto de Ecuaciones	23

2.7.3.1.	Variables	23
2.7.3.2.	Ecuaciones	23
2.7.4.	Condición de Borde	25
2.7.5.	Condiciones Iniciales	26
2.8.	Métodos Numéricos	27
2.8.1.	Diferencias Finitas	27
2.8.1.1.	Método Explícito	28
2.8.1.2.	Método Implícito	29
3.	Metodología	31
3.1.	Definición del Sistema de EDP's	31
3.2.	Grupos Adimensionales	32
3.2.1.	Variables	32
3.2.2.	Sistema de Ecuaciones	32
3.2.3.	Condiciones de Borde	32
3.2.4.	Condiciones Iniciales	33
3.3.	Discretización del Sistema de Ecuaciones	33
3.3.1.	Ecuaciones de Continuidad	33
3.3.2.	Ecuación de Poisson	34
3.3.3.	Condiciones Iniciales	35
3.3.4.	Condiciones de Borde de Potencial Eléctrico	36
3.3.5.	Condiciones de Borde de Flux	37
3.4.	Algoritmo de Iteración	38
3.5.	Parámetros del Sistema	39
3.5.1.	Parametrización de las Diferencias Finitas	40
3.5.2.	Configuración de Referencia	41
3.5.3.	Análisis de Parámetros	41
3.5.3.1.	Velocidad Máxima Enzimática	41
3.5.3.2.	Coefficientes de Difusión	42
3.5.3.3.	Voltaje de la Placa	43
3.5.3.4.	Concentración del <i>bulk</i>	43
3.5.3.5.	Constante de Michaelis-Menten K_m	43
4.	Resultados	45
4.1.	Comportamiento del Sistema Dinámico de la Configuración de Referencia	45
4.2.	Velocidad de Reacción	47
4.3.	Análisis de Parámetros	47
4.3.1.	Velocidad Máxima Enzimática	47
4.3.2.	Voltaje de la Placa	52
4.3.3.	Coefficientes de Difusión	61
4.3.4.	Concentración del <i>bulk</i>	68
4.3.5.	Constante K_m	74
5.	Discusión	79
5.1.	Descripción Cualitativa del Comportamiento del Sistema de Ecuaciones	79
5.2.	Errores Numéricos	79
5.3.	Velocidad de Reacción	81
5.4.	Análisis de Parámetros	81

5.4.1.	Velocidad Máxima Enzimática	81
5.4.2.	Voltaje V_0	82
5.4.3.	Coefficientes de Difusión	83
5.4.4.	Concentración del <i>bulk</i>	84
5.4.5.	Constante de Michaelis-Menten	85
5.5.	Simplificaciones del Proceso de Electrofermentación	85
6.	Conclusiones	87
	Bibliografía	88
	Anexos	95
Anexo A.	Configuraciones de Biorreactores	95
A.1.	Tipos de Biorreactores	95
A.1.1.	Reactores de una cámara	95
A.1.1.1.	Reactores tipo Cubo de una cámara	96
A.1.1.2.	Reactores cilíndricos	97
A.1.1.3.	Reactores tipo botella	98
A.1.1.4.	Reactores tipo Columna	98
A.1.1.5.	Reactor con Discos Rotatorios	99
A.1.2.	Reactores de dos cámaras	100
A.1.2.1.	Reactores H-Cell	100
A.1.2.2.	Reactores tubulares cocéntricos	101
A.1.2.3.	Reactor de placas	102
A.1.2.4.	Reactor de tanque agitado	103
A.2.	Comparación de reactores	104
Anexo B.	Ecuaciones	107
B.1.	Condición Inicial $\phi(x, t = 0)$	107
B.2.	Sistema de ecuaciones con Grupos Adimensionales	108
B.2.1.	Ecuaciones Principales	108
B.2.2.	Condiciones de Borde	109
B.2.3.	Condiciones Iniciales	110
Anexo C.	Discretización de Ecuaciones	111
C.1.	Ecuaciones de Continuidad	111
C.2.	Reducción del Sistema Lineal en la Ecuación de Poisson	112
C.3.	Condiciones de borde de flux	114
Anexo D.	Códigos para la Simulación de la Configuración de Referencia	116
D.1.	Uso de Archivos	116
D.2.	Función <code>sisistemaEDP.m</code>	117
D.3.	Programa <code>simulacion.m</code>	120
D.4.	Programa <code>Graficos.m</code>	124
D.5.	Programa de gráficos para Análisis de Sensibilidad	127
Anexo E.	Gráficos de Superficie del Modelo Original	140
E.1.	Configuración de Referencia	140

E.2. Errores de divergencia	140
---------------------------------------	-----

Índice de Tablas

2.1.	Parámetros de la cinética enzimática	26
3.1.	Constantes utilizadas en el sistema de EDP's.	40
3.2.	Parámetros relacionados a la discretización de las diferencias finitas del sistema.	41
3.3.	Parámetros del sistema para la configuración de referencia.	41
3.4.	Valores a utilizar para el análisis de $V_{max,s}$, incluyendo el valor para la configuración de referencia.	42
3.5.	Casos de evaluación para el análisis de sensibilidad de los coeficientes de difusión D_+ y D_-	42
3.6.	Voltajes a utilizar en el análisis de sensibilidad.	43
3.7.	Concentraciones del <i>bulk</i> a analizar.	43
3.8.	Valores de la constante K_m a utilizar.	44
A.1.	Tabla de comparación de electrobiorreactores en cuanto al rendimiento del proceso [3].	105
A.2.	Tabla de comparación de electrobiorreactores en cuanto la simplicidad del diseño [3]	105

Índice de Ilustraciones

1.1.	Ruta metabólica de la generación de butanol a partir de glucosa. Se muestra la cantidad de NADH que requiere cada reacción con un valor neto de -2 para obtener butanol. Además, se presenta un cátodo que permitirá el suministro adicional para compensar la falta de electrones [1].	2
1.2.	Esquema simplificado del proceso de electrofermentación catódica y la transferencia de electrones a partir de un mediador extracelular [10].	3
1.3.	Diagrama simplificado del proceso que utiliza MES para procesar los residuos de tomate para generar metano [13]	4
1.4.	Gráfico de producción de gas metano con respecto al tiempo de incubación comparando distintos tipos de biorreactores. CSTR, es un reactor continuo agitado simple, CFT es un sistema batch inorgánico que utiliza fibras de carbono como electrodos, BES corresponde a un sistema bio-electroquímico que también se conoce como MES y OLR es la tasa de carga de residuos orgánicos [13].	5
1.5.	Tipos de geometrías de biorreactores que utilizan electrofermentación. (A) Reactor continuo de tanque agitado. (B) Reactor de columna vertical. (C) Reactor de placas [3].	6
2.1.	Movimiento de células en el proceso de electrofermentación. (A) Visualización de los diferentes niveles espaciales de la generación del biofilm. (B) Esquema de la unión de las bacterias uniéndose al catión para generar el biofilm [12].	7
2.2.	Las estructuras de NADP+ y NADPH [8].	8
2.3.	Reacciones de óxido-reducción utilizando NADPH [8].	9
2.4.	Esquema del proceso MES en un biorreactor [15].	10
2.5.	Conversión de $CHOH$ a CH_3OH acoplado con <i>in situ</i> el cofactor NADH, mostrando el Sistema I con GDH y el Sistema II con XDH [19]	11
2.6.	Resolución del dominio y su frontera [22].	12
2.7.	Perfil de temperaturas y su asociación a los signos de la ecuación 2.7. Basado en [25].	14
2.8.	Solución de la Ecuación 2.8 con $f(x, y) = 2\pi^2 \cos(2\pi x) \sin^2(\pi y) + 2\pi^2 \sin^2(\pi x) \cos(2\pi y)$ [27].	15
2.9.	Integral de superficie en un espacio tridimensional [29].	16
2.10.	Flux que pasa por un cubo de área $\Delta x \Delta y \Delta z$ en dirección de x [30].	17
2.11.	Diagrama de la geometría del sistema de ecuaciones Poisson-Nernst-Planck. $x < \delta$ es la región laminar, mientras que $x > \delta$ es la solución del <i>bulk</i> . Con un valor de $V_0 < 0$. Basado en [47].	22
2.12.	Reactor de tanque agitado genérico con electrodos incorporados en el sistema [3].	23
2.13.	Grilla de puntos que ejemplifica el uso método explícito de diferencias finitas. Basado en [57].	29

2.14.	Grilla de puntos que ejemplifica el uso método implícito de diferencias finitas. Basado en [57].	30
3.1.	Grilla de puntos del sistema de ecuaciones discretizado. Elaboración propia. . .	31
3.2.	Grilla de puntos señalando la condición inicial y las condiciones de borde. Elaboración propia.	38
3.3.	Grilla de puntos con los pasos de iteración y los valores que se obtienen a partir de ellos. Elaboración Propia.	39
4.1.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} . Elaboración propia.	46
4.2.	Tasa de reacción de \hat{C}_+ a partir de la placa metálica ubicada en $\chi = 0$ evaluado a lo largo de \hat{t} . Elaboración propia.	47
4.3.	Perfil de la concentración \hat{C}_+ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.	48
4.4.	Perfil de la concentración \hat{C}_+ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.	49
4.5.	Perfil del potencial eléctrico Φ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.	50
4.6.	Tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, t))$ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.	51
4.7.	Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de voltaje V_0 utilizando V_{max} de la configuración de referencia. Elaboración Propia.	53
4.8.	Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de voltaje V_0 utilizando V_{max} de la configuración de referencia. Elaboración Propia.	54
4.9.	Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de voltaje V_0 utilizando V_{max} de la configuración de referencia. Elaboración Propia.	55
4.10.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7, 125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0, 05[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.	56
4.11.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7, 125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0, 1[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.	57
4.12.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7, 125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0, 2[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.	58
4.13.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7, 125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0, 3[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.	59

4.14.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,4[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.	60
4.15.	Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,5[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.	61
4.16.	Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.	62
4.17.	Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.	63
4.18.	Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.	64
4.19.	Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.	65
4.20.	Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de D_+ . Elaboración Propia.	66
4.21.	Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de D_+ . Elaboración Propia.	67
4.22.	Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b . Elaboración Propia.	68
4.23.	Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b . Elaboración Propia.	69
4.24.	Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b . Elaboración Propia.	70
4.25.	Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Elaboración Propia.	71
4.26.	Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Elaboración Propia.	72
4.27.	Perfil potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Elaboración Propia.	73
4.28.	Tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$ a diferentes valores de C_b . Elaboración Propia.	74
4.29.	Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.	75
4.30.	Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.	76
4.31.	Perfil del potencial eléctrico ϕ en 6 tiempos a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.	77
4.32.	Tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$ a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.	78
A.1.	Esquema del reactor tipo cubo. Este incluye una membrana, la cual al ser removida se obtiene el reactor de una sola cámara [3].	97
A.2.	Reactor cilíndrico de una cámara [3].	97
A.3.	Reactor de tipo botella de una sola cámara [3].	98
A.4.	Reactor tipo columna donde el cátodo se encuentra encima del ánodo [3].	99

A.5.	Reactor de discos rotatorios [3].	100
A.6.	Reactor tipo H-Cell [3].	101
A.7.	Reactor cocéntrico tubular, donde el sistema anódico se encuentra atrapado dentro de un cilindro de vidrio y separado por la membrana por debajo tapando dicho cilindro [3].	102
A.8.	Reactor de placas [3].	103
A.9.	Reactor de tanque agitado con un agitador y baffles integrados, además del sistema de electrodos [3].	104
E.1.	Gráficos de superficie de las concentraciones \hat{C}_+ , \hat{C}_- y el potencial eléctrico Φ utilizando los datos de la configuración de referencia. Elaboración Propia.	140
E.2.	Gráficos de superficie de las concentraciones \hat{C}_+ , \hat{C}_- y el potencial eléctrico Φ utilizando $C_b = 0,1$ [mol/L]. Elaboración propia	141
E.3.	Gráficos de superficie de las concentraciones \hat{C}_+ , \hat{C}_- y el potencial eléctrico Φ utilizando $V_0 = -0,5$ [V]. Elaboración propia.	141

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto

El suministro constante de energía que las células necesitan generar para mantener el orden biológico que las mantiene vivas proviene de la energía química que existe en las biomoléculas, tales como proteínas, lípidos y polisacáridos que se obtienen a partir de alimentos. Estas moléculas deben ser procesadas y romper enlaces para generar energía y utilizarla como fuente de poder para la célula [5].

El conjunto de reacciones químicas que ocurren para procesar las biomoléculas en los organismos vivos se le conoce como *metabolismo*. Estas transformaciones metabólicas generalmente ocurren a través de una serie de reacciones enzimáticas-catalizadas arregladas en una secuencia definida. Esta serie de reacciones, referida como la *ruta metabólica*, convierte un compuesto precursor o inicial en un producto final [6].

En la mayoría de los casos, para llevar a cabo estas rutas metabólicas se requiere de compuestos que debe ser transferidos al microorganismo para oponerse a un equilibrio termodinámico y poder realizar las reacciones químicas necesarias. Estos elementos se le conocen como cofactores. Estos cofactores son compuestos no protéicos o iones metálicos que se encargan de promover dichos procesos [7].

Los cofactores que permiten la transferencia de electrones en reacciones redox son en general, las moléculas NAD^+ y NADP^+ , que poseen la capacidad mover electrones de una molécula a otra [8].

Sin embargo, al momento de querer generar un producto a partir de una fermentación puede ocurrir que el balance estequiométrico de electrones no se cumple, generando una escasez de poder reductor, y por ende, varias de las reacciones no podrán llevarse a cabo de manera eficiente. Como se muestra en la Figura 1.1, un ejemplo de ruta metabólica que utiliza glucosa como sustrato para producir principalmente butanol. La cantidad neta de producción de NADH es -2, lo que significa que el sistema de reacciones necesita más electrones de los que genera, lo cual hace que no pueda cumplirse la ruta metabólica y genera en cambio butirato, en vez del producto deseado [1].

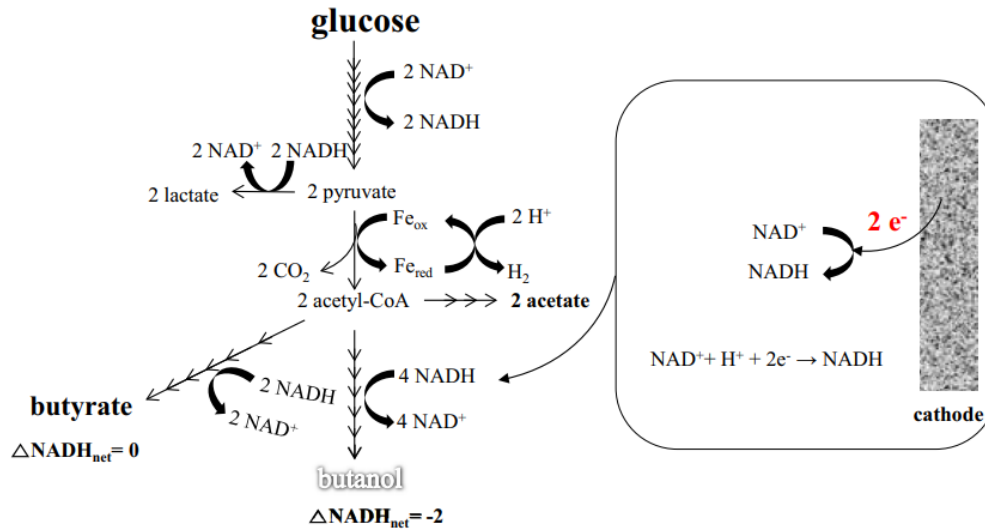


Figura 1.1: Ruta metabólica de la generación de butanol a partir de glucosa. Se muestra la cantidad de NADH que requiere cada reacción con un valor neto de -2 para obtener butanol. Además, se presenta un cátodo que permitirá el suministro adicional para compensar la falta de electrones [1].

Una propuesta que muestra la Figura 1.1 para suministrar los electrones faltantes en la ruta metabólica, es utilizar un cátodo que permitirá transportar electrones al NAD⁺ para ser transformado en los NADH faltantes. Este proceso se le conoce con el nombre de electrofermentación.

La definición de electrofermentación corresponde a la adición de un electrodo al biorreactor para transferir electrones de un medio externo al cultivo celular. La razón de realizar este proceso se debe al desbalance de la ruta metabólica en términos de reacciones redox, por lo que se requiere un poder reductor extra para la producción del compuesto deseado [1]. Esto conlleva a la incorporación de ciertos elementos al sistema, que deben ser considerados al momento de estudiar los fenómenos de transporte y electroquímicos que ocurren en el biorreactor. Entre ellos está el electrodo que realiza la transferencia de los electrones entre los medios catódicos y anódicos extracelulares, la generación de un biofilm alrededor del electrodo y la existencia de mediadores capaces de transportar los electrones desde el medio extracelular hasta el medio intracelular, el cual puede ser visualizado en la Figura 1.2 [2, 9].

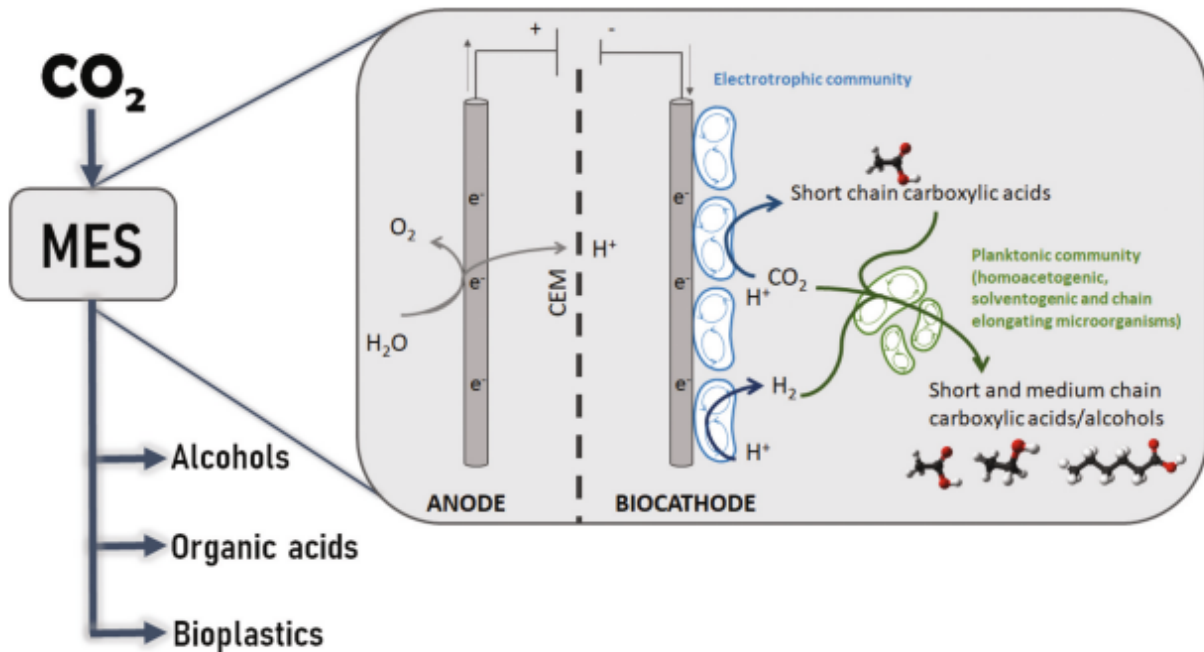


Figura 1.2: Esquema simplificado del proceso de electrofermentación catódica y la transferencia de electrones a partir de un mediador extracelular [10].

En la actualidad, el proceso de electrofermentación está siendo investigado en diferentes disciplinas. Está el estudio genético que se encarga de modificar microorganismos a este nivel para que puedan aceptar el mediador y transportarlo por el medio intracelular [2]. Además, existe el estudio de la ruta metabólica, que consiste en cómo cambia el metabolismo cuando se añaden electrones de manera externa [11]. Otras investigaciones se basan en el estudio de los fenómenos de transporte, la geometría y el modelamiento matemático del biorreactor [12]. Esta última investigación será el principal interés del trabajo presente.

1.2. Motivación

Existen diferentes configuraciones de biorreactores que han sido utilizados en el rubro de producción de bienes fermentados. Y para entrar en el estudio de las configuraciones, se debe tener en consideración la definición del proceso MES y la electrofermentación catódica [3]:

- MES (Microbial electrosynthesis): Es una forma de electrocatálisis microbiana, en que los electrones son suministrados a microorganismos vivos a partir de un cátodo en una celda electroquímica aplicando una corriente eléctrica.
- Electrofermentación anódica: Se oxida el cultivo celular en el ánodo para transportar los electrones hacia el cátodo. El movimiento de electrones se utilizan para producir energía electroquímica.

Además, se debe mencionar los diferentes tipos de reactores que involucra el proceso de electrofermentación [3].

- MFC (microbial fuel cell): Tipo de celda combustible que genera una corriente eléctrica a partir de la oxidación microbiana de compuestos reducidos.
- MEC (Microbial electrolysis cell): Reactor que utiliza MES para entregar electrones a un cultivo celular dada una corriente eléctrica.

Para efectos del trabajo, el proceso que más interesa es el MES, ya que es un proceso electrolítico que requiere energía para poder ser utilizado y el benefactor de mejoramiento de rendimientos de cultivo.

El uso de MES en procesos de fermentación permite mejorar las tasas de producción en los compuestos de interés. Como ejemplo, se han utilizado residuos de una planta de procesadora de tomates para la generación de metano y comparado los resultados con la utilización de la electrosíntesis. Y como se puede ver en la Figura 1.3, que presenta el diagrama del proceso que utiliza la planta, mientras que la Figura 1.4 se muestra un gráfico con las producciones de gas, donde la fermentación en un reactor CSTR genera menores cantidades de metano en comparación a un electrobiorreactor que usa CFT o MES (Corresponde a BES en la Figura 1.4) electrosíntesis [13].

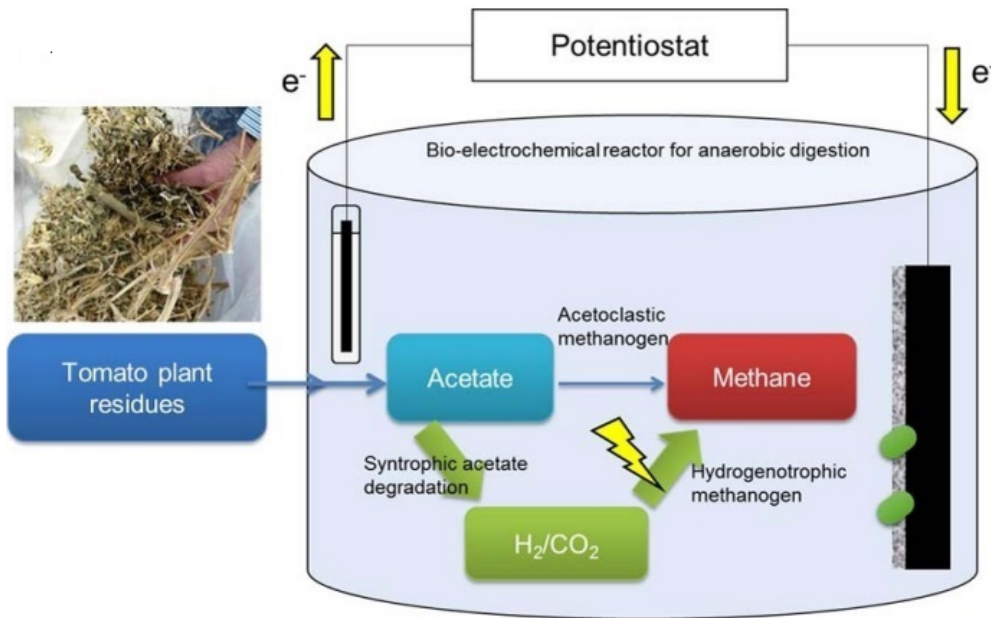


Figura 1.3: Diagrama simplificado del proceso que utiliza MES para procesar los residuos de tomate para generar metano [13]

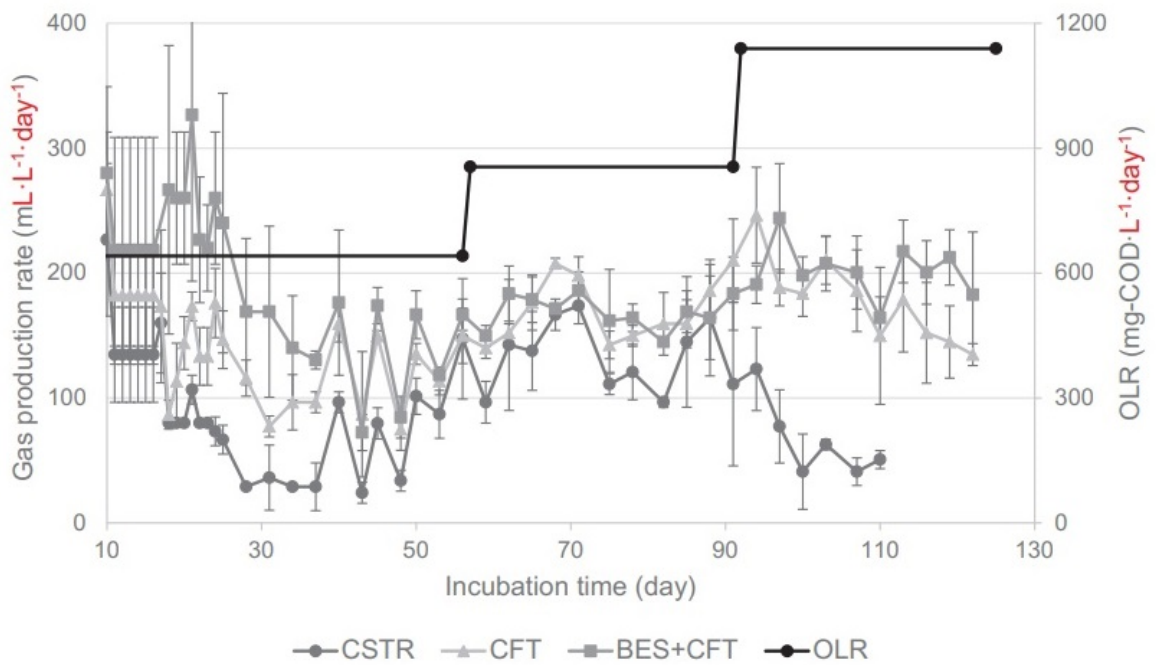


Figura 1.4: Gráfico de producción de gas metano con respecto al tiempo de incubación comparando distintos tipos de biorreactores. CSTR, es un reactor continuo agitado simple, CFT es un sistema batch inorgánico que utiliza fibras de carbono como electrodos, BES corresponde a un sistema bio-electroquímico que también se conoce como MES y OLR es la tasa de carga de residuos orgánicos [13].

El estudio de la cinética acoplada a los fenómenos de transporte a través de un modelo matemático, permite una comprensión del rol de las variables fisicoquímicas en el control del proceso de electrofermentación. Este modelo simplificado es un primer paso hacia objetivos más aplicados, como el diseño y control de biorreactores a diferentes escalas.

Existen diversos modelos matemáticos que permiten estudiar dichos fenómenos, añadiendo diversos sistemas, tales como la generación de un biofilm, degradación de la biomasa, transferencia de masa en sistemas líquido-gas, etc [12]. Sin embargo, el modelo está incompleto por el hecho de que falta la geometría del sistema, que se traduce matemáticamente a las condiciones de borde que implica un modelo matemático basado en ecuaciones diferenciales parciales (EDP's).

Dentro de los reactores utilizados está el reactor continuo de tanque agitado (CSTR), que es el más usado en la industria; reactores de columna vertical, que tienen como objetivo optimizar la transferencia de gas-líquido; y los reactores de placa, que permiten aumentar el área de transferencia de electrones al generar un circuito de placas eléctricas dentro del biorreactor [3].

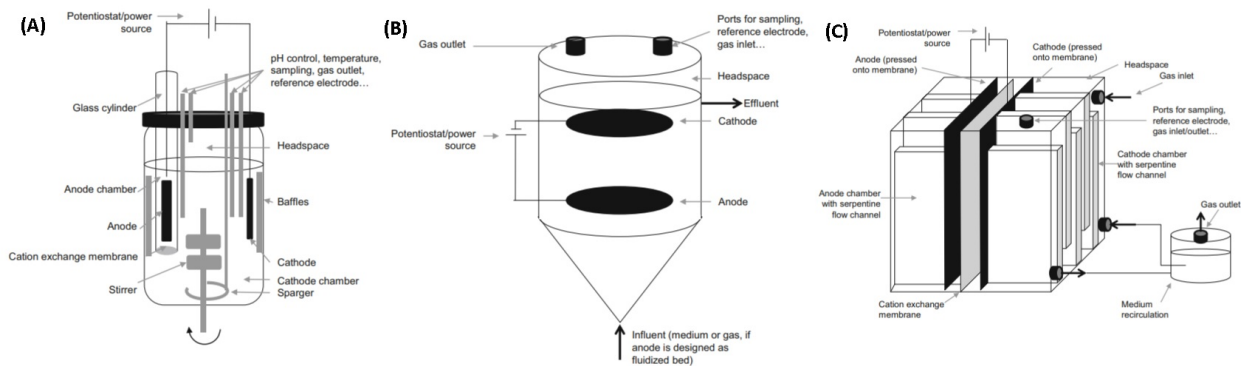


Figura 1.5: Tipos de geometrías de biorreactores que utilizan electrofermentación. (A) Reactor continuo de tanque agitado. (B) Reactor de columna vertical. (C) Reactor de placas [3].

El Anexo A presenta un estudio realizado previo al trabajo principal acerca de las diferentes configuraciones de biorreactores utilizados en distintos procesos. Con esto dicho, la utilización de estos biorreactores se ha dado en escalas de laboratorio y piloto para la producción de compuestos fermentados. Dentro de estos productos, está la generación de metano, hidrógeno y biopolímeros [3, 4]. Sin embargo, el estado del arte actual carece de conocimiento respecto al uso de electrofermentación a nivel industrial [4]. Por esta razón, el modelo matemático permitirá a estudios futuros generar un acercamiento al escalamiento a nivel industrial del uso de este tipo de biorreactores.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Formular un modelo matemático que incluya las ecuaciones cinéticas de electrofermentación, considerando las condiciones hidrodinámicas y correspondiente régimen de mezcla para una configuración de un electrobiorreactor.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Realizar un estudio computacional de las soluciones numéricas a un modelo que incorpora la combinación de fenómenos de transporte eléctrico y cinética en el biorreactor.
- Identificar y analizar los parámetros del modelo que sean relevantes experimentalmente para los procesos de electrofermentación.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Electrofermentación

La electrofermentación es el proceso en el que se manipula el metabolismo de un microorganismo utilizando electrodos en estado sólido como mediadores de electrones donde la terminal anódica es utilizada como el receptor de electrones, y la terminal catódica como el donante de electrones. Todas las reacciones redox electroquímicas pueden ser catalizadas incorporando un ambiente microbiano con electroquímica. La relación en juntar reacciones electroquímicas y bioquímicas es ayudan a inhibir limitaciones termoquímicas de una fermentación convencional [2].

Debido al uso de electrodos, existen diferentes niveles de estudio del proceso de electrofermentación. La Figura 2.1 muestra un esquema a distintas escalas del fenómeno, donde a nivel molecular ocurre la transferencia de electrones a la célula. A nivel celular, procesa los electrones para sus procesos metabólicos. Y a nivel de biorreactor, las células se mueven y adhieren hacia el electrodo, generando un biofilm [12].

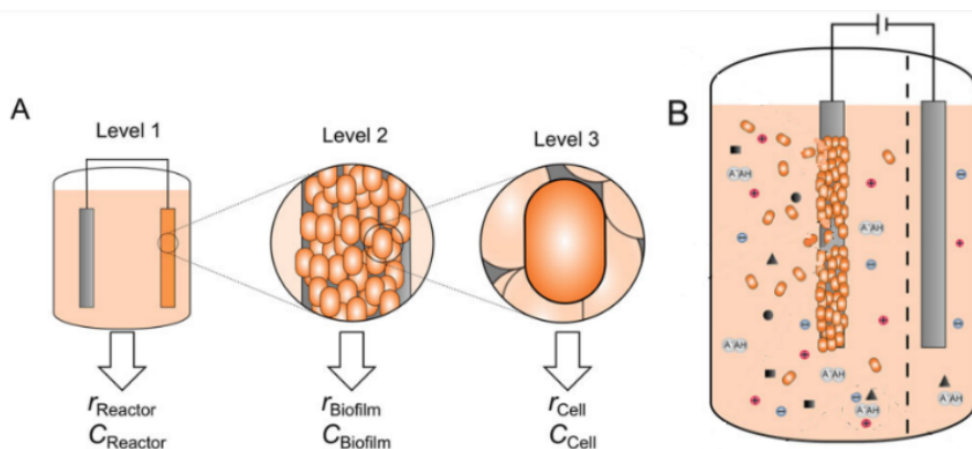


Figura 2.1: Movimiento de células en el proceso de electrofermentación. (A) Visualización de los diferentes niveles espaciales de la generación del biofilm. (B) Esquema de la unión de las bacterias uniéndose al cátion para generar el biofilm [12].

2.1.1. Cofactores Redox

En reacciones bioquímicas, los cofactores son los principales agentes para que los procesos metabólicos puedan ocurrir. Estas especies son responsables de la transferencia de electrones entre compuestos químicos en los microorganismos.

Para realizar las reacciones redox, se requieren de cofactores que permitirán transportar electrones de un medio a otro. Los más importantes son Nicotinamida adenina dinucleótido (NAD^+) y Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADP^+). Ambos toman una cantidad de energía definida a partir de dos electrones y un protón H^+ , los cuales los convierten en sus versiones reducidas: NADH y NADPH , respectivamente [8].

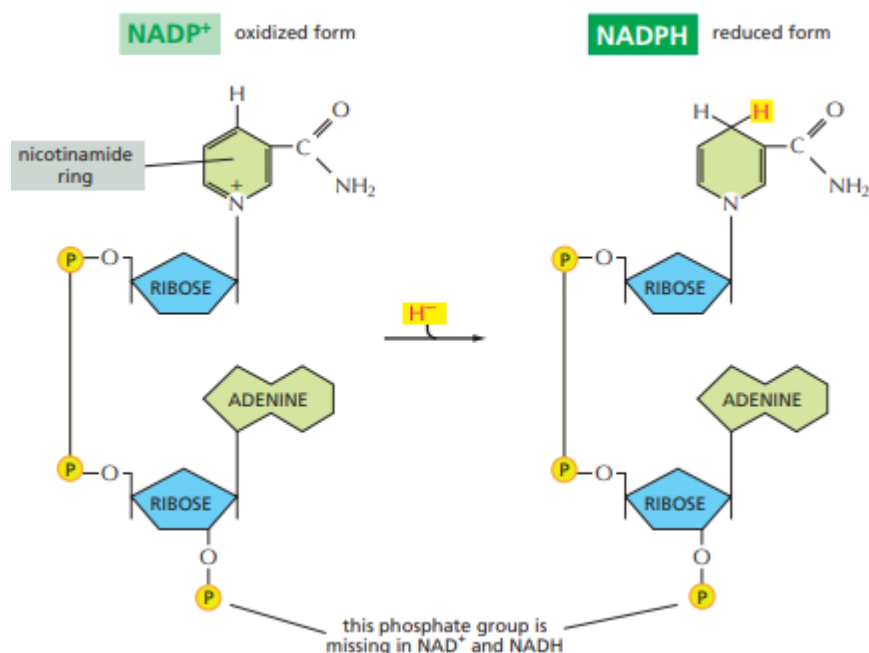


Figura 2.2: Las estructuras de NADP^+ y NADPH [8].

El mecanismo que utilizan estos cofactores para obtener los electrones y el protón, es que el anillo nicotinamida acepta el ion hidrato H^- , formando el NADPH . Esto se visualiza en la Figura 2.2, que muestra las estructuras de NADP^+ y NADPH . Las moléculas NAD^+ y NADH son idénticas a estas estructuras, respectivamente, excepto de que carecen del grupo fosfato indicado en la misma Figura.

En el contexto intermolecular, el NADH y NADPH es producido en reacciones de un tipo general mostrado en la Figura 2.3, en donde dos átomos de hidrógeno son removidos desde un sustrato. La forma oxidada de la molécula transportadora, NADP^+ en este caso, recibe un átomo de hidrógeno más un electrón (un ion hidrato); el protón H^+ del otro átomo de hidrógeno es liberado hacia la solución. Debido a que el NADPH mantiene su ion hidrato en una unión de alta energía, el ion hidrato puede fácilmente ser transferido a otras moléculas, como se muestra en la reacción de la derecha de la Figura 2.3.

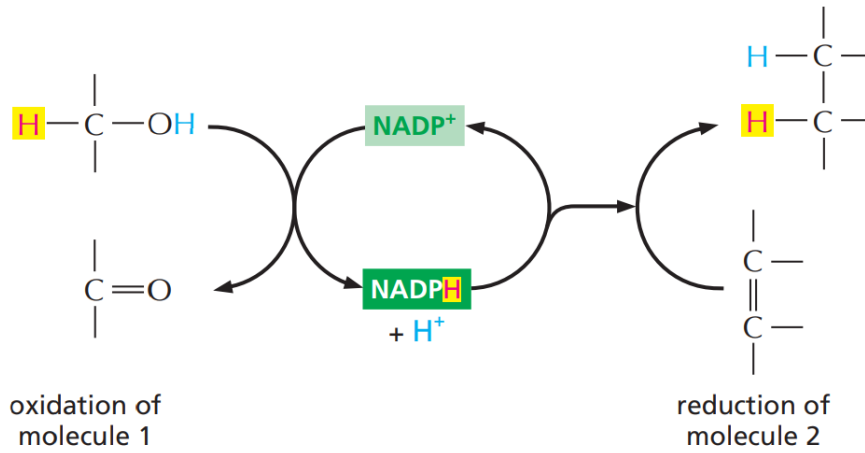


Figura 2.3: Reacciones de óxido-reducción utilizando NADPH [8].

2.1.2. Proceso

Existen diversos procesos electrolíticos que involucran electrofermentación. Para explicarlos, es necesario dar una explicación de los complementos que existen en el sistema.

Los electrodos son parte del circuito que permite la transferencia extracelular de electrones en el biorreactor. Estos implementos son conductores eléctricos que consisten en 3 partes del circuito: Un ánodo que representa la parte positiva, un cátodo que representa la parte negativa, y una batería que suministra o almacena la diferencia de potencial que se genera entre el cátodo y el ánodo. Este sistema también posee el nombre de celda electroquímica, y debido al carácter del proceso de electrofermentación, esta corresponde a una celda electrolítica, debido a que los procesos no son espontáneos, por lo que requiere energía extra. Sin embargo se han estudiado casos donde a partir de un cultivo se extraen electrones, convirtiéndolo en una celda galvánica [14].

La electrofermentación catódica consiste en otorgar poder reductor al cultivo celular, el cual requiere de energía externa para realizar el proceso. En términos electroquímicos, el sistema catódico es un proceso electrolítico. Del modo contrario, una electrofermentación anódica es un sistema galvánico que genera un poder reductor a partir del cultivo de microorganismos. El movimiento de electrones puede generar energía eléctrica para ser utilizada en otros procesos [15].

Uno de los conceptos que engloba a todo el proceso electroquímico y biológico se le conoce como electrosíntesis microbial, cuyas iniciales en inglés se le conoce como MES [15].

Un ejemplo de proceso MES que califica como electrofermentación catódica es la reducción de CO_2 para generar H_2 , donde la corriente eléctrica provee el poder reductor equivalente a partir del cátodo. A partir de un sustrato reductor S_{red} , se oxida a S_{ox} y desprende electrones que son adsorbidos por el ánodo, que luego pasan al cátodo, donde el cultivo recibe los electrones a partir de un medidor. Del MES, se pueden obtener diversos compuestos orgánicos como productos a partir del uso de H_2 , tales como acetato, etanol, ácido acético, metano, entre otros, con porcentajes de rendimiento incrementando hasta un 55 % aproximadamente [2, 15]. Estudios han demostrado que la utilización de este proceso de obtención de

hidrógeno ha aumentado los rendimientos de producción hasta un 50% comparando con una fermentación sin utilización de MES [16]. La Figura 2.4 muestra un esquema simplificado del proceso MES, donde los electrodos están separados por una membrana semipermeable.

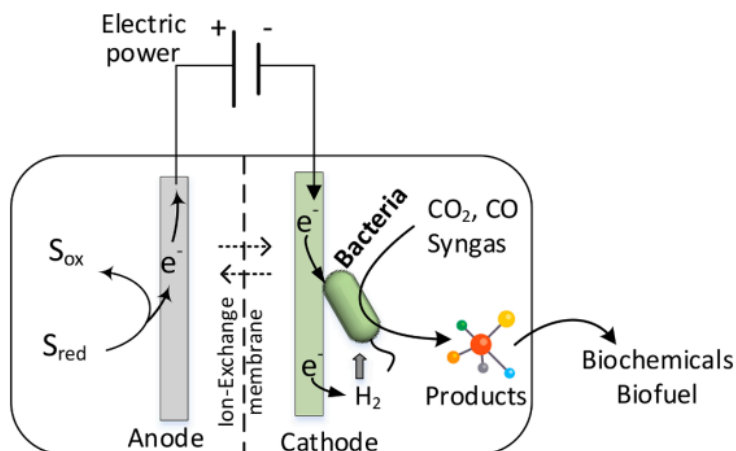


Figura 2.4: Esquema del proceso MES en un biorreactor [15].

2.2. Cinética Enzimática

2.2.1. Enzima Alcohol Dehidrogenasa (ADH)

La familia de enzimas Alcohol Dehidrogenasa (ADH) tienen la función principal de catalizar la oxidación y reducción de una gran variedad de aldehídos y alcoholes. Estos se presentan tanto en mamíferos, como en microorganismos tales como levaduras y bacterias [17, 18].

Debido a su carácter electroquímico, estas enzimas requieren de cofactores transportadores de electrones. Las ADH utilizan en su mayoría NADH y NADPH como cofactores para realizar sus reacciones redox. Siendo el NADH el más afín por las actividades de la familia de enzimas ADH [18].

2.2.1.1. Sistema Conversión Formaldehído-Metanol

Existen estudios respecto a la generación de metanol (CH_3OH) a partir de CO_2 utilizando la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Este se produce a partir de un complejo de 3 oxidoreductasas utilizando NADH como cofactor para el suministro de electrones equivalente. Para que este sistema de enzimas pueda funcionar de manera eficiente, es necesario una regeneración balanceada de los compuestos equivalentes reducidos [19].

Uno de los pasos para el proceso en general, es la transformación de formaldehído ($CHOH$) a CH_3OH . Esto ocurre a partir de dos sistemas de regeneración del cofactor que utilizan glucosa y xilosa junto con Glucosa Dehidrogenasa (GDH) y Xilosa Dehidrogenasa (XDH) para realizar el balance con una reacción de oxidación y recuperar el electrón para el NADH.

La Figura 2.5 presenta el Sistema I y el Sistema II para realizar el equilibrio redox para la regeneración del cofactor NADH. El Sistema I utiliza ADH junto con NADH para catalizar la reacción de $CHOH$ a CH_3OH . Para regenerar el NADH, GDH cataliza la glucosa para

transformarla a ácido glucónico, y al mismo tiempo, reduce el NAD^+ a NADH . El Sistema II es similar al Sistema I, sin embargo, este utiliza xilosa y XDH como reacción de regeneración de NADH .

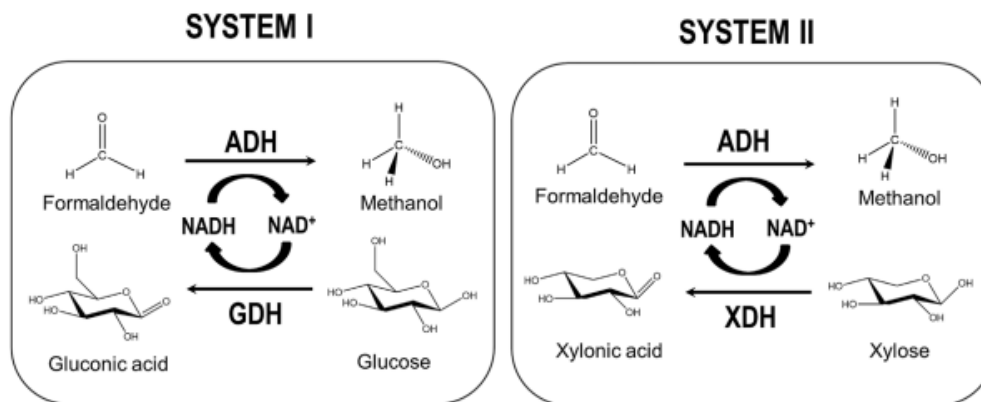


Figura 2.5: Conversión de CHOH a CH_3OH acoplado con *in situ* el cofactor NADH , mostrando el Sistema I con GDH y el Sistema II con XDH [19]

Al utilizar un proceso de electrofermentación con el objetivo de suministrar electrones de manera externa, es posible cambiar el Sistema I y II para no usar procesos de regeneración con GDH y XDH respectivamente. Esto simplifica el complejo a solo analizar la reacción de la enzima ADH .

El microorganismo *Saccharomyces cerevisiae* puede ser inmovilizado en un cultivo celular [20]. Esta propiedad resulta ser útil para un proceso de electrofermentación, debido a que favorece la transferencia superficial de electrones a lo largo de la placa. Al momento de obtener los parámetros de la cinética enzimática, son diferentes al caso de encontrarse la enzima en solución o inmovilizada [20].

2.3. Ecuaciones Diferenciales Parciales

2.3.1. Definición

Una ecuación diferencial parcial (EDP) es un tipo de ecuación que contiene una función desconocida de dos o más variables y sus derivadas parciales con respecto a dichas variables [21].

El orden de una EDP está determinado por la derivada que posee el orden más alto. Por ejemplo, la Ecuación 2.1 es una EDP de orden 2 [21].

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = x - y \quad (2.1)$$

Una solución de una EDP es cualquier función que pueda satisfacer la ecuación de manera idéntica. Existen diferentes tipos de soluciones. Una solución general contiene un número arbitrario de funciones independientes igual al orden de la ecuación. Una solución particular se obtiene desde la solución general a partir de la elección de funciones arbitrarias. Por ejemplo,

de la Ecuación 2.1, la solución general es $u = x^2y + \frac{1}{2}xy^2 + F(x) + G(y)$. Definiendo las funciones de $F(x)$ y $G(y)$, se obtiene la solución particular. Por ejemplo, usando $F(x) = 2\sin(x)$ y $G(y) = 3y^4 - 5$, la solución particular de la Ecuación 2.1 es $u = x^2y + \frac{1}{2}xy^2 + 2\sin(x) + 3y^4 - 5$. Una solución singular es una que no puede ser obtenida a partir de la solución general por una selección particular de funciones arbitrarias [21].

Un problema del valor de contorno que involucra a una ecuación diferencial parcial que trata de buscar todas las soluciones de una EDP que pueda satisfacer las condiciones llamadas condiciones de borde. Cuando el tiempo es una de las variables, la solución u (o $\frac{\partial u}{\partial t}$ o ambas) debe satisfacer la condición inicial en $t = 0$ [21].

2.3.2. Condiciones de borde

Las condiciones de borde son restricciones necesarias para la solución del problema del valor de contorno es una ecuación diferencial (o sistema de ecuaciones diferenciales) a ser resuelto en un dominio en donde sus fronteras son conocidas. Este es lo opuesto al "problema del valor inicial", en donde solo las condiciones en uno de los extremos del intervalo es conocido [22].

Los problemas del valor de contorno son muy importantes ya que permiten modelar una gran cantidad de fenómenos y aplicaciones, tales como mecánicas de sólido, transferencia de calor, mecánica de fluidos, difusión acústica, etc. Estas surgen naturalmente en cada problema basado en una EDP que debe ser resuelta en el espacio, donde los problemas del valor inicial se refieren usualmente a problemas que son resueltos en la dimensión temporal [22]

La Figura 2.6 muestra un esquema simplificado de un dominio Ω y su borde $\partial\Omega$, dando a entender que los problemas del valor de contorno se dirigen a resolver los valores en $\partial\Omega$ [22].

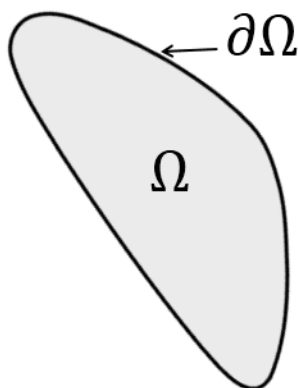


Figura 2.6: Resolución del dominio y su frontera [22].

Existen diferentes tipos de condiciones de borde que pueden ser impuestas en la frontera del dominio (Figura 2.6). La elección de las condiciones de borde es fundamental para la resolución del problema computacional. Una mala condición de borde puede llevar a la divergencia de la solución o a la convergencia de una solución errónea [22].

Para presentar los tipos de condiciones de borde, se utilizará como ejemplo la ecuación de

Laplace, definida en la Ecuación 2.2 para todo el espacio Ω .

$$\Delta\varphi(x) = 0 \quad \forall x \in \Omega \quad (2.2)$$

2.3.2.1. Condiciones de Tipo Dirichlet

La condición de tipo Dirichlet especifica el valor que la función desconocida necesita para el contorno del dominio. Por ejemplo, para la ecuación de Laplace, definida en 2.2, el problema del valor de contorno puede ser escrito con las Ecuaciones 2.2 y 2.3, siendo 2.3 la condición de borde [22].

$$\varphi(x) = f(x) \quad \forall x \in \partial\Omega \quad (2.3)$$

El término φ es la función desconocida, x es la variable independiente, es decir, las coordenadas espaciales; Ω es el dominio de la función, $\partial\Omega$ es la frontera del dominio, y f es una función escalar definida en $\partial\Omega$.

2.3.2.2. Condiciones de Tipo Neumann

La condición de borde de tipo Neumann impone el valor específico de la derivada de la solución que tendrá en la frontera del dominio. Dado el ejemplo de la ecuación de Laplace definida en 2.2, el problema del valor de contorno puede ser definido por las Ecuaciones 2.2 y 2.4, siendo 2.4 la condición de borde. La variable n es la unidad normal a la superficie de la frontera, si $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ [22].

$$\frac{\partial\varphi(x)}{\partial n} = f(x) \quad \forall x \in \partial\Omega \quad (2.4)$$

2.3.2.3. Condiciones de Tipo Robin

La condición de borde de tipo Robin consiste en la combinación lineal entre los valores del campo y sus derivadas evaluadas en la frontera. Siguiendo con el ejemplo de la ecuación de Laplace, esta vez presentada en la Ecuación 2.2, el problema de contorno se define con las ecuaciones 2.2 y 2.5, siendo la Ecuación 2.5 la condición de borde de tipo Robin [22].

$$a \cdot \varphi(x) + b \cdot \frac{\partial\varphi(x)}{\partial n} = f(x) \quad \forall x \in \partial\Omega \quad (2.5)$$

2.3.3. EDP's Lineales

La ecuación diferencial parcial lineal general de orden 2 se define en la Ecuación 2.6, donde A , B , C , D , E , F y G pueden ser dependientes de x y y , pero no de u . Si una ecuación de segundo orden con variables independientes x y y no posee la forma de 2.6, entonces es no lineal. Si $G = 0$, se dice que la ecuación es homogénea, en el caso contrario, es heterogénea [21].

$$A \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + B \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + C \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + D \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + E \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + F \cdot u = G \quad (2.6)$$

Debido a la naturaleza de las soluciones de la ecuación 2.6, estas se dividen en 3 tipos de EDP's lineales [21]:

- (i) Elípticas: $B^2 - 4 \cdot A \cdot C < 0$

(ii) Hiperbólicas: $B^2 - 4 \cdot A \cdot C > 0$

(iii) Parabólicas: $B^2 - 4 \cdot A \cdot C = 0$

Para efectos del trabajo presentado, solo se abordarán ecuaciones de carácter parabólicas y elípticas, ya que todas las ecuaciones a simular caen en alguna de estas dos categorías.

2.3.4. Ecuaciones Parabólicas

Las ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólicas son las que cumplen la igualdad de $B^2 - 4 \cdot A \cdot C = 0$. Este tipo de ecuaciones describen la evolución de una variable a través del tiempo hasta llegar a un estado estacionario. Generalmente, describen naturalezas difusivas y modela procesos de propagación de calor o difusión de sustancias en un medio [23].

Una de las ecuaciones parabólicas más representativas es la ecuación del flujo calor, que describe la distribución de la evolución del tiempo de la temperatura a lo largo del espacio [24]. La Ecuación 2.7 muestra la EDP básica, es decir, sin otras fuerzas o energías involucradas para una dimensión espacial.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad 0 < x < L \quad 0 < t < \infty \quad (2.7)$$

El término $\frac{\partial u}{\partial t}$ representa la tasa de cambio con respecto al tiempo. $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ es la concavidad del perfil de temperaturas $u(x, t)$. Este perfil compara las temperaturas de un punto con otros puntos cercanos a su alrededor. α es una constante que puede depender de x .

Esta ecuación dice que la temperatura $u(x, t)$ en cierto punto x y en cierto tiempo t a lo largo del espacio x , está incrementando ($\frac{\partial u}{\partial t} > 0$) o decreciendo ($\frac{\partial u}{\partial t} < 0$) dependiendo de si $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ es positivo o negativo [24]. La Figura 2.7 ilustra el cambio de temperatura a lo largo del dominio de x .

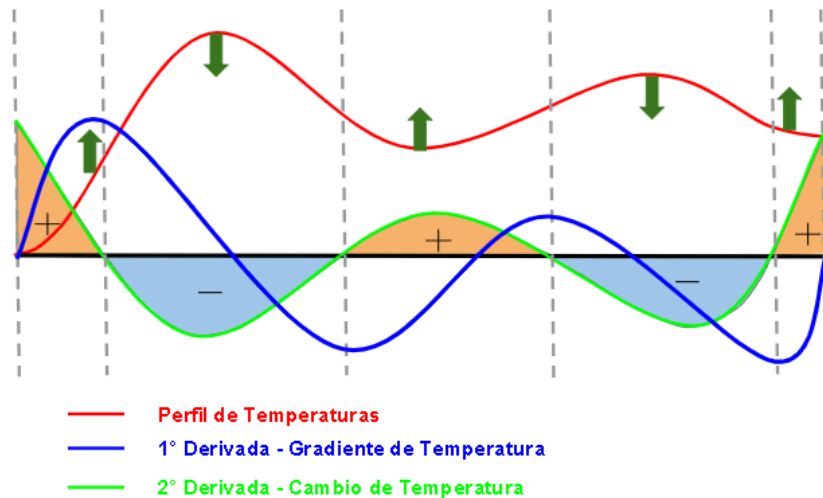


Figura 2.7: Perfil de temperaturas y su asociación a los signos de la ecuación 2.7. Basado en [25].

2.3.5. Ecuaciones Elípticas

Las ecuaciones diferenciales parciales del tipo elípticas se dan cuando la ocurre la desigualdad $B^2 - 4 \cdot A \cdot C < 0$ en la ecuación 2.6. Estas EDP's se encuentran frecuentemente en operaciones de conducción de calor y difusión en estado estacionario [26].

Una de las EDP's más comunes de carácter elíptico es la ecuación de Poisson, definida en la Ecuación 2.8 en dos dimensiones. La función $f(x, y)$ describe la densidad en un espacio Ω , dando referencia a la Figura 2.6.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = f(x, y) \quad \forall x, y \in \Omega \quad (2.8)$$

Como ejemplo al uso de la Ecuación 2.8, se debe definir una condición de borde. Este se basará en la referencia [27], la cual utiliza $f(x, y) = 2\pi^2 \cos(2\pi x) \text{sen}^2(\pi y) + 2\pi^2 \text{sen}^2(\pi x) \cos(2\pi y)$.

$$u = 0 \quad \forall x, y \in \partial\Omega \quad (2.9)$$

Al describir un estado estacionario, solo representa el momento estático donde ocurre la ecuación. Presentando en la Figura 2.8 el resultado de $u(x, y)$ en el espacio simulado en [27].

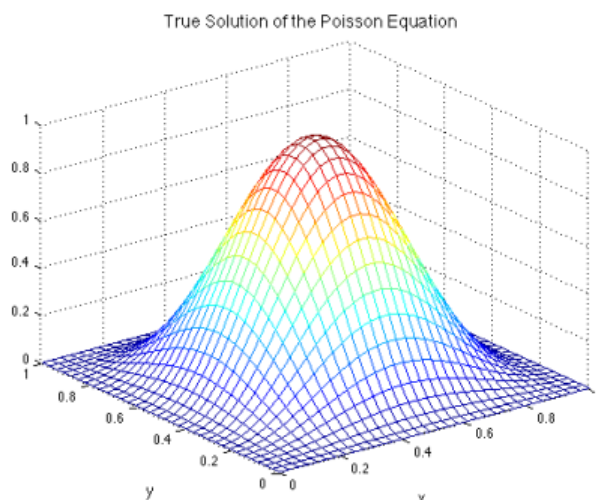


Figura 2.8: Solución de la Ecuación 2.8 con $f(x, y) = 2\pi^2 \cos(2\pi x) \text{sen}^2(\pi y) + 2\pi^2 \text{sen}^2(\pi x) \cos(2\pi y)$ [27].

2.4. Ecuación de Continuidad

Antes de definir la ecuación de continuidad, es necesario introducir un término para que esta ecuación pueda ser explicada de manera correcta. Este concepto es el flux.

2.4.1. Definición del Flux

El flux es el flujo de una cantidad física a través del espacio. En fenómenos de transportes, tales como transferencia de calor y fluidodinámica, el flux es considerado como la tasa de flujo de una propiedad por unidad de área y tiempo. Por ejemplo, la cantidad de agua que

fluye por área cuadrada de un río y la cantidad de luz que choca a un área por segundo son considerados tipos de flux. Algunos tipos de flux de transporte son el de calor, momentum, masa y energía [28].

En términos matemáticos, el flujo está determinado por la integral de superficie del flux. Esta es usualmente escrita como $\vec{n} \cdot dA$, donde dA es el diferencial de área, y \vec{n} es un vector unitario normal que indica la orientación positiva. Existen dos convenciones para elegir el sentido positivo: La primera considera que si la superficie es cerrada, se accede que el vector normal es el que apunta hacia afuera. La segunda es si la superficie es abierta, la normal positiva depende de cuál perímetro de la superficie abierta está siendo atravesado. La Figura 2.9 muestra una representación de una integral de superficie y la posición del vector \vec{n} [29].

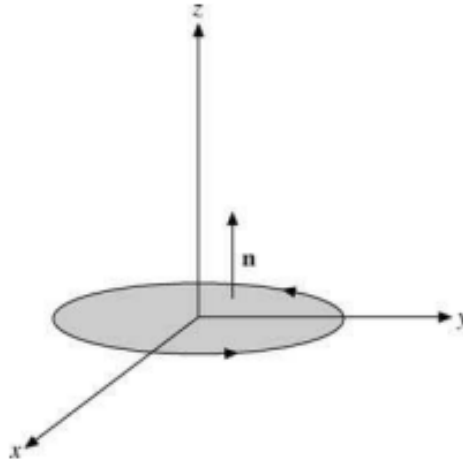


Figura 2.9: Integral de superficie en un espacio tridimensional [29].

2.4.2. Definición de la Ecuación

El principio de la ecuación de continuidad es una derivación de la ley de conservación de masas [30]. De un flujo de un fluido que pasa por un bloque de dimensiones $\Delta x \Delta y \Delta z$ ilustrado en la Figura 2.10 en la dirección x . El símbolo J representa el flux del fluido. Se asume que el fluido atraviesa por el bloque en dirección de x con un flux de J_x , y fuera del bloque a la distancia $x + \Delta x$ con un flux $J_{x+\Delta x}$. Aplicando el principio de conservación de masas al sistema de la Figura 2.10 se tiene:

$$\begin{aligned} \text{Masa que entra al bloque} - \text{Masa que sale del bloque} \\ = \text{Acumulación de masa en el bloque} \end{aligned}$$

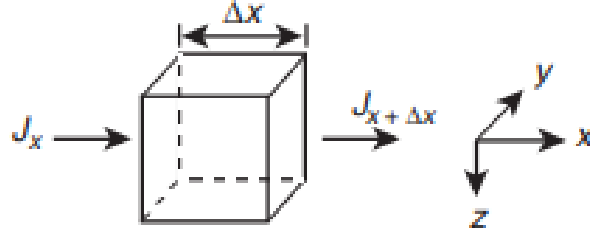


Figura 2.10: Flux que pasa por un cubo de área $\Delta x \Delta y \Delta z$ en dirección de x [30].

Con este principio, las dimensiones del cubo son Δx , Δy y Δz . Cuando se considera un intervalo de tiempo de Δt , la entrada de masa al bloque se expresa en la Ecuación 2.10, y la salida de masa del bloque se muestra en el la Ecuación 2.11.

$$[(J_x)_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z + (J_y)_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z + (J_z)_z \cdot \Delta x \cdot \Delta y] \cdot \Delta t = \text{Entrada masa} \quad (2.10)$$

$$[(J_x)_{x+\Delta x} \cdot \Delta y \cdot \Delta z + (J_y)_{y+\Delta y} \cdot \Delta x \cdot \Delta z + (J_z)_{z+\Delta z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y] \cdot \Delta t + q \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = \text{Salida masa} \quad (2.11)$$

Para la Ecuación 2.11, se agrega el término q , que representa el flujo de masa que ingresa o sale del bloque a través de la inyección o succión del mismo cubo [30].

La acumulación de masa en el bloque es el cambio de la concentración de la masa del componente C en el bloque en el intervalo de tiempo Δt . Si la concentración C es definida como la masa total del componente del bloque en la reserva del bloque dividido por el volumen del bloque, entonces la acumulación de masa se expresa como en la Ecuación 2.12.

$$[(C)_{t+\Delta t} - (C)_t] \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (2.12)$$

Utilizando las Ecuaciones 2.10, 2.11 y 2.12, se obtiene la Ecuación 2.13, que representa la ley de conservación de masas en un bloque.

$$\begin{aligned} & [((J_x)_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z + (J_y)_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z + (J_z)_z \cdot \Delta x \cdot \Delta y) \cdot \Delta t \\ & - [((J_x)_{x+\Delta x} \cdot \Delta y \cdot \Delta z + (J_y)_{y+\Delta y} \cdot \Delta x \cdot \Delta z + (J_z)_{z+\Delta z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y) \cdot \Delta t \\ & - q \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z] = [(C)_{t+\Delta t} - (C)_t] \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \end{aligned} \quad (2.13)$$

Dividiendo la Ecuación 2.13 por $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta t$, la ecuación se transforma en 2.14.

$$-\frac{(J_x)_{x+\Delta x} - (J_x)_x}{\Delta x} - \frac{(J_y)_{y+\Delta y} - (J_y)_y}{\Delta y} - \frac{(J_z)_{z+\Delta z} - (J_z)_z}{\Delta z} - q = \frac{(C)_{t+\Delta t} - (C)_t}{\Delta t} \quad (2.14)$$

Utilizando el límite de Δx , Δy , Δz y Δt tendiendo a 0, la ecuación 2.14 se convierte en una EDP presentada en 2.15.

$$-\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z} - q = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.15)$$

La ecuación 2.15 puede ser escrita con notación vectorial. En la ecuación 2.16, $\nabla \cdot \vec{J}$ es la divergencia del flux.

$$-\nabla \cdot \vec{J} - q = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.16)$$

2.5. Ecuación de Nernst-Planck

La ecuación de Nernst-Planck es una reformulación física de la ley de Fick acerca de una difusión a macroescala, extendida al movimiento de partículas con carga [31].

Antes de poder explicar la ecuación de Nernst-Planck, es necesario saber qué fenómenos de transporte está describiendo dicha ecuación. Estos son la difusión y la electromigración, que serán definidas en términos de flux en las siguientes secciones.

2.5.1. Difusión

La difusión es el proceso en el que la materia es transportada de un lugar del sistema a otro como resultado de interacciones moleculares aleatorias [32].

La teoría matemática de la difusión en sustancias isotrópicas está basada en la hipótesis de que la tasa de transferencia de una sustancia difusiva a través de una sección de área unitaria es proporcional al gradiente de concentración medido para el vector normal [32]. Eso quiere decir, que esta tasa de transferencia corresponde al flux [33].

$$\vec{J}_i = -D_i \cdot \nabla C_i \quad (2.17)$$

La Ecuación 2.17 presenta el flux \vec{J}_i para un fenómeno de difusión. C_i es la concentración de la sustancia que difunde. El término D_i corresponde al coeficiente de difusión, este depende del material por donde ocurre el transporte de masa, y de propiedades termodinámicas, tales como temperatura, presión, etc [34]. Este valor puede ser razonablemente constante, sin embargo, en algunos casos puede depender de la concentración [32]. Como \vec{J}_i está en unidades de flux ((gramos) (tiempo)⁻¹ (distancia)⁻²), y la concentración tiene unidades de (gramos) (distancia)⁻³, las unidades de D_i son independientes de estas dos, por lo que corresponden a (distancia)² (tiempo)⁻¹. El signo negativo en la Ecuación 2.17 aparece debido a que la difusión ocurre en dirección opuesta a la del incremento de concentración [32].

2.5.2. Electromigración

Antes de introducir el fenómeno de electromigración, es necesario introducir el concepto de potencial eléctrico y cómo este está relacionado a la presencia de cargas eléctricas.

2.5.2.1. Potencial eléctrico

Al tener dos cargas eléctricas: q y Q , se define la fuerza F que se ejerce entre estas dos partículas a partir de la ley de Coulomb, mostrada en la Ecuación 2.18. Esta presenta que la

fuerza es inversamente proporcional a la distancia entre q y Q al cuadrado (ϱ^2) en la dirección $\hat{\varrho}$ y que está multiplicada por la constante de permitividad eléctrica en el vacío ϵ_0 [35].

$$\vec{F} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q \cdot Q}{\varrho^2} \hat{\varrho} \quad (2.18)$$

Si se tienen diferentes cargas $q_1, q_2 \dots, q_n$, a distancias $\varrho_1, \varrho_2 \dots, \varrho_n$ de Q , entonces la fuerza en Q sería:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \dots = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{q_1 \cdot Q}{\varrho_1^2} \hat{\varrho}_1 + \frac{q_2 \cdot Q}{\varrho_2^2} \hat{\varrho}_2 + \dots \right) \\ &= \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{q_1}{\varrho_1^2} \hat{\varrho}_1 + \frac{q_2}{\varrho_2^2} \hat{\varrho}_2 + \frac{q_3}{\varrho_3^2} \hat{\varrho}_3 + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

También se puede escribir como:

$$\vec{F} = Q \cdot \vec{E} \quad (2.20)$$

Donde el valor \vec{E} es llamado el campo eléctrico de la fuente de las cargas q_i . Esta está definida como la Ecuación 2.21 que depende de la posición r , debido a que la separación de los vectores ϱ_i dependen sobre la locación en un punto del espacio. Físicamente, $\vec{E}(r)$ es la fuerza por unidad de carga que sería ejercida en una carga Q , si esta se coloca en un punto específico del espacio [36].

$$\vec{E}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{\varrho_i^2} \hat{\varrho}_i \quad (2.21)$$

Al momento de estudiar electrostática, los campos eléctricos son estrictamente el efecto de la presencia de las cargas. Estos campos son irrotacionales, es decir, el rotor del campo eléctrico es igual a cero, tal como lo muestra la Ecuación 2.22 [37].

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.22)$$

Esta propiedad seguirá siendo válida para fenómenos electrostáticos y corrientes continuas. Eso quiere decir que si un campo es irrotacional, la integral de línea no depende del camino que se escoja para integrar entre dos puntos arbitrarios. De esta forma, se define el potencial eléctrico ϕ como una función escalar impuesta por la Ecuación 2.23. Donde \vec{r}_0 es un punto arbitrario que se escoge para que el potencial eléctrico sea nulo, es decir, que $\phi(\vec{r}_0) = 0$ [37].

$$\phi(\vec{r}) = - \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} \vec{E}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad (2.23)$$

La definición de 2.23 es equivalente a decir que $\phi(\vec{r})$ es una función escalar tal que se cumple la definición de campo conservativo entre el campo eléctrico \vec{E} y el potencial eléctrico $\phi(\vec{r})$ [38]. Esta relación se muestra en la ecuación 2.24. El signo negativo de la ecuación 2.24 determina que el campo eléctrico apunta en la dirección en el que el potencial eléctrico decrece más rápidamente.

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\phi(\vec{r}) \quad (2.24)$$

2.5.2.2. Fenómeno

Se tiene un sistema donde se encuentran electrodos en una solución y se aplica un campo eléctrico entre los electrodos. Se tiene el supuesto que la concentración es uniforme para todo el espacio entre estos electrodos. El campo eléctrico crea una fuerza motriz que genera el movimiento de especies cargadas. Conduce a los cationes hacia el cátodo y los aniones al ánodo, de esta manera, los cationes se mueven en dirección opuesta al gradiente del potencial [39].

La velocidad del ion en respuesta al campo eléctrico está dado por la Ecuación 2.25. Donde z_i es la carga del compuesto i , la cual cambiará el signo de la expresión dependiendo de la carga. F es la constante de Faraday. u_i se le conoce como la movilidad del compuesto i , que corresponde un factor proporcional que relaciona qué tan rápido se mueven los iones en respuesta a un campo eléctrico. Este posee unidades de $m^2 \cdot mol \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$ en el Sistema Internacional [39]. $\nabla\phi$ es el gradiente del potencial eléctrico, el cual es generado por el efecto de un campo eléctrico impuesto en el sistema [36].

$$v_{i,migración} = -z_i \cdot u_i \cdot F \cdot \nabla\phi \quad (2.25)$$

El flux de una especie es igual su velocidad multiplicado por su concentración. La Ecuación 2.26 presenta el término mencionado [39].

$$\vec{J}_{i,migración} = v_{i,migración} \cdot C_i = -z_i \cdot u_i \cdot F \cdot C_i \cdot \nabla\phi \quad (2.26)$$

Existe una fuerza motriz que permite relacionar la difusión y la migración. El gradiente del potencial electroquímico de una especie es apropiado para determinar ambos fenómenos, por lo que se puede relacionar la movilidad iónica con el coeficiente de difusión. Esta relación está dada por la ecuación de Nernst-Einstein presentada en 2.27 [40].

$$D_i = R \cdot T \cdot u_i \quad (2.27)$$

Combinando las Ecuaciones 2.26 y 2.27, se obtiene la Ecuación 2.28. Esta define el flux de migración asociándolo al coeficiente de difusión, lo cual permitirá también asociarlo al fenómeno de difusión.

$$\vec{J}_{i,migración} = -D_i \cdot \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot C_i \cdot \nabla\phi \quad (2.28)$$

2.5.3. Ecuación

Con los fenómenos ya establecidos, es posible definir el flux de una especie que está bajo los efectos de difusión y migración. Los fluxes de estos fenómenos se suman, dando como resultado el flux presente en la Ecuación 2.29 [41].

$$\vec{J}_i = \vec{J}_{i,difusión} + \vec{J}_{i,migración} = -D_i \nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} \cdot D_i \cdot C_i \nabla\phi \quad (2.29)$$

Para sistemas de una dimensión, la Ecuación 2.29 pasa a tener la siguiente forma:

$$J_{i,x} = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} \cdot D_i \cdot C_i(x) \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.30)$$

Integrando la ecuación de continuidad 2.16 con el flux mostrado en la Ecuación 2.29 y

considerando $q = 0$, se obtiene la ecuación de Nernst-Planck en base a la variación de la concentración de la especie i mostrada en la Ecuación 2.31, con su variante en una dimensión expresada en 2.32.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla D_i \cdot \left(\nabla C_i + \frac{z_i F}{RT} \cdot C_i \nabla \phi \right) \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} \cdot C_i(x, t) \cdot \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.32)$$

2.6. Ecuación de Poisson

En la Ecuación 2.24, se mostró que el campo eléctrico podía ser escrito como el gradiente de un potencial escalar.

La ley de Gauss del campo eléctrico se define en la Ecuación 2.33. Esta determina la igualdad en que la divergencia del campo eléctrico es igual al cociente entre la densidad de carga en un volumen determinado y la permitividad eléctrica en el vacío [42].

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.33)$$

La Ecuaciones 2.24 y 2.33 se combinan para obtener la ley de Gauss para el campo eléctrico expresado en términos del potencial eléctrico. Ya que la igualdad se da entre $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \nabla \cdot (-\nabla \phi) = -\nabla^2 \phi$.

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.34)$$

La Ecuación 2.34 se le conoce como la ecuación de Poisson. Y en el caso donde existan regiones que no haya una densidad de carga ($\rho = 0$), la ecuación de Poisson se transforma en una ecuación de Laplace, mostrada en la Ecuación 2.35 [43].

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.35)$$

Para efectos de una resolución de la ecuación de Poisson, se debe definir la densidad eléctrica en torno a una geometría y a otros conceptos. Para una solución ionizada, la densidad eléctrica

2.7. Sistema de Ecuaciones Poisson-Nernst-Planck

2.7.1. Definición

Las ecuaciones del sistema Poisson-Nernst-Planck describen la electrodifusión de iones bajo el efecto de un campo eléctrico inducido por las cargas que producen los mismos iones. Este modelo utiliza la combinación de la ecuación de Poisson para describir cómo los iones generan potencial eléctrico, y las ecuaciones de Nernst-Planck que explican la migración y la difusión de iones en gradientes de concentración y potencial eléctrico [44]. Además, estos dos componentes del modelo son usualmente usados para describir el comportamiento de semiconductores, aparatos en estado sólido como transistores, nano-aparatos en biofísica y

en fisicoquímica ilustrados en [45, 46].

2.7.2. Geometría

Debido a que el conjunto de ecuaciones puede definir cualquier sistema que contenga las condiciones necesarias para que sucedan los fenómenos anteriormente mostrados, es imperativo determinar una geometría para lograr definir un espacio de estudio que permita definir las condiciones de borde para la resolución de las ecuaciones.

La geometría del problema se basa en el sistema mostrado en [47], el cual se esquematiza en la Figura 2.11. Esta geometría se basa en un reactor perfectamente agitado con una solución acuosa binaria donde se tiene un electrodo ejerciendo un potencial eléctrico V_0 . Cerca del electrodo, a efecto de V_0 se genera un gradiente de potencial eléctrico hasta cierta distancia δ perpendicular al electrodo, donde el potencial eléctrico llega a tender a un valor 0. Esta distancia δ está determinada por la longitud de Debye, que corresponde a la extensión de la interacción electrostática entre iones [48]. La distancia δ genera la separación de dos sectores dentro del reactor, una que va desde la posición de la placa hasta δ que se le conoce como capa límite, y la otra que inicia en δ hasta el final del reactor que se le nombrará *bulk*.

La capa límite presenta un flujo laminar, que al aplicar un voltaje V_0 a la placa menor a 0, hace que los electrolitos positivos sean atraídos hacia la placa en mayor cantidad, tal como se observa en la Figura 2.11.

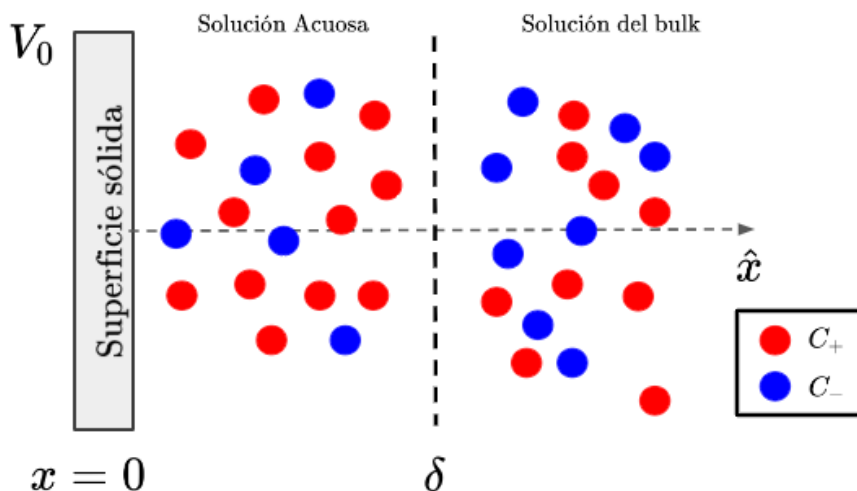


Figura 2.11: Diagrama de la geometría del sistema de ecuaciones Poisson-Nernst-Planck. $x < \delta$ es la región laminar, mientras que $x > \delta$ es la solución del *bulk*. Con un valor de $V_0 < 0$. Basado en [47].

Considerando un reactor con una geometría presentada en la Figura 2.12, y que la longitud de Debye tiene una magnitud del orden entre $10^{-9}[m]$ y $10^{-7}[m]$ aproximadamente, se pueden realizar simplificaciones a la geometría que darán paso a poder resolver el sistema con menor complejidad. Como el estudio del fenómeno de electromigración ocurre en presencia de un potencial eléctrico, es de mayor interés observar el comportamiento en la capa límite [49].

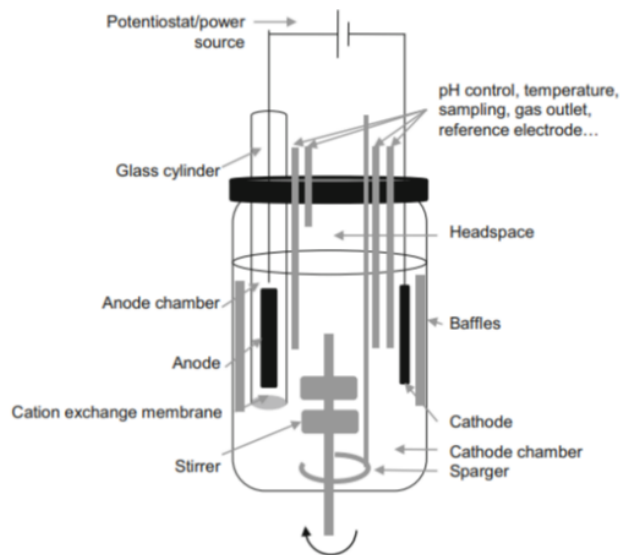


Figura 2.12: Reactor de tanque agitado genérico con electrodos incorporados en el sistema [3].

2.7.3. Conjunto de Ecuaciones

2.7.3.1. Variables

Las variables independientes del sistema corresponden a las dimensiones espaciales y temporal. Por lo que sin considerar simplificaciones por geometría o definición de un sistema de coordenadas diferente al cartesiano, se tendrían 4 variables independientes: x , y , z y t . Las tres primeras variables poseen un carácter vectorial, el cual ya que además de poseer magnitud, tienen dirección y sentido. El tiempo t es una variable escalar, es decir, solo posee magnitud.

Las variables dependientes en este sistema son las concentraciones y el potencial eléctrico.

La cantidad de variables que existen para las concentraciones de componentes en la solución son tantas como especies existan en el sistema. Por ejemplo, para una solución binaria, es decir, un sistema que contenga un electrolito positivo y un electrolito negativo, se definen dos variables: $C_+(x, y, z, t)$ y $C_-(x, y, z, t)$ respectivamente. Las concentraciones poseen un carácter escalar

El potencial eléctrico es una variable dependiente única y escalar. Para efectos del trabajo, esta se definirá con la letra $\phi(x, y, z, t)$.

2.7.3.2. Ecuaciones

Las Ecuaciones 2.36 y 2.37 muestran las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck para un caso general, donde C_i es la concentración de la especie i , D_i es el coeficiente de difusión de la especie i , z_i es el número de valencia de la especie i , e es la carga unitaria con valor de $1,602 \cdot 10^{-19}$, K_B es la constante de Boltzmann, ϵ es la permitividad eléctrica en el medio físico, T es la temperatura absoluta del sistema, N_A es la constante de Avogadro que equivale a $6,022 \cdot 10^{23}$ [moléculas/mol] y ρ_0 es la densidad eléctrica permanente [44].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot D_i \cdot \left(\nabla C_i + \left(\frac{z_i \cdot e}{K_B \cdot T} \cdot C_i \cdot \nabla \phi \right) \right) \quad (2.36)$$

$$-\nabla \cdot (\epsilon \cdot \nabla \phi) = \rho_0 + \sum_i z_i \cdot e \cdot N_A \cdot C_i \quad (2.37)$$

Considerando la geometría descrita en la Sección 2.7.2, se puede simplificar las Ecuaciones 2.36 y 2.37. En la pequeña escala en que ocurren los procesos de electromigración, del orden de la longitud de Debye, pueden despreciarse efectos geométricos de curvatura de la superficie del electrodo. Por lo tanto, el sistema se reduce a una sola coordenada espacial, en la dirección normal a la superficie del electrodo (x). Esto genera que el operador nabla se puede definir como la ecuación 2.38. La constante de Faraday F corresponde a la carga necesaria para transferir un mol de electrones en una reacción redox y posee un valor de aproximadamente $96.485[C/mol]$. Esta constante se puede expresar en función de la carga unitaria y el número de Avogadro, expresado en la Ecuación 2.39 [50]. Además, se utiliza la relación entre la constante de Boltzmann K_B y la constante de Faraday F que se deriva de las relaciones entre las constantes electroquímicas descritas en la Ecuación 2.40 [51]. Se considera una densidad eléctrica permanente $\rho_0 = 0$, ya que no existe un material a lo largo de la capa límite que genere dicha densidad eléctrica [44]. El término de ϵ es diferente al de la permitividad eléctrica en el vacío ϵ_0 , ya que el sistema trabaja en un medio acuoso. La relación que determina el valor de ϵ está en la ecuación 2.41, donde ϵ_r es la permitividad relativa o constante dieléctrica del material, que corresponde a un valor adimensional [52]. Y Finalmente, se considera una solución binaria compuesta solo por una especie catión, y una especie anión, cuyas concentraciones serán definidas como C_+ y C_- respectivamente.

$$\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x} \hat{x} \quad (2.38)$$

$$F = e \cdot N_A \quad (2.39)$$

$$K_B = \frac{R \cdot e}{F} \quad (2.40)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (2.41)$$

Ya con todos los supuestos mencionados anteriormente, el sistema de ecuaciones se transforma en 2.42, 2.43 y 2.44. El sistema se reduce a 3 EDP's acopladas, dos que describen el comportamiento de C_+ y C_- a partir de la ecuación Nernst-Planck, y la ecuación de Poisson describe la distribución del potencial eléctrico a partir de la densidad eléctrica generada por la diferencia de concentraciones de C_+ y C_- .

$$\frac{\partial C_+(x,t)}{\partial t} = D_+ \cdot \left(\frac{\partial^2 C_+(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(C_+(x,t) \left(\frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right) \right) \right) \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial C_-(x,t)}{\partial t} = D_- \cdot \left(\frac{\partial^2 C_-(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(C_-(x,t) \left(\frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right) \right) \right) \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{zF}{\epsilon} (C_-(x,t) - C_+(x,t)) \quad (2.44)$$

El dominio de x queda restringido a $x \in [0, \delta]$, mientras que la variable t crece positiva e infinitamente, por lo que $t \in [0, \infty)$.

2.7.4. Condición de Borde

Antes de mostrar las condiciones iniciales del sistema de ecuaciones, es necesario introducir las condiciones de borde previamente. Esto se debe a que existe una dependencia de una condición inicial en torno a las condiciones de borde.

En la frontera $x = 0$ se tiene el electrodo metálico representa una superficie equipotencial, que por condiciones operacionales se mantiene a un voltaje V_0 , por lo que la condición de borde para ϕ es una condición de tipo Dirichlet mostrada en la Ecuación 2.45.

$$\phi(x = 0, t) = V_0 \quad (2.45)$$

Existen dos condiciones de borde adicionales, referentes al flux de ambas especies iónicas en la superficie $x = 0$. Dado que el electrodo representa una barrera impenetrable, la especie anionica tiene flux nulo en $x = 0$, por lo que el flux de masa definido en la Ecuación 2.30 genera una condición de borde tipo Robin [53]. Por otro lado, en el modelo se asume que la especie catiónica es consumido por una reacción r_+ precisamente en la superficie del electrodo, con lo cual (asumiendo que no existe acumulación de materia en este plano) su flux debe ser igual a la tasa de reacción en $x = 0$ [47]. Estas condiciones de borde se expresan en las Ecuaciones 2.46 y 2.47

$$J_+(x = 0, t) = -D_+ \cdot \left(\frac{\partial C_+(x, t)}{\partial x} + C_+(x, t) \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = -r_+(C_+(x = 0, t)) \quad (2.46)$$

$$J_-(x = 0, t) = -D_- \cdot \left(\frac{\partial C_-(x, t)}{\partial x} - C_-(x, t) \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (2.47)$$

Para las condiciones de borde en el final de la capa límite ($x = \delta$), se asume mezcla completa, donde por lo tanto no existe separación de carga entre las especies iónicas y se recupera la electroneutralidad de la solución. Por lo tanto, las concentraciones de C_+ y C_- están determinadas por la concentración que se encuentra en el *bulk*, es decir, la concentración en el reactor más allá de $x = \delta$ que será denominada como C_b . Como se mencionó en la Sección 2.7.2, el valor de δ está determinado cuando el potencial eléctrico se vuelve nulo, bajo esta imposición, esta se vuelve la condición de borde en $x = \delta$ para el potencial eléctrico.

Por lo tanto, las ecuaciones 2.48, 2.49 y 2.50 son las condiciones en $x = \delta$. Cabe mencionar, que las tres ecuaciones son condiciones de borde de tipo Dirichlet, que definen el valor específico en la frontera.

$$C_+(x = \delta, t) = C_b \quad (2.48)$$

$$C_-(x = \delta, t) = C_b \quad (2.49)$$

$$\phi(x = \delta, t) = 0 \quad (2.50)$$

Al realizar un estudio de cinética enzimática al sistema de ADH en una *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en una superficie eléctrica, se tiene que posee una velocidad de reacción del tipo Michaelis-Menten [19, 20]. La Ecuación 2.51 muestra la cinética respectiva al tipo previamente mencionado. C_+ corresponde al catión NAD^+ y los parámetros V_{max} y K_m con unidades presentadas en la Tabla 2.1 son constantes medidos experimentalmente que dependen del microorganismo y del estado en el que se encuentra (En solución o inmovilizado) [20]. Análogamente, su versión reducida $NADH$ será el anión C_- .

Tabla 2.1: Parámetros de la cinética enzimática

Parámetro	Unidad
V_{max}	$\frac{mol}{m^3 \cdot s}$
K_m	$\frac{mol}{L}$

$$r_+(C_+(x, t)) = V_{max} \cdot \frac{C_+(x, t)}{K_m + C_+(x, t)} \quad (2.51)$$

El cofactor NAD^+ reacciona en el electrodo, el cual se considera un consumo en el balance de masa, ya que este pasará a ser adsorbido por la placa para reducirse a $NADH$. Esto ocurre en $x = 0$, y por ende, la cinética 2.51 es reemplazada en la Ecuación 2.46. Sin embargo, las unidades de r_+ se encuentran en $((mol)(tiempo^{-1})(masa^{-1}))$, las cuales difieren de las unidades del flux J_+ . Es necesario multiplicar V_{max} por la densidad superficial ρ_s con unidades $((masa)(distancia^{-2}))$ para obtener un análisis dimensional correcto. Además, se debe tener en consideración que se está realizando un balance de masa en una frontera, por lo que es bidimensional.

$$V_{max,s} = V_{max} \cdot \rho_s \quad (2.52)$$

Finalmente, la condición de borde presentada en la Ecuación 2.46 pasa a definirse a la Expresión 2.53.

$$-D_+ \cdot \left(\frac{\partial C_+(x, t)}{\partial x} + C_+(x, t) \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = -V_{max,s} \cdot \frac{C_+(x=0, t)}{K_m + C_+(x=0, t)} \quad (2.53)$$

2.7.5. Condiciones Iniciales

La condición inicial del sistema de ecuaciones 2.42, 2.43 y 2.44 necesita definir una ecuación para cada una de las variables.

El tiempo inicial que se quiere considerar es cuando ocurre la disociación del catión y el anión en el inicio de la capa límite. Esto quiere decir, que en el tiempo inicial la concentración para todo punto en el espacio del dominio es 0. Las Ecuaciones 2.54 y 2.55 muestran las condiciones iniciales respecto a C_+ y C_- . C_s es la concentración que se encuentra inicialmente en el dominio, antes de que los fenómenos involucrados generen su efecto en el espacio.

$$C_+(x, t = 0) = C_s \quad (2.54)$$

$$C_-(x, t = 0) = C_s \quad (2.55)$$

Como el potencial eléctrico se rige por la ecuación de Poisson en función de las concentraciones mostrada en 2.44, en el tiempo inicial no existe densidad eléctrica a lo largo del espacio, impuesto por las ecuaciones 2.54 y 2.55. Por lo que la condición inicial está dada por la ecuación de Laplace 2.35, que para una dimensión se traduce a la expresión 2.56.

$$\frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} = 0 \quad (2.56)$$

En el Anexo B.1 se presenta la resolución de la Ecuación 2.56, dando como resultado, la condición inicial presentada en la Ecuación 2.57.

$$\phi(x, t = 0) = V_0 \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (2.57)$$

2.8. Métodos Numéricos

La solución de una ecuación diferencial parcial puede obtenerse de dos maneras. La primera es una solución analítica, que consiste en obtener una función algebraica a partir del uso de operaciones matemáticas. Y la segunda es la solución numérica, que se basa en discretizar los valores y funciones para obtener resultados basados en cálculos numéricos.

Para efectos del proyecto, este se basará en una resolución numérica, con tal de comprender el uso de herramientas que permitan el desarrollo de ecuaciones diferenciales parciales en un formato discreto y que pueda ser fácilmente interpretado por un ordenador. Para ello, se utilizarán Diferencias Finitas para procesar el cálculo del sistema de ecuaciones.

2.8.1. Diferencias Finitas

Las Diferencias Finitas son un método que discretiza el dominio continuo de la EDP en un conjunto de puntos discretos, lo que convierte a la ecuación diferencial en un sistema lineal de ecuaciones algebraicas que puede resolverse mediante técnicas numéricas [54].

Esto se hace a partir de la discretización de las derivadas parciales, volviendo a la definición que corresponden a diferencias entre dos puntos. Para simplificar la explicación, se trabajará con una sola dimensión espacial y la dimensión temporal. Se tiene una grilla equiespaciada espacial y temporalmente, haciendo que cada diferencia de valores pueda ser definido como Δx y Δt respectivamente. Estos valores se definen como:

$$(x_j = j \cdot \Delta x, t_n = n \cdot \Delta t), \quad j = 0, 1, \dots, J, \quad n = 0, 1, \dots \quad (2.58)$$

Donde j y n son los índices de los valores discretizados para x y t respectivamente. El valor de Δx está determinado por la Expresión 2.59, siendo L el largo del dominio espacial, mientras que Δt puede ser cualquier valor en teoría, sin considerar convergencias, ya que el tiempo puede tener cualquier valor final [55].

$$\Delta x = L/J \quad (2.59)$$

Se buscan aproximaciones a la solución a estos puntos de la grilla. Estas aproximaciones se denotarán en 2.60 para una variable u .

$$u_j^n \approx u(x_j, t_n) \quad (2.60)$$

De esta manera, la derivada parcial se puede aproximar a las Ecuaciones 2.61, 2.62 y 2.63. Cabe mencionar que estas expresiones muestran la aproximación de la derivada parcial en función de t , sin embargo, esta es válida tanto para la variable t como la variable x , ya que esto corresponde a una simple discretización de la derivada parcial. Otro detalle a mencionar en cuanto a estas discretizaciones, es que estas se diferencian en qué puntos utilizan. Dependiendo de lo que el método requiera requiera, las derivadas parciales pueden depender de un paso posterior (Ecuación 2.61), del paso anterior (Ecuación 2.62), o evaluadas con el paso anterior y posterior, con una diferencia de $2\Delta t$ (Ecuación 2.63) [55].

$$\frac{\partial u}{\partial t}(x_j, t_n) \approx \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}(x_j, t_n) \approx \frac{u_j^n - u_j^{n-1}}{\Delta t} \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}(x_j, t_n) \approx \frac{u_j^{n+1} - u_j^{n-1}}{2 \cdot \Delta t} \quad (2.63)$$

Además, se puede realizar el mismo procedimiento a derivadas de orden mayor a uno. La Ecuación 2.64 muestra una aproximación a una derivada de segundo orden que es válida tanto para x , como para t . Se muestra el ejemplo de x para comprender qué índices son los que se utilizan. Al igual que las derivadas de primer orden, la derivada de segundo orden puede utilizar más puntos para ser definida discretamente. La Ecuación 2.64 muestra la forma más simple de discretización de la segunda derivada.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x_j, t_n) \approx \frac{u_{j+1}^n - 2 \cdot u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \quad (2.64)$$

Hay otras expresiones que permiten definir las derivadas parciales, además de las presentadas en esta sección. Y hay que tenerlo en cuenta debido a que para la resolución numérica también puede depender de los errores numéricos que generan las discretizaciones, ya que los valores se pueden alejar de los valores reales dependiendo de dicho error [54].

Existen diversos métodos para la utilización de diferencias finitas. Entre las más usadas están el método explícito y método implícito, que serán explicados a continuación.

2.8.1.1. Método Explícito

El método explícito calcula el estado del sistema para un tiempo futuro desde un estado del sistema conocido [56].

Para explicar el método explícito, se recurrirá a un ejemplo, donde se resolverá la siguiente ecuación parabólica con una constante k :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.65)$$

Para poder ser resuelta con diferencias finitas se requiere de una condición inicial y dos condiciones de borde. Al utilizar las aproximaciones mostradas en las Ecuaciones 2.61 y 2.64, la Ecuación 2.65 se discretiza a:

$$\left. \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \right|_n = k \left. \frac{u_{j+1}^n - 2 \cdot u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right|_n \quad (2.66)$$

Como se calcula el tiempo futuro con todos los valores presentes conocidos, la única incógnita en la Ecuación 2.66 es u_j^{n+1} . La Figura 2.13 muestra un esquema simplificado de la grilla y la utilización de los valores para obtener el valor de u_j^{n+1} .

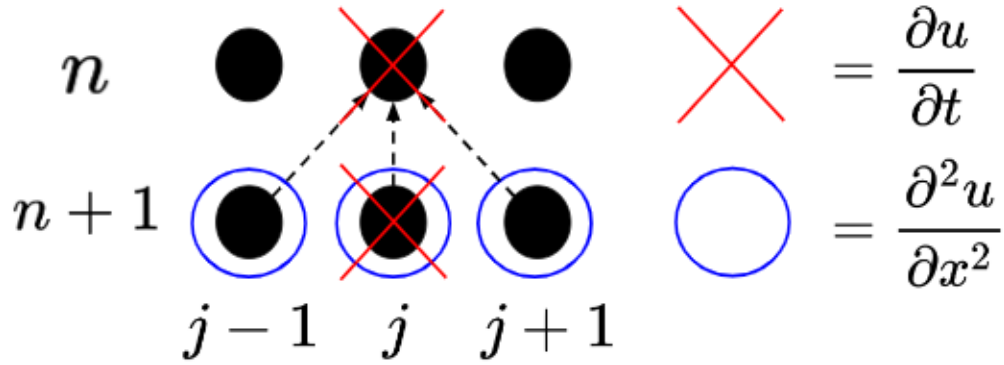


Figura 2.13: Grilla de puntos que ejemplifica el uso método explícito de diferencias finitas. Basado en [57].

2.8.1.2. Método Implícito

El método implícito calcula el estado del sistema para un tiempo futuro utilizando los estados del sistema en el presente y en tiempos futuros. Cabe mencionar que no necesariamente estos estados son conocidos, por lo que puede tener más de una incógnita [56].

Siguiendo con el ejemplo mostrado en la Sección 2.8.1.1, el método implícito sigue la misma estructura de discretización en cuanto al uso de Δt y Δx , sin embargo, la diferencia recae en que $\frac{\partial u}{\partial t}$ es evaluada con el paso anterior y evaluada en $n + 1$ al igual que $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$, dando como resultado la Ecuación 2.67.

$$\left. \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \right|_{n+1} = k \left. \frac{u_{j+1}^{n+1} - 2 \cdot u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2} \right|_{n+1} \quad (2.67)$$

La ecuación 2.67 genera 3 incógnitas: u_{j-1}^{n+1} , u_j^{n+1} y u_{j+1}^{n+1} . Es necesario obtener más ecuaciones para resolver estos valores. Para ello, se formulan a partir de las derivadas posteriores para todos los puntos de la grilla.

$$-\gamma \cdot u_{j-1}^{n+1} + (1 + 2 \cdot \gamma) \cdot u_j^{n+1} - \gamma \cdot u_{j+1}^{n+1} = u_j^n \quad (2.68)$$

Donde,

$$\gamma = k \left(\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \right) \quad (2.69)$$

El conjunto de ecuaciones que describe 2.68 es un sistema lineal en forma matricial. Esta matriz será una con coeficientes tri-diagonales. La Figura 2.14 muestra un esquema de los valores que utiliza este método.

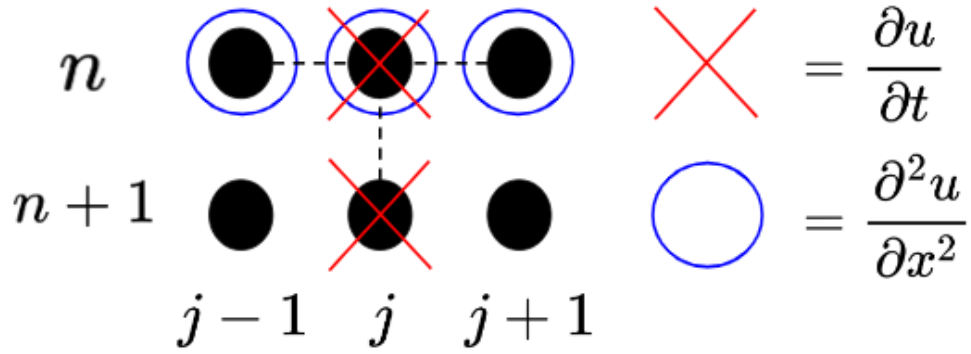


Figura 2.14: Grilla de puntos que ejemplifica el uso método implícito de diferencias finitas. Basado en [57].

Capítulo 3

Metodología

3.1. Definición del Sistema de EDP's

El sistema de ecuaciones que se resolverá será PNP con las condiciones de borde definidas en las Sección 2.7.4, y las condiciones iniciales de la sección 2.7.5.

La resolución será numérica a través de diferencias finitas. Y la grilla de puntos se presenta en la Figura 3.1, haciendo referencia al movimiento horizontal hacia la derecha para el espacio y el movimiento vertical hacia abajo para el tiempo. Esta grilla es válida para expresar la discretización de las variables \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ .

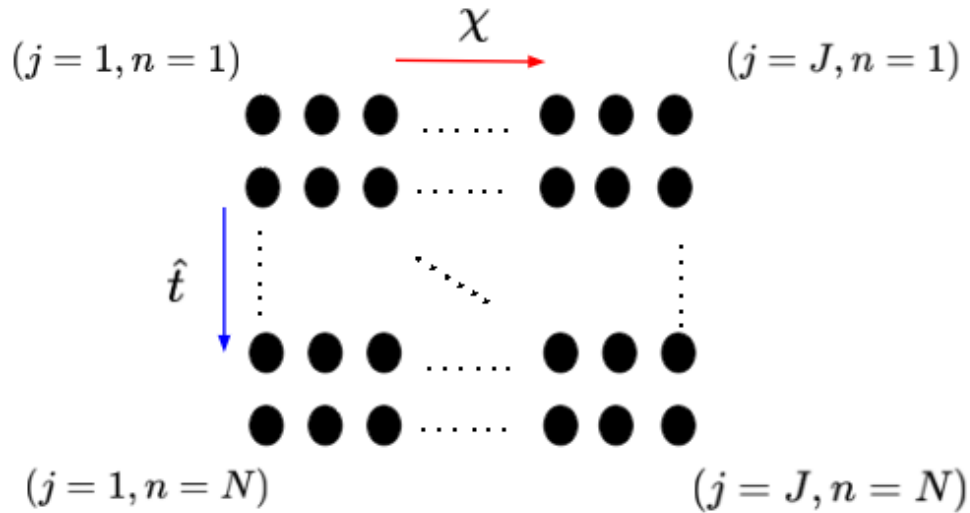


Figura 3.1: Grilla de puntos del sistema de ecuaciones discretizado. Elaboración propia.

De la Expresión 2.59 y considerando $L = \delta$, se define la cantidad de puntos algebraicamente en la relación 3.1. Mientras que N se define a partir de la Ecuación 2.60.

$$J = \Delta\chi \cdot \delta \tag{3.1}$$

3.2. Grupos Adimensionales

3.2.1. Variables

Es conveniente expresar el sistema de ecuaciones en términos de variables adimensionales. Esto reduce el error numérico y al mismo tiempo permite obtener soluciones de validez general para el comportamiento del sistema de ecuaciones.

Se definen las siguientes variables adimensionales:

$$\chi = \frac{x}{\delta} \quad \hat{t} = t \cdot \left(\frac{D_+}{\delta^2} \right) \quad \hat{C}_{+/-}(\chi, \hat{t}) = \frac{C_{+/-}(x, t)}{C_b} \quad \Phi(\chi, \hat{t}) = \frac{\phi(x, t)}{V_0} \quad (3.2)$$

El conjunto de los nuevos dominios se muestra en las ecuaciones:

$$\hat{C}_{+/-} : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty) \quad (3.3)$$

$$\Phi : (-\infty, \infty) \rightarrow (-\infty, \infty) \quad (3.4)$$

$$\chi : [0, \delta] \rightarrow [0, 1] \quad (3.5)$$

$$\hat{t} : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty) \quad (3.6)$$

3.2.2. Sistema de Ecuaciones

Reemplazando las variables definidas en 3.2, todo el sistema se ve afectado con este cambio. Esto incluye ecuaciones, condiciones iniciales y de borde.

Las ecuaciones principales se transforman en 3.7, 3.8 y 3.9, las cuales las primeras dos presentan una expansión de la derivada espacial en el término de migración.

$$\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} = \frac{\partial^2 \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} + \frac{zFV_0}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \right) \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} = \frac{D_-}{D_+} \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} - \frac{zF}{RT} V_0 \left(\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \right) \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} = \left(\frac{\delta^2 \cdot C_b}{V_0} \right) \cdot \frac{zF}{\epsilon} \cdot (\hat{C}_-(\chi, \hat{t}) - \hat{C}_+(\chi, \hat{t})) \quad (3.9)$$

El Anexo B.2.1 presenta el desarrollo del reemplazo del sistema de ecuaciones en torno a los grupos adimensionales.

3.2.3. Condiciones de Borde

Las condiciones de borde del tipo Dirichlet corresponden a un simple reemplazo de la variable dimensional.

$$\hat{C}_{+/-}(\chi = 1, \hat{t}) = 1 \quad (3.10)$$

$$\Phi(\chi = 1, \hat{t}) = 0 \quad (3.11)$$

$$\Phi(\chi = 0, \hat{t}) = 1 \quad (3.12)$$

Las condiciones de borde relacionadas al flux deben reemplazarse de la misma forma que las ecuaciones 3.7 y 3.8.

$$-\left(\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi}\right)\Big|_{\chi=0} = -\frac{\delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t})} \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} - \hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi}\right)\Big|_{\chi=0} = 0 \quad (3.14)$$

El Anexo B.2.2 se encuentra el desarrollo de las ecuaciones 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14.

3.2.4. Condiciones Iniciales

La transformación de las condiciones iniciales es similar a las condiciones de borde de tipo Dirichlet presentadas en la Sección 3.2.3. Sin embargo, para la condición inicial 2.57 que depende de la variable x , también es necesario realizar el cambio a χ . Como notación, $\hat{C}_{+/-}$ en la Ecuación 3.15 corresponde a que esta es válida tanto para \hat{C}_+ como \hat{C}_- .

$$\hat{C}_{+/-}(\chi, \hat{t} = 0) = \frac{C_s}{C_b} \quad (3.15)$$

$$\Phi(\chi, \hat{t} = 0) = 1 - \chi \quad (3.16)$$

El Anexo B.2.3 muestra el desarrollo de las ecuaciones 3.15 y 3.16.

3.3. Discretización del Sistema de Ecuaciones

3.3.1. Ecuaciones de Continuidad

Para las ecuaciones de Nernst-Planck se utilizará un método explícito de diferencias finitas para resolver el avance del tiempo. Las derivadas parciales de primer orden usarán el paso posterior describe en la Ecuación 2.61, mientras que las derivadas de segundo orden usará el paso central de la Ecuación 2.64.

Al usar el método explícito, el valor que se desea obtener al iterar es $\hat{C}_{+,j}^{n+1}$ y $\hat{C}_{-,j}^{n+1}$. De esta manera las Ecuaciones 3.17 y 3.18 expresan la obtención de dichos valores respectivamente. El Anexo C.1 presenta la obtención de las Ecuaciones 3.17 y 3.18 a partir de las definiciones de diferencias finitas.

$$\begin{aligned} \hat{C}_{+,j}^{m+1} = & \hat{C}_{+,j}^m + \Delta \hat{t} \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^n - 2 \cdot \hat{C}_{+,j}^n + \hat{C}_{+,j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right. \\ & \left. + \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^n - \hat{C}_{+,j}^n}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{+,j}^m \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_{-,j}^{m+1} = & \hat{C}_{-,j}^m + \Delta \hat{t} \cdot \frac{D_-}{D_+} \cdot \left(\frac{\hat{C}_{-,j+1}^n - 2 \cdot \hat{C}_{-,j}^n + \hat{C}_{-,j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right. \\ & \left. - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{-,j+1}^n - \hat{C}_{-,j}^n}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{-,j}^m \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

3.3.2. Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson solo requiere de la discretización de la derivada de segundo orden con respecto a Φ . La ecuación 3.19 no posee avance temporal, por lo que solo resuelve los valores para todo j en un tiempo n . Se puede utilizar un método implícito, que permitirá resolver todos los valores j en una sola iteración.

$$\frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} = \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{-,j}^n - \hat{C}_{+,j}^n) \quad (3.19)$$

El método implícito se basa en utilizar la Ecuación 3.19 y transformarla en un sistema lineal del estilo $A \cdot \vec{x} = \vec{b}$, donde A es la matriz de coeficientes, \vec{x} es el vector de incógnitas y \vec{b} es el vector de función restante de la ecuación.

El sistema de ecuaciones debe resolverse para todo tiempo n , por lo que el vector \vec{x} corresponde a todos los valores Φ_j^n . Este puede tener la notación $\vec{\Phi}_n$, que sería el vector de solución para el tiempo n .

$$\vec{\Phi}_n = \begin{pmatrix} \Phi_1^n \\ \Phi_2^n \\ \vdots \\ \Phi_{j-1}^n \\ \Phi_j^n \end{pmatrix} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (3.20)$$

Para efectos de la resolución, la ecuación de Poisson tendrá la estructura de signos correspondiente a la Ecuación 3.21, haciendo que la Ecuación 3.9 quede de la forma 3.22, y por ende, la discretización de la ecuación de Poisson se observa en la Ecuación 3.23. Esto es importante para la definición de la matriz A .

$$-\Delta f(x) = \rho(x) \quad (3.21)$$

$$-\frac{\partial^2 \Phi(\chi, t)}{\partial \chi^2} = \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_+(\chi, t) - \hat{C}_-(\chi, t)) \quad (3.22)$$

$$\frac{-\Phi_{j+1}^n + 2 \cdot \Phi_j^n - \Phi_{j-1}^n}{(\Delta\chi)^2} = \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,j}^m - \hat{C}_{-,j}^m) \quad (3.23)$$

La matriz A son los coeficiente que multiplican a las variables Φ_j^n a lo largo del sistema lineal de ecuaciones de Poisson discretizadas y acopladas. Eso quiere decir que para el valor Φ_{j-1}^n y Φ_{j+1}^n están multiplicados por 1, mientras que Φ_j^n está escalado por dos. Además, queda un valor restante que sería $1/(\Delta\chi)^2$, el cual es añadido a la matriz A como una multiplicación escalar de este. Puede ser también ser un valor escalar de \vec{b} , pero por comodidad de notación, será multiplicado para la matriz A . Cabe mencionar, que la matriz A no varía a través del paso iterativo temporal, ya que esta solo depende de cómo se lleva a cabo la discretización.

Los valores Φ_1^n y Φ_J^n están determinados por las condiciones de borde. La definición de estos valores se realizará en la siguiente sección, sin embargo, es importante notar su importancia en la matriz A . Debido a que no se rigen por la ecuación principal, los coeficientes de las diferencias finitas no aplican. Por lo que la primera y última fila de la matriz A son valores 0, salvo las esquinas que poseen valor 1, que es para que los valores ϕ_1 y ϕ_J existan. Estas filas pueden ser reducidas bajo un arreglo del sistema lineal.

$$A = \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

El vector \vec{b}_n sería la función que es el remanente de la ecuación que no considera la derivada parcial de segundo orden. En este caso, corresponde a la densidad eléctrica dada por la Ecuación 3.9. Y al igual que $\vec{\Phi}_n$, este vector es diferente para cada n Tal como se mencionó, los extremos del vector son las condiciones de borde. Sin embargo, las condiciones de borde aplican a potenciales eléctricos Φ , no a densidades eléctricas. Por lo tanto, no es directo utilizar la expresión de diferencia de concentraciones. Por el momento, se dejará definido como $f(\Phi_1^n)$ y $f(\Phi_J^n)$ a las densidades de corriente en los puntos de frontera. Se definirán los valores en la sección relacionada a las condiciones de borde del potencial eléctrico.

$$\vec{b}_n = \begin{pmatrix} f(\Phi_1^n) \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (C_{+,2}^n - C_{-,2}^n) \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (C_{+,3}^n - C_{-,3}^n) \\ \vdots \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (C_{+,J-1}^n - C_{-,J-1}^n) \\ f(\Phi_J^n) \end{pmatrix} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (3.25)$$

3.3.3. Condiciones Iniciales

Las condiciones iniciales se discretizan de una forma bastante directa, ya que al ser del tipo Dirichlet, solo se reemplazan los valores en la grilla de puntos. Al ser la condición inicial

evaluada en $\hat{t} = 0$, el punto que se evalúa en diferencias finitas es $n = 1$. Las Ecuaciones 3.26 y 3.27 demuestran dichas discretizaciones. Se debe mencionar que la Ecuación 3.27 depende de la variable χ , por lo que al discretizarse, cada punto está evaluado en χ_j

$$\hat{C}_{+/-j}^1 = \frac{C_s}{C_b} \quad (3.26)$$

$$\Phi_j^1 = 1 - \chi_j \quad (3.27)$$

3.3.4. Condiciones de Borde de Potencial Eléctrico

El método implícito se puede trabajar considerando las variables de borde $f(\Phi_1^n)$ y $f(\Phi_J^n)$ en el sistema lineal, como también incorporar estas expresiones en las filas siguientes con la ecuación de Poisson. Se aplicará la segunda opción, de esta manera se acorta el vector de variables a resolver. Esto hace que las dimensiones del sistema lineal cambien, eliminando dos filas y dos columnas completas. Los elementos eliminados corresponden a valores de la condición de borde que se muestran en las ecuaciones 3.28 y 3.29. El nuevo sistema tendrá como notación \hat{A} , $\vec{\Phi}_n$ y \vec{b}_n

$$\frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \underbrace{\Phi_1^n}_{=1} = f(\Phi_1^n) = \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \quad (3.28)$$

$$\frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \underbrace{\Phi_J^n}_{=0} = f(\Phi_J^n) = 0 \quad (3.29)$$

La segunda ecuación del sistema lineal hace mención al valor de la condición de borde, por lo que el valor de la Ecuación 3.28 se reemplaza en dicha ecuación. El Anexo C.2 muestra la obtención de la Ecuación 3.30, cuya parte derecha de la ecuación equivale a $\hat{b}_{n,1}$. Para la ecuación $J - 1$ también debería realizarse el mismo procedimiento, pero como $\phi_J = 0$, el término es irrelevante. En el caso de $\phi_J \neq 0$, será necesario incorporar este término al hacer este procedimiento.

$$\frac{-\Phi_3^n + 2 \cdot \Phi_2^n}{(\Delta\chi)^2} = \underbrace{\frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,2}^n - \hat{C}_{-,2}^n)}_{=\hat{b}_{n,1}} + \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \quad (3.30)$$

Finalmente, la matriz \hat{A} y los vectores $\vec{\Phi}_n$ y \vec{b}_n se definen en las Ecuaciones 3.31, 3.32 y 3.33, respectivamente.

$$\hat{A} = \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 1 & -2 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

$$\vec{\hat{\Phi}}_n = \begin{pmatrix} \Phi_2^n \\ \Phi_3^n \\ \vdots \\ \Phi_{J-1}^n \end{pmatrix} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (3.32)$$

$$\vec{\hat{b}}_n = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,2}^n) - \hat{C}_{-,2}^n + \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,3}^n) - \hat{C}_{-,3}^n \\ \vdots \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,J-1}^n) - \hat{C}_{-,J-1}^n \end{pmatrix} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (3.33)$$

3.3.5. Condiciones de Borde de Flux

Las condiciones de borde de Flux es necesario definirla bajo dos puntos ya que son del tipo Robin. Es decir, presenta derivadas parciales que necesitan ser descritas bajo dos puntos en diferencias finitas. Bajo este principio, se debe considerar que estas condiciones de borde se presentan en $x = 0$ y que se está utilizando la Ecuación 2.61 para definir la diferencia finita. Esto hace que los puntos que se utilizan para la condición de borde serán $j = 1$ y $j = 2$.

$$- \left(\frac{\hat{C}_{+,2}^n - \hat{C}_{+,1}^n}{\Delta\chi} + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{+,1}^n \cdot \frac{\Phi_2^n - \Phi_1^n}{\Delta\chi} \right) = - \frac{\delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,1}^n}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,1}^n} \quad (3.34)$$

$$-D_- \left(\frac{\hat{C}_{-,2}^n - \hat{C}_{-,1}^n}{\Delta\chi} - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{-,1}^n \cdot \frac{\Phi_2^n - \Phi_1^n}{\Delta\chi} \right) = 0 \quad (3.35)$$

Debido a la utilización del método explícito para las ecuaciones de Nernst-Planck, no se aplica un sistema lineal, por lo que la obtención de los valores $\hat{C}_{+,1}^n$ y $\hat{C}_{-,1}^n$ se basa en el uso de las condiciones de borde discretizadas.

Para la Ecuación 3.35, el despeje de $\hat{C}_{-,1}^n$ es directo y se puede observar en la Ecuación 3.36. Sin embargo, $\hat{C}_{+,1}^n$ posee un despeje no lineal, por lo que la factibilidad para utilizar esta condición de borde se vuelve menor, sobre todo si se desea utilizar una cinética diferente a la impuesta en la Ecuación 2.51. Una solución al problema de la obtención de $\hat{C}_{+,1}^n$ es realizar una aproximación al resultado con un error asociado al valor. Para ello, se puede dejar la cinética en función de $\hat{C}_{+,2}^n$, con un error de $\Delta\chi$. Esto realiza una generalización para poder ser utilizada con cualquier cinética con la notación $r_+(\hat{C}_{+,2}^n)$. De esta manera, la obtención de $\hat{C}_{+,1}^n$ se encuentra en la Ecuación 3.37.

$$\hat{C}_{-,1}^n = \frac{\hat{C}_{-,2}^n}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} \quad (3.36)$$

$$\hat{C}_{+,1}^n = \left(\hat{C}_{+,2}^n - \frac{\delta \cdot \Delta\chi \cdot r_+(\hat{C}_{+,2}^n)}{D_+ \cdot C_b} \right) \cdot \frac{1}{1 + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} \quad (3.37)$$

Donde:

$$r_+(\hat{C}_{+,2}^m) = \frac{V_{max,s} \cdot \hat{C}_{+,2}^n}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^n} \quad (3.38)$$

3.4. Algoritmo de Iteración

El desarrollo del método numérico implica una mezcla entre un método implícito y explícito, por lo que para iterar el sistema se debe seguir un procedimiento con tal de que cada paso tenga todos los valores definidos para que las ecuaciones respectivas puedan ser calculadas y continúe la iteración.

Para empezar el proceso, es importante consolidar el punto de inicio de la iteración. En otras palabras, las condiciones iniciales deben ser las primeras variables definidas en la grilla de valores discretizados. La Figura 3.2 representa la grilla mostrada en la Figura 3.1, pero indicando qué valores de la grilla son reemplazados por las condiciones iniciales y las condiciones de borde.

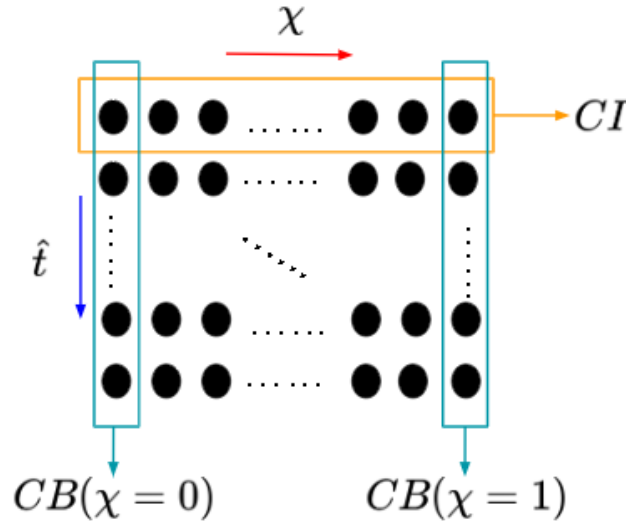


Figura 3.2: Grilla de puntos señalando la condición inicial y las condiciones de borde. Elaboración propia.

La condición inicial representa la primera fila de la grilla, mientras que las condiciones de borde son la primera y última columna, que consideran a $\chi = 0$ y $\chi = 1$ respectivamente. Cabe mencionar que las condiciones de borde siempre sobrescriben las condiciones iniciales en los puntos donde se definen ambos valores [58]. Este principio genera que u_1^1 y u_J^1 , que son los valores que tienen definiciones tanto para las iniciales como las de borde, tendrá el valor de estas últimas.

El objetivo del proceso de iteración es obtener los valores de las variables $\hat{C}_{+,j}^{n+1}$, $\hat{C}_{-,j}^{n+1}$ y Φ_j^{n+1} para todo valor de n en el dominio temporal. Para ello, se desea obtener todos los puntos de una fila espacial para cada columna utilizando valores temporales anteriores.

Los pasos de iteración son los siguientes:

- 1) Calcular $\hat{C}_{+,j}^{n+1}$ y $\hat{C}_{-,j}^{n+1}$ para todo j con las ecuaciones 3.17 y 3.18. Este puede realizarse en el sentido de 1 a J o de J a 1. Estos necesitan los valores calculados en el tiempo n .
- 2) Resolver el método implícito de la ecuación de Poisson para obtener el vector $\vec{\Phi}_{n+1}$.
- 3) Obtener $\hat{C}_{+,1}^{n+1}$ y $\hat{C}_{-,1}^{n+1}$ a partir de las condiciones de borde 3.37 y 3.36.

La Figura 3.3 presenta los pasos de iteración en el contexto de la grilla de puntos. Estos están representados por rectángulos por colores que señalan los valores que se obtienen en el respectivo paso.

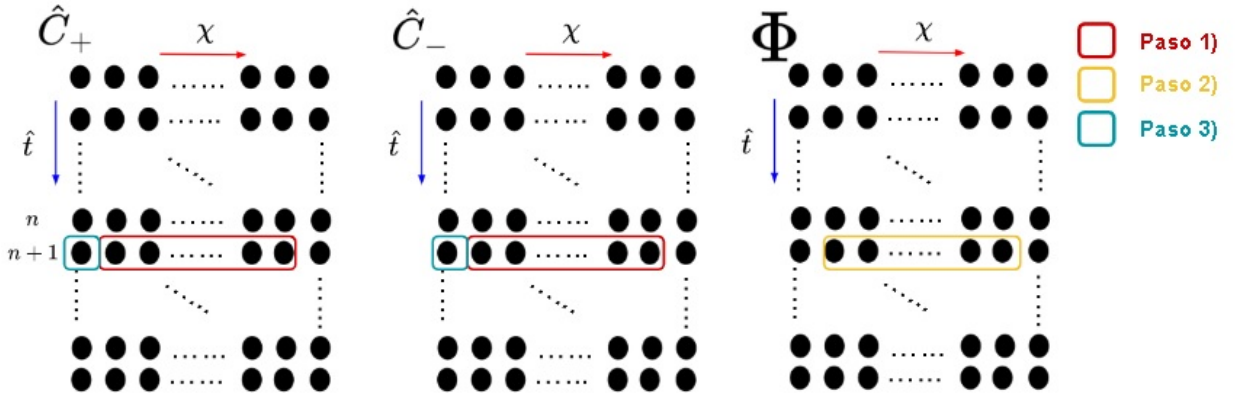


Figura 3.3: Grilla de puntos con los pasos de iteración y los valores que se obtienen a partir de ellos. Elaboración Propia.

El algoritmo de simulación se realizará en el programa MATLABTM con el lenguaje de programación del mismo nombre. La máquina procesadora que se utilizará será el Cluster computacional *Wigner* del Profesor Enrique Muñoz en el instituto de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Las especificaciones más relevantes del equipo son las siguientes:

- Procesador AMD Ryzen Threadripper 3990X, STRX4, 2.90 GHz, 64-Core.
- Memoria 128 GB RAM DDR4
- Almacenamiento 1 TB nvme.

3.5. Parámetros del Sistema

Para poder simular numéricamente el sistema de EDP's, es necesario definir las constantes del problema. Para ello, se dispondrá de bibliografía para justificar los valores de los parámetros.

Antes de definir la configuración de referencia, es importante denotar que existen constantes que siempre serán válidas independiente del sistema que se está estudiando. Estas

corresponderían a F , R y ϵ_0 .

Además, en esta sección se incluyen las constantes que no son relevantes o no generan un impacto significativo para el estudio de este sistema, como lo son la temperatura T que puede considerarse como un sistema de condiciones estándar. Y la valencia z , cuyo valor siempre es un número natural que en la mayoría de las reacciones no sobrepasa el 10, por lo que por simplicidad, se puede considerar una reacción redox con la transferencia de un solo electrón.

La Tabla 3.1 presenta las constantes anteriormente mencionadas.

Tabla 3.1: Constantes utilizadas en el sistema de EDP's.

Constante	Valor	Unidad
F	96.500	[C/mol]
R	8,314	[J/(mol · K)]
ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$	[C ² /(N · m ²)]
T	298	[K]
z	1	[-]

3.5.1. Parametrización de las Diferencias Finitas

El segundo tipo de parámetros que presenta la simulación son los valores relacionados a la discretización de diferencias finitas, tales como el paso espacial y temporal, junto con el rango en el que se desea aplicar el método numérico.

Para la variable espacial x , ya se mencionó anteriormente que su dominio es $[0, \delta]$, y para su variable adimensional χ es $[0, 1]$. El valor de δ está determinado por la longitud de Debye [59].

Las variables temporales t y \hat{t} son variables que inician en 0 y finalizan en un tiempo final. Este tiempo final puede ser variable, dependiendo del tipo de resultados se quieran presentar y de los parámetros que se utilizan. Por lo tanto, lo más importante en cuanto a la variable temporal es su paso.

Se debe tener precaución al elegir los pasos temporales y espaciales, ya que estos son los mayores responsables en la estabilidad del sistema. Si no se eligen correctamente, el sistema puede divergir. Estos son más afectados en el método explícito que en el implícito [60]. Para no tener problemas de estabilidad, se decidirá utilizar un paso temporal relativamente bajo y constante para todas las simulaciones, ya que Δt es el valor que más puede alterar la convergencia del sistema [59]. Esto genera consecuencias de un mayor trabajo computacional, sin embargo, no es el objetivo del proyecto optimizar el código de la simulación. La determinación de Δx se basa en el número de puntos que se desean simular en el espacio, pero también es un término que afecta directamente la estabilidad del sistema, por lo que se debe ser razonable con este número.

Como el uso de grupos adimensionales genera que este sistema sea válido para cualquier set de datos, se definen los valores de Δt y Δx más que $\Delta \hat{t}$ y $\Delta \chi$, ya que es importante tener en cuenta el paso real que poseen dichas variables al momento de entregar resultados con los

datos con dimensiones.

Tabla 3.2: Parámetros relacionados a la discretización de las diferencias finitas del sistema.

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
δ	$9,2074 \cdot 10^{-7}$	[m]	[59]
N	100	[-]	[59]
Δx	$9,2074 \cdot 10^{-9}$	[m]	[-]
Δt	10^{-12}	[s]	[-]

3.5.2. Configuración de Referencia

La configuración de referencia se referirá al set de datos utilizados para realizar la simulación inicial para obtener el estado estado estacionario y la observación del sistema dinámico. Las constantes mencionadas en esta sección son diferentes en el sentido de que estas sí generan cambios significativos al sistema y dependen de este, por lo que alterar estos valores puede resultar en un análisis más extenso. De esta forma, la Tabla 3.3 presenta todos los parámetros involucrados que dependen completamente del sistema que se está trabajando.

Tabla 3.3: Parámetros del sistema para la configuración de referencia.

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
C_b	10^{-4}	[mol/L]	[59]
D_+	10^{-9}	[m ² /s]	[59]
D_-	10^{-9}	[m ² /s]	[59]
ϵ_r	80	[-]	[59]
V_0	-0,15	[V]	[47]
C_s	0	[mol/L]	[47]
V_{max}	0,45	[$\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{mg})$]	[20]
ρ_s	95	[ng/cm ²]	[20]
K_m	$17,9 \cdot 10^{-3}$	[mol/L]	[20]

3.5.3. Análisis de Parámetros

Además de la simulación de la configuración de referencia, se realizará un análisis de sensibilidad para observar cómo afectan ciertos parámetros al sistema. Esta sección tiene como objetivo justificar dichos análisis y presentar el cambio que se realizará en los valores.

3.5.3.1. Velocidad Máxima Enzimática

En cuanto al estudio de la cinética enzimática, el valor de la velocidad máxima enzimática es de principal interés realizar su análisis, debido a que está directamente relacionado a la tasa de reacción, y por ende, a la velocidad del sistema en suministrar los electrones al cofactor.

El análisis de la cinética utilizará los valores de la Tabla 3.4. Cabe mencionar que el

parámetro que se cambiará será $V_{max,s}$, ya que este valor es la velocidad máxima enzimática multiplicado por la densidad superficial, la cual es constante, tal como se mostró en la Ecuación 2.52.

Tabla 3.4: Valores a utilizar para el análisis de $V_{max,s}$, incluyendo el valor para la configuración de referencia.

Número Caso	$V_{max,s}$ [$mol/(m^2 \cdot s)$]
Configuración de Referencia	$7,125 \cdot 10^{-9}$
Nº1	$7,125 \cdot 10^{-8}$
Nº2	$7,125 \cdot 10^{-7}$
Nº3	$7,125 \cdot 10^{-6}$
Nº4	$7,125 \cdot 10^{-5}$
Nº5	$7,125 \cdot 10^{-4}$

Este parámetro será el primero que se deber realizarse análisis, ya que su valor permitirá visualizar de mejor manera cambios en los análisis de sensibilidad de las otras constantes.

3.5.3.2. Coeficientes de Difusión

Según la bibliografía, no se considera la posibilidad de que el catión y el anión puedan poseer coeficientes de difusión diferentes entre ellos. Por lo que el objetivo de evaluar un análisis en este parámetro será tanto para evaluar el efecto del parámetro en los resultados, como qué sucede al tener diferentes coeficientes de difusión.

La Tabla 3.5 presenta los casos que se ejecutarán para realizar el análisis de estos dos parámetros.

Tabla 3.5: Casos de evaluación para el análisis de sensibilidad de los coeficientes de difusión D_+ y D_- .

Número Caso	Valor $D_+[m^2/s]$	Valor $D_-[m^2/s]$
Configuración de Referencia	10^{-9}	10^{-10}
Nº1	10^{-9}	$10^{-9,5}$
Nº2	10^{-9}	10^{-10}
Nº3	10^{-9}	$10^{-10,5}$
Nº4	10^{-9}	10^{-11}
Nº5	$10^{-9,5}$	10^{-9}
Nº6	10^{-10}	10^{-9}
Nº7	$10^{-10,5}$	10^{-9}
Nº8	10^{-11}	10^{-9}

3.5.3.3. Voltaje de la Placa

El voltaje de la placa no puede ser mayor o igual a 0. Matemáticamente se debe a que las ecuaciones divergen al tener un voltaje igual a 0. Físicamente, esto se debe a que la carga negativa del voltaje atrae a los cationes que están adsorbiendo en la placa, mientras que los aniones son repelidos por el potencial eléctrico negativo [35, 36].

Para explorar el efecto que genera el voltaje, en la Tabla 3.6 se encuentran los valores que se utilizarán para ello.

Tabla 3.6: Voltajes a utilizar en el análisis de sensibilidad.

Número Caso	V_0 [V]
Configuración de Referencia	-0,15
Nº1	-0,05
Nº2	-0,1
Nº3	-0,2
Nº4	-0,3
Nº5	-0,4
Nº6	-0,5

3.5.3.4. Concentración del *bulk*

La concentración del *bulk* C_b es un factor que altera la condición de borde y se encuentra de manera directa en algunas ecuaciones con los grupos adimensionales, por lo que este factor puede alterar cómo se comporta el sistema.

La Tabla 3.7 presenta los valores de C_b que se usarán y la comparación con la configuración de referencia.

Tabla 3.7: Concentraciones del *bulk* a analizar.

Número Caso	C_b [mol/L]
Configuración de Referencia	10^{-4}
Nº1	10^{-6}
Nº2	10^{-5}
Nº3	10^{-3}
Nº4	10^{-2}
Nº5	10^{-1}

3.5.3.5. Constante de Michaelis-Menten K_m

El comportamiento de la cinética se ve influenciado por el valor de la constante K_m . A partir de este parámetro, se pueden identificar dos tendencias dependiendo del valor. Si $K_m \gg C_+$, el C_+ presente en el denominador se vuelve irrelevante, haciendo que la cinética se

vuelve de primer orden. En el caso contrario, si $K_m \ll C_+$, C_+ se convierte en el único valor del denominador relevante, cancelándose con el C_+ del numerador, por lo que la cinética se vuelve constante o de orden 0.

A diferencia de los otros parámetros, se utilizará un valor de V_{max} que permita visualizar de mejor manera el efecto que produce la constante K_m .

Los valores se encuentran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Valores de la constante K_m a utilizar.

Número Caso	K_m [mol/L]
Configuración de Referencia	$17,9 \cdot 10^{-3}$
Nº1	$17,9 \cdot 10^{-1}$
Nº2	$17,9 \cdot 10^{-2}$
Nº3	$17,9 \cdot 10^{-4}$
Nº4	$17,9 \cdot 10^{-5}$

Capítulo 4

Resultados

Corriendo la simulación en el programa MATLAB en el cluster *wigner*, y con los códigos que se encuentran en el Anexo D. Además, el Anexo E se encuentran gráficos de superficie del sistema para mostrar el avance completo de la simulación.

4.1. Comportamiento del Sistema Dinámico de la Configuración de Referencia

Las Figura 4.1 presentan el comportamiento del sistema de la configuración de referencia, presentando el avance temporal con gráficos de línea, presentando en cada leyenda el valor de la variable en el tiempo atemporal \hat{t} correspondiente. El intervalo de tiempo se eligió en base a que el valor de \hat{C}_+ alcance un valor cercano a 5.

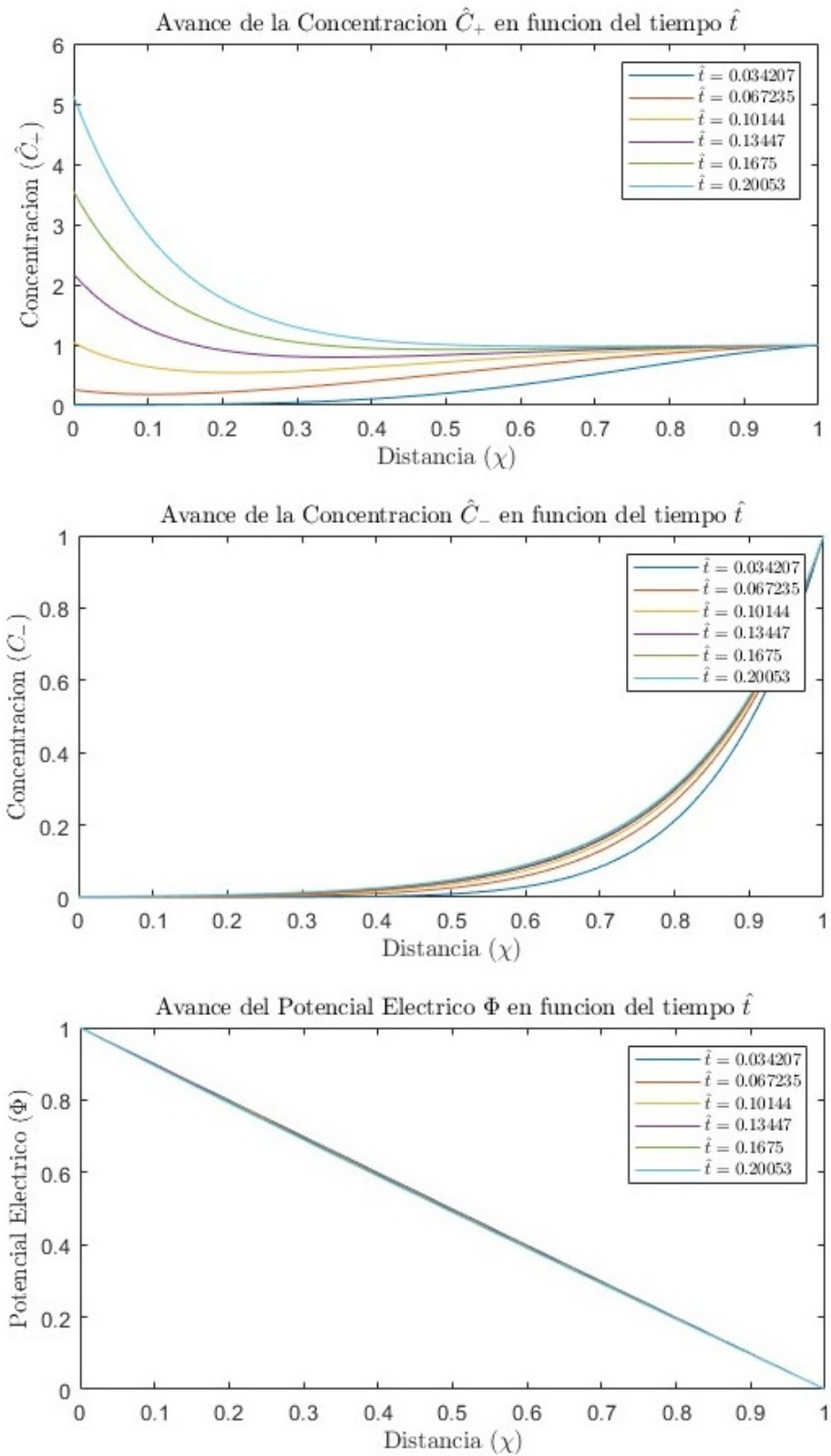


Figura 4.1: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} . Elaboración propia.

4.2. Velocidad de Reacción

La velocidad de reacción se calcula con la Ecuación 4.1, la cual se obtiene a partir de la concentración de cationes en la placa a través del tiempo.

$$r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t})) = \frac{V_{max,s} \cdot \hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t})}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t})} \quad (4.1)$$

La Figura 4.2 muestra la tasa de reacción de cationes r_+ en la placa para la configuración de referencia. La unidad de r_+ se encuentra en $\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$, debido a que posee las mismas unidades de $V_{max,s}$.

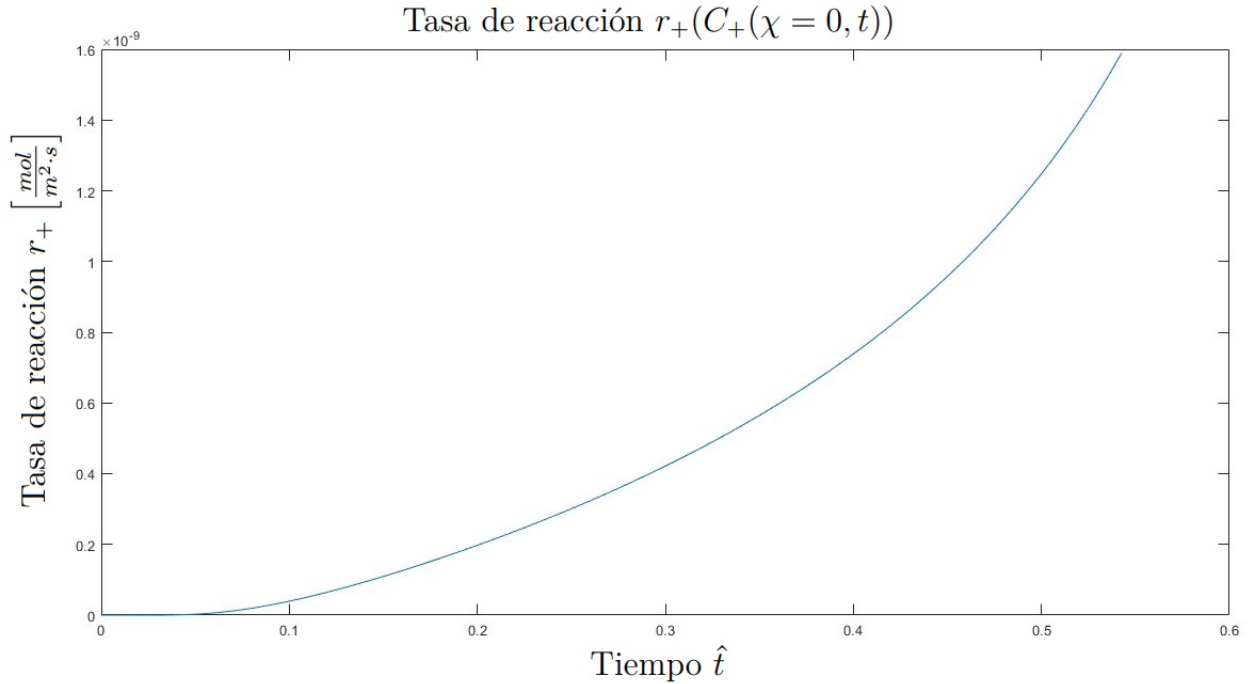


Figura 4.2: Tasa de reacción de \hat{C}_+ a partir de la placa metálica ubicada en $\chi = 0$ evaluado a lo largo de \hat{t} . Elaboración propia.

4.3. Análisis de Parámetros

4.3.1. Velocidad Máxima Enzimática

Los resultados de las variables para el análisis dimensional de $V_{max,s}$ se presentan en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5. El formato es similar a la presentada en la configuración de referencia, presentando cada gráfico el avance temporal en cada línea, ya que cada simulación con un $V_{max,s}$ diferente posee un tiempo final diferente. Para efectos de la presentación de resultados, las leyendas que contienen a la configuración de referencia se abreviará como CR.

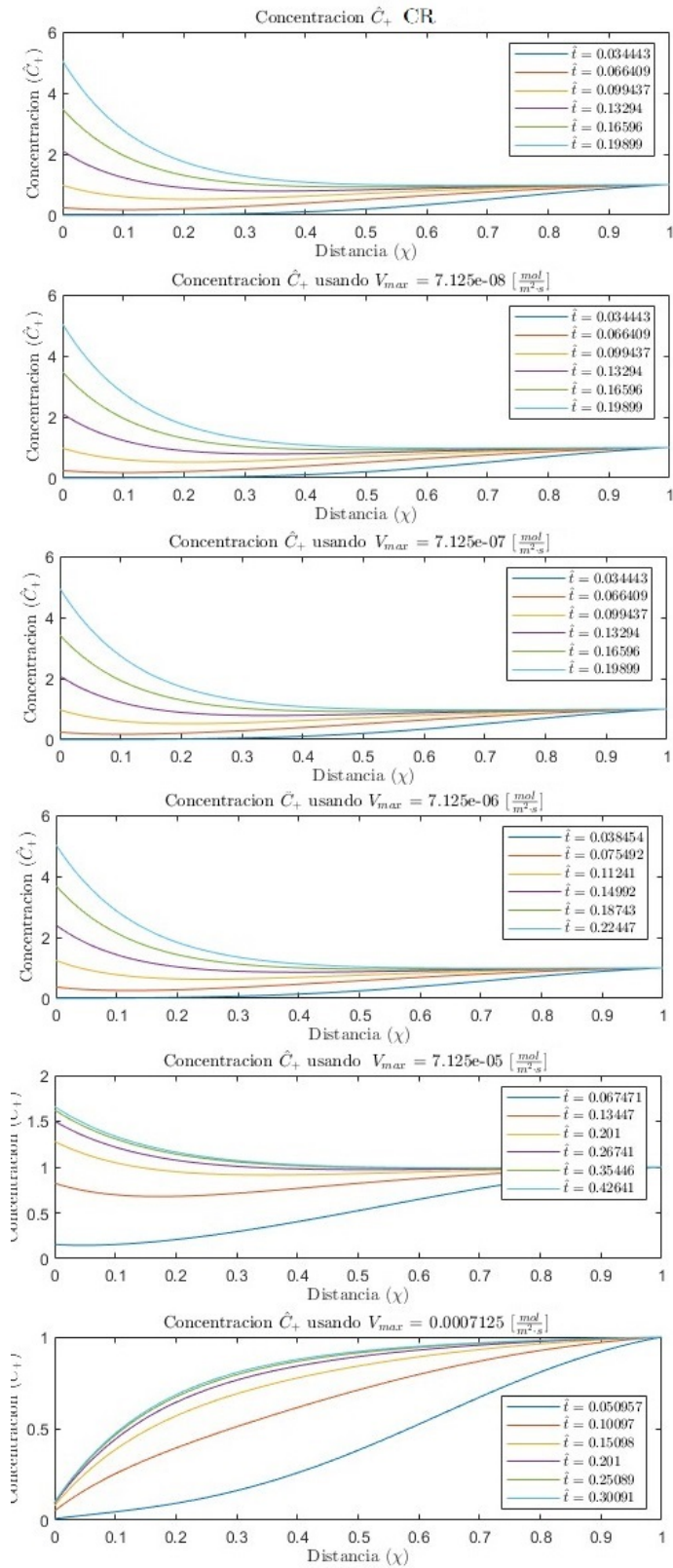


Figura 4.3: Perfil de la concentración \hat{C}_+ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.

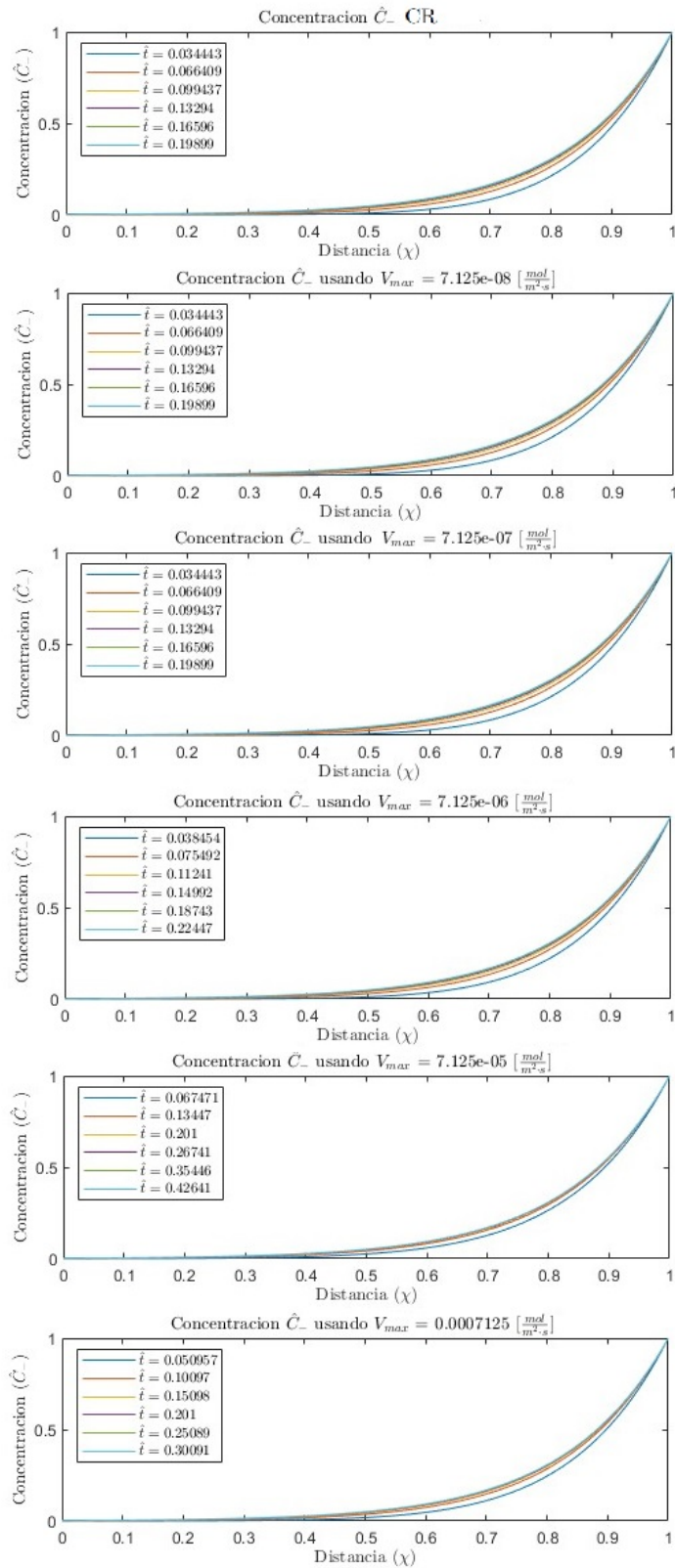


Figura 4.4: Perfil de la concentración \hat{C}_+ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.

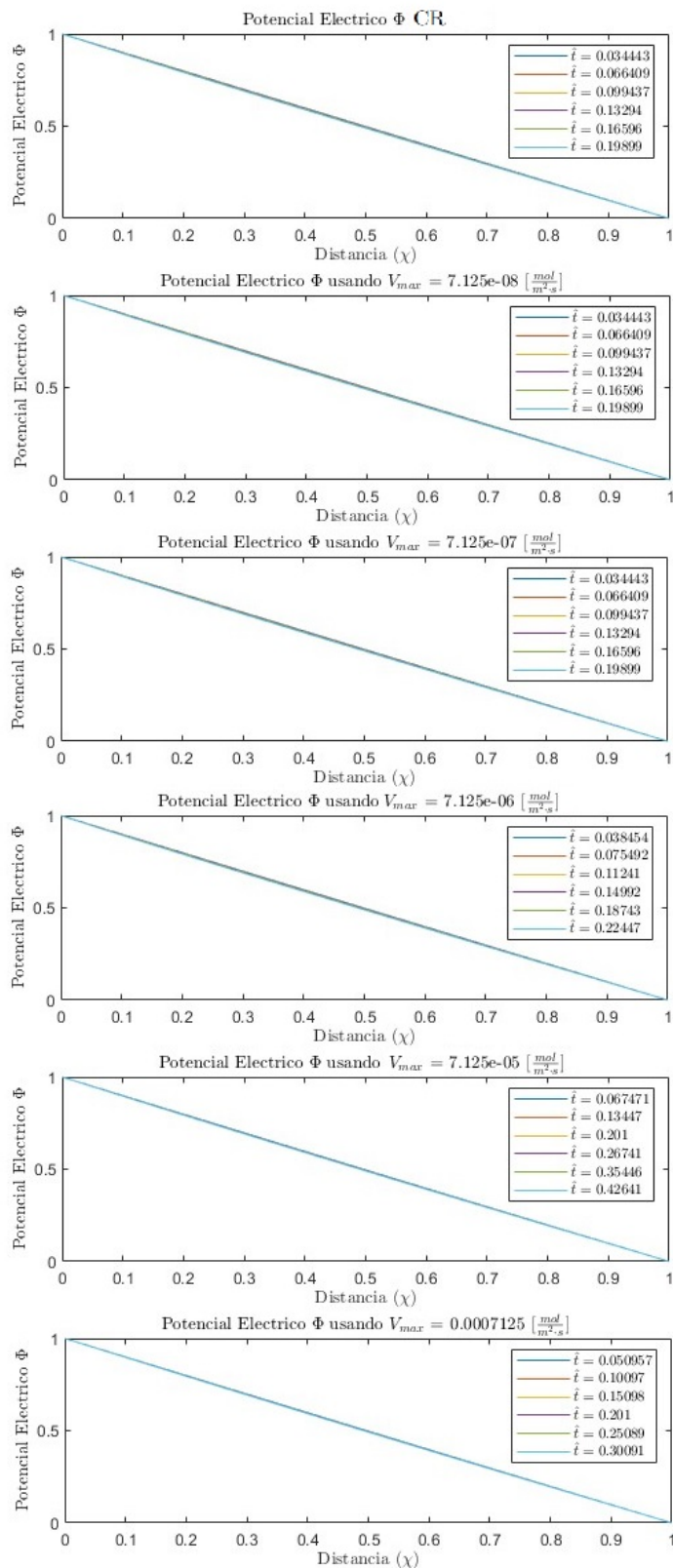


Figura 4.5: Perfil del potencial eléctrico Φ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.

Debido a que la tasa de reacción es dependiente de $V_{max,s}$, es importante reportar el avance

en función del tiempo. Al igual que las variables, presentan diferentes intervalos de tiempo de simulación.

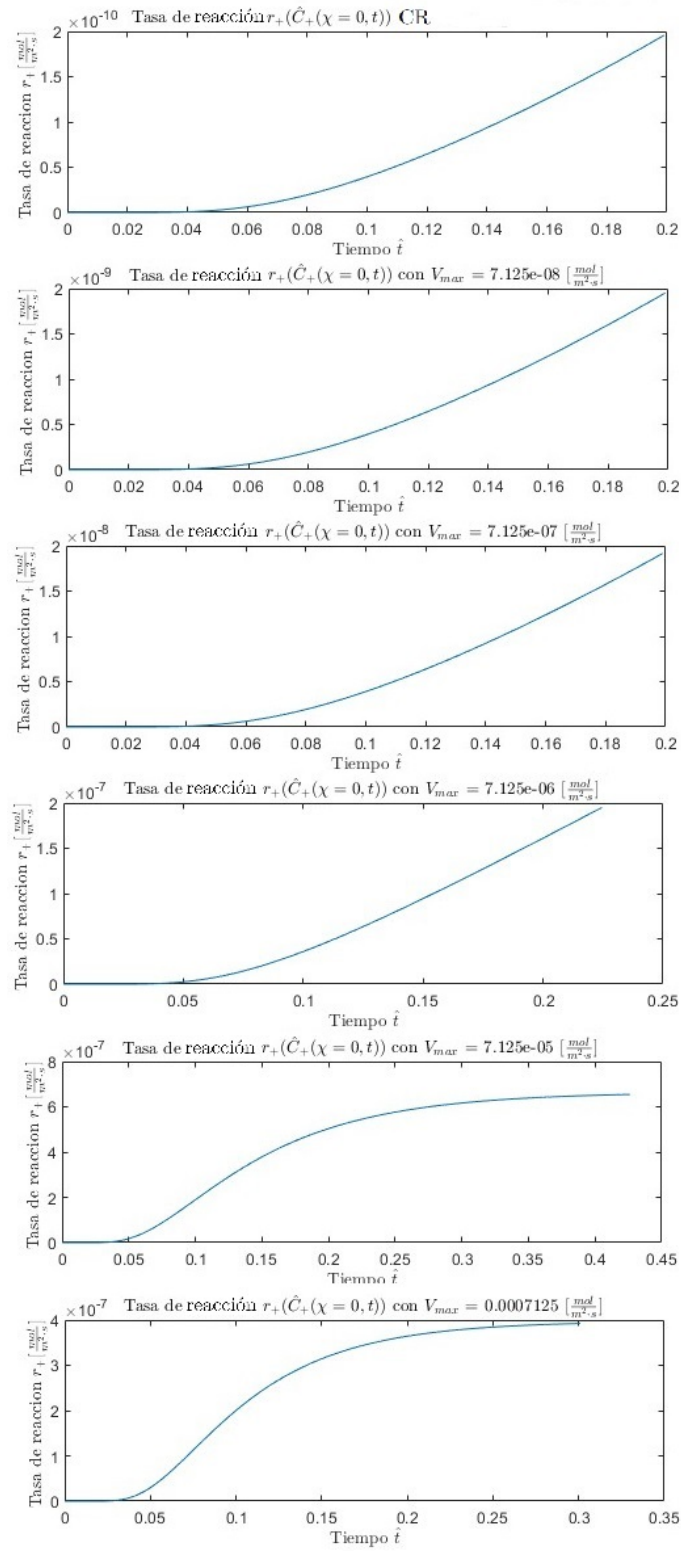


Figura 4.6: Tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, t))$ en función del tiempo \hat{t} para diferentes valores de $V_{max,s}$. Elaboración propia.

4.3.2. Voltaje de la Placa

A partir de los resultados de V_{max} , se utilizarán dos valores para algunos análisis, incluyendo este. Se usará el valor de la configuración de referencia $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-9} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. El criterio para el intervalo de tiempo para los resultados del voltaje es el mismo de concentración \hat{C}_+ de la configuración de referencia. Las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se presentan los resultados utilizando V_{max} de la configuración de referencia.

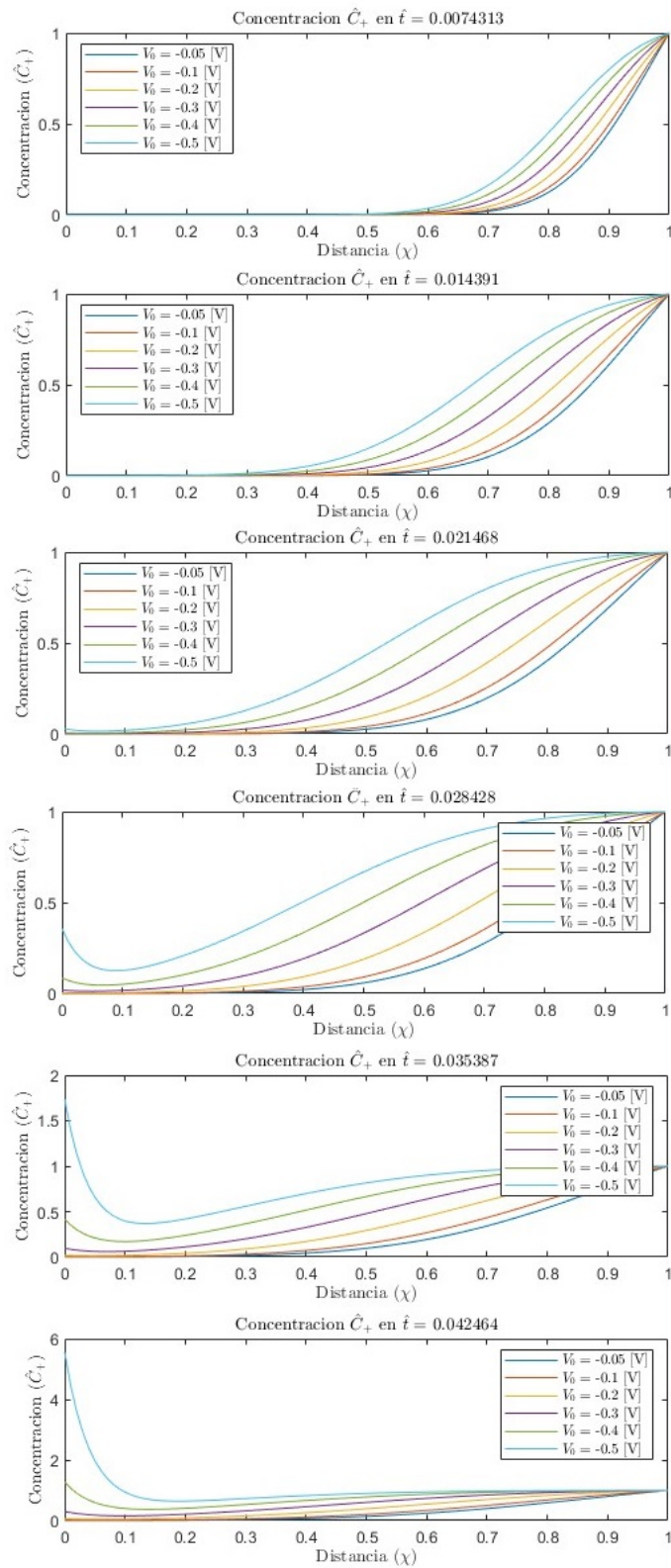


Figura 4.7: Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de voltaje V_0 utilizando V_{max} de la configuración de referencia. Elaboración Propia.

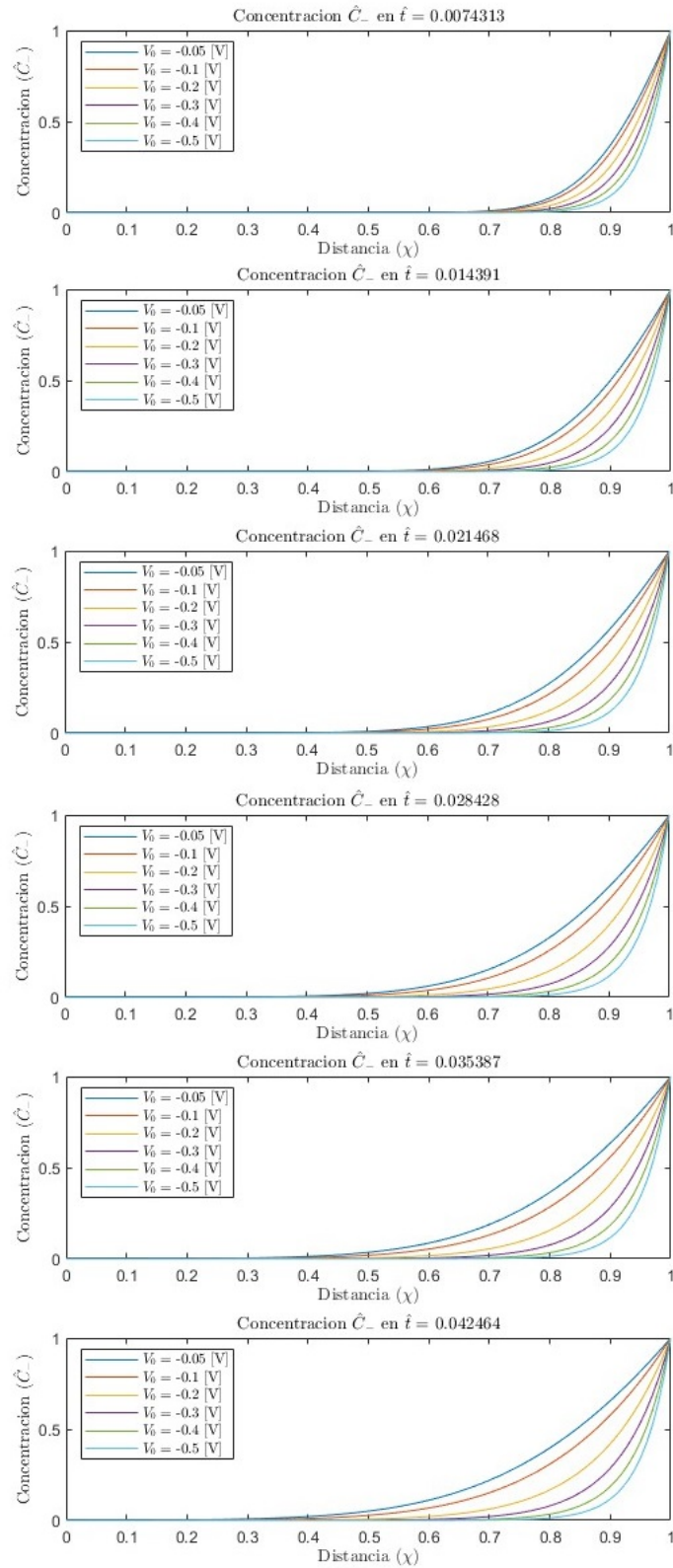


Figura 4.8: Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de voltaje V_0 utilizando V_{max} de la configuración de referencia. Elaboración Propia.

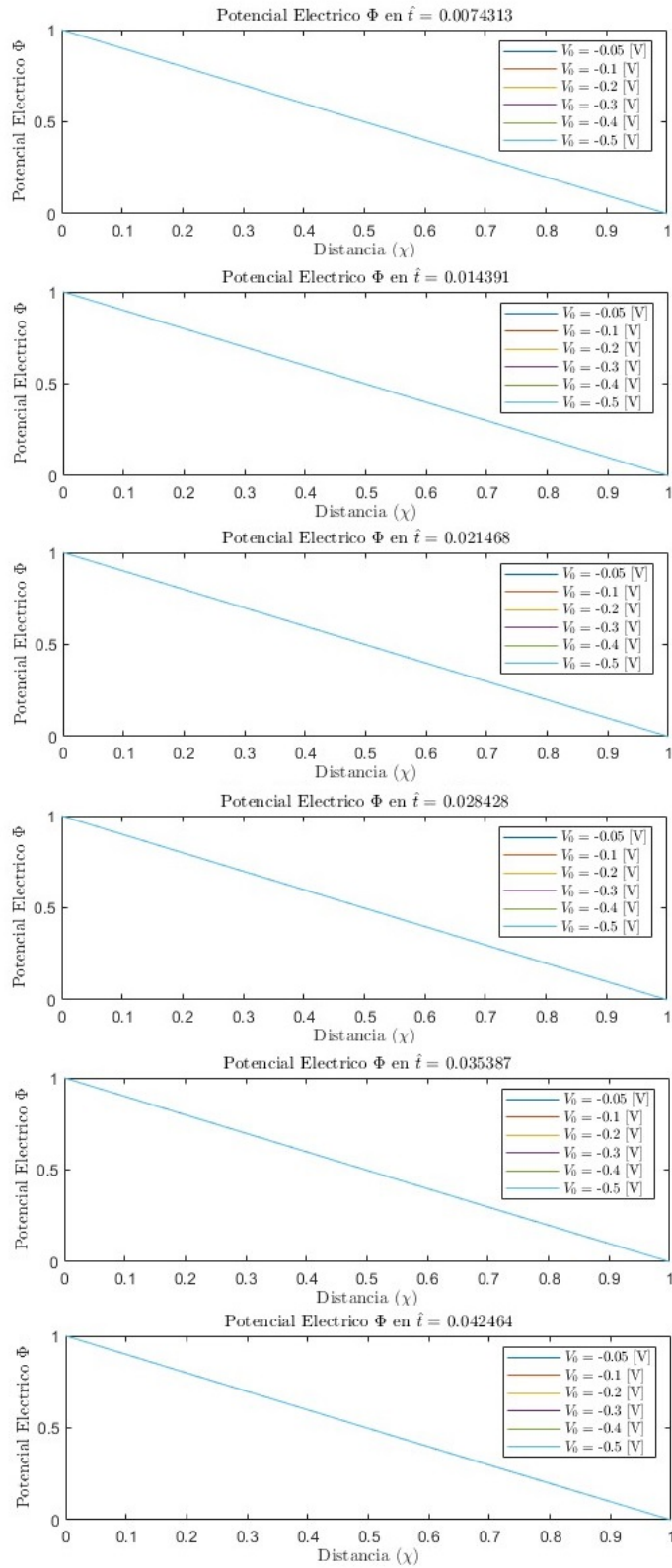


Figura 4.9: Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de voltaje V_0 utilizando V_{max} de la configuración de referencia. Elaboración Propia.

Desde la Figura 4.10 hasta la Figura 4.15 muestran los resultados utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Cada gráfico muestra el avance temporal de la variable para cada voltaje, a diferencia de los gráficos anteriores que presentan las comparación de voltaje en 6 tiempos específicos. Además, se incluye la tasa de reacción que puede ser mejor visualizada con este valor de $V_{max,s}$

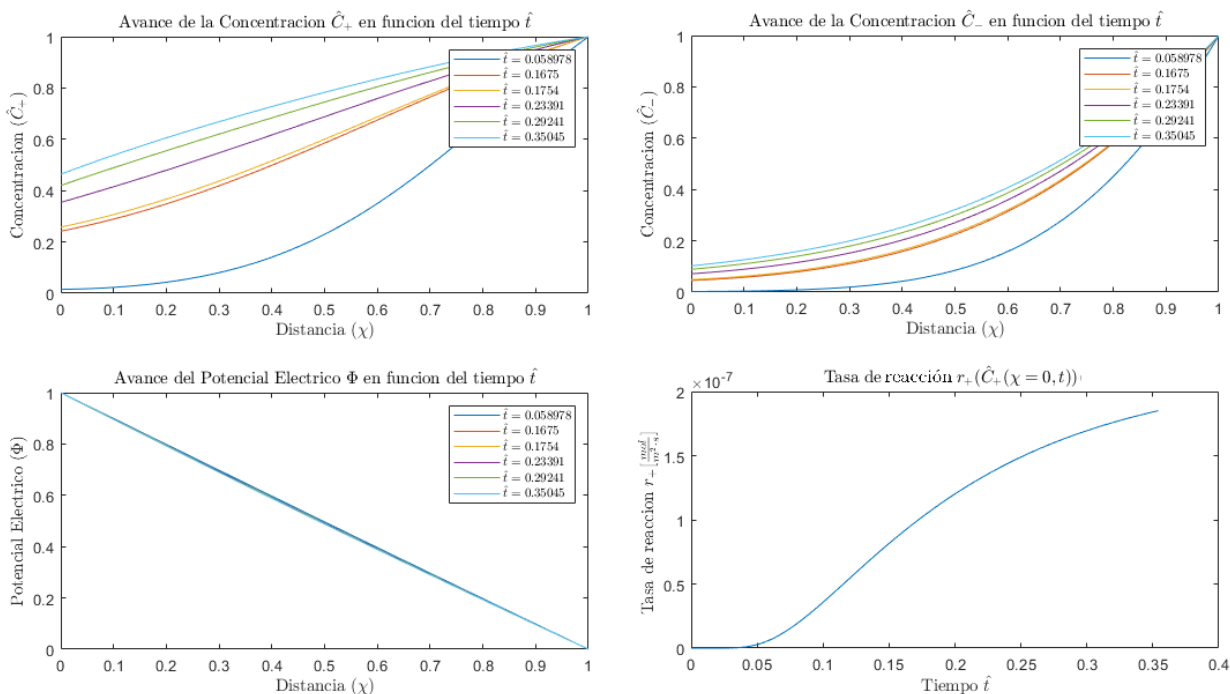


Figura 4.10: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,05[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi=0, \hat{t}))$. Elaboración propia.

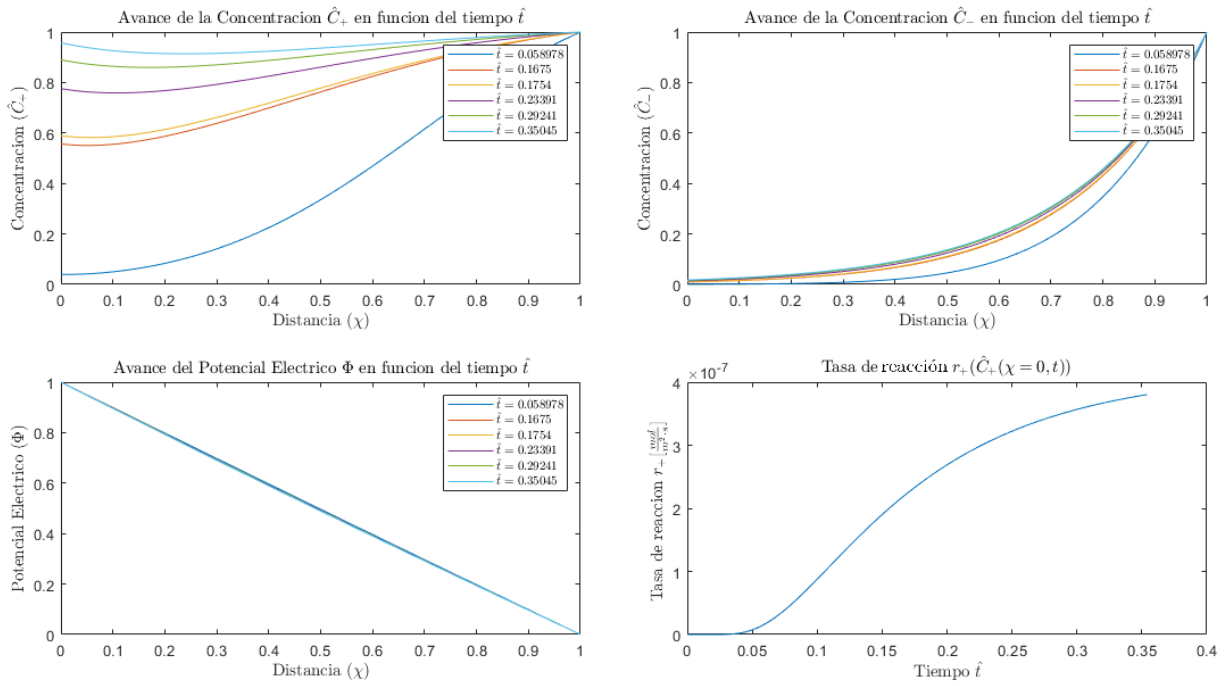


Figura 4.11: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,1[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi=0, \hat{t}))$. Elaboración propia.

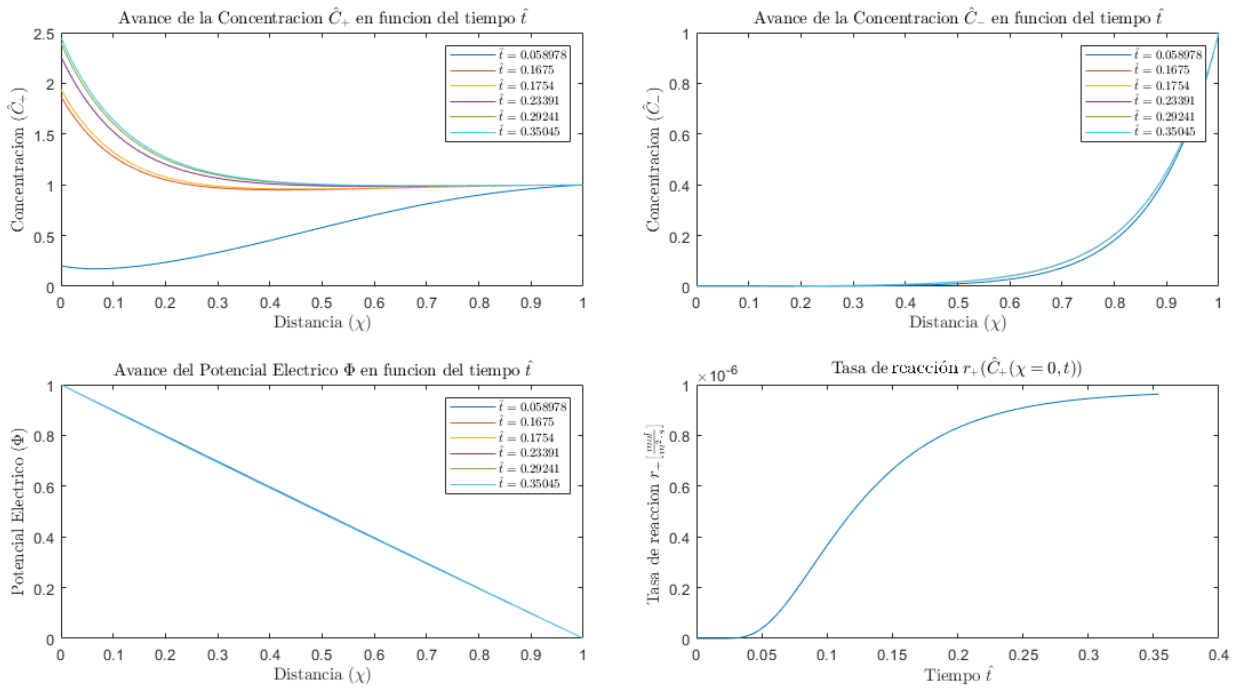


Figura 4.12: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,2[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi=0, \hat{t}))$. Elaboración propia.

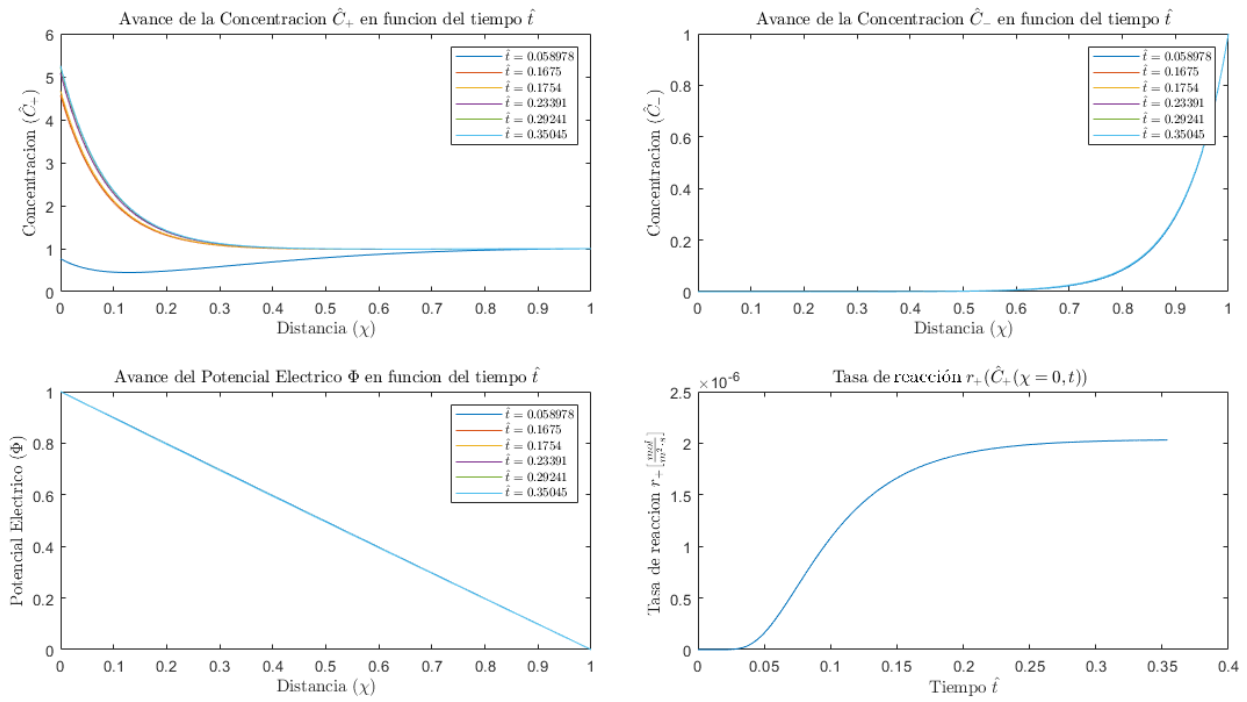


Figura 4.13: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,3[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi=0, \hat{t}))$. Elaboración propia.

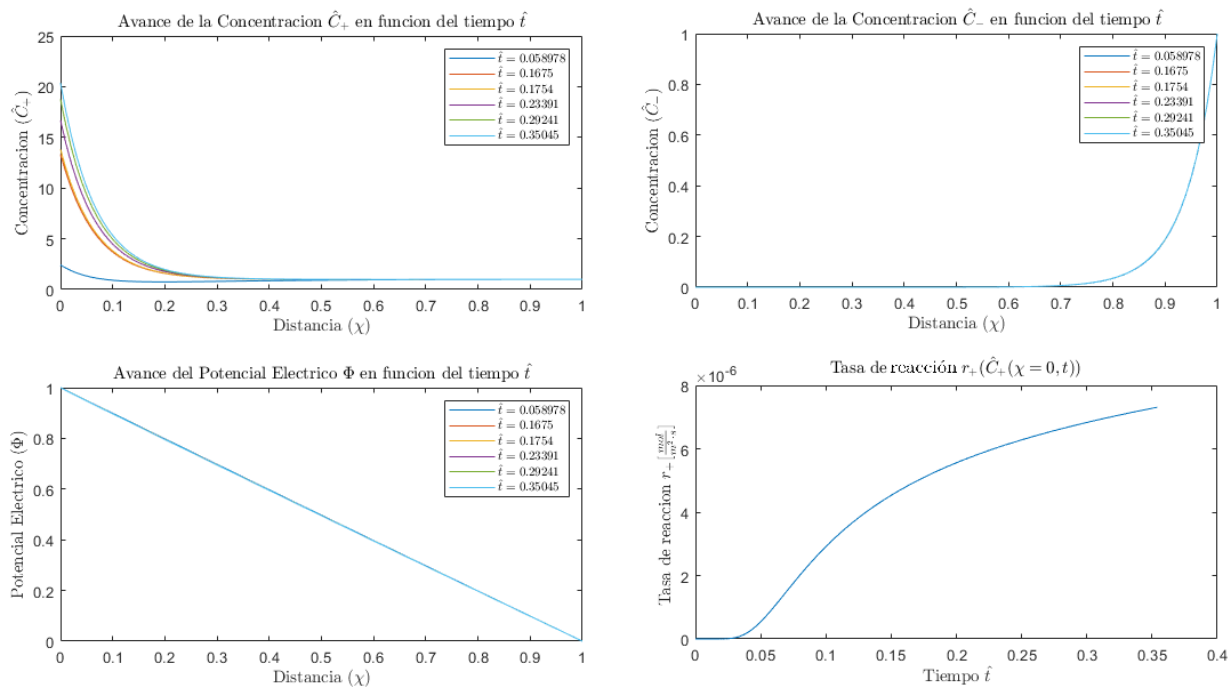


Figura 4.14: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,4[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi=0, \hat{t}))$. Elaboración propia.

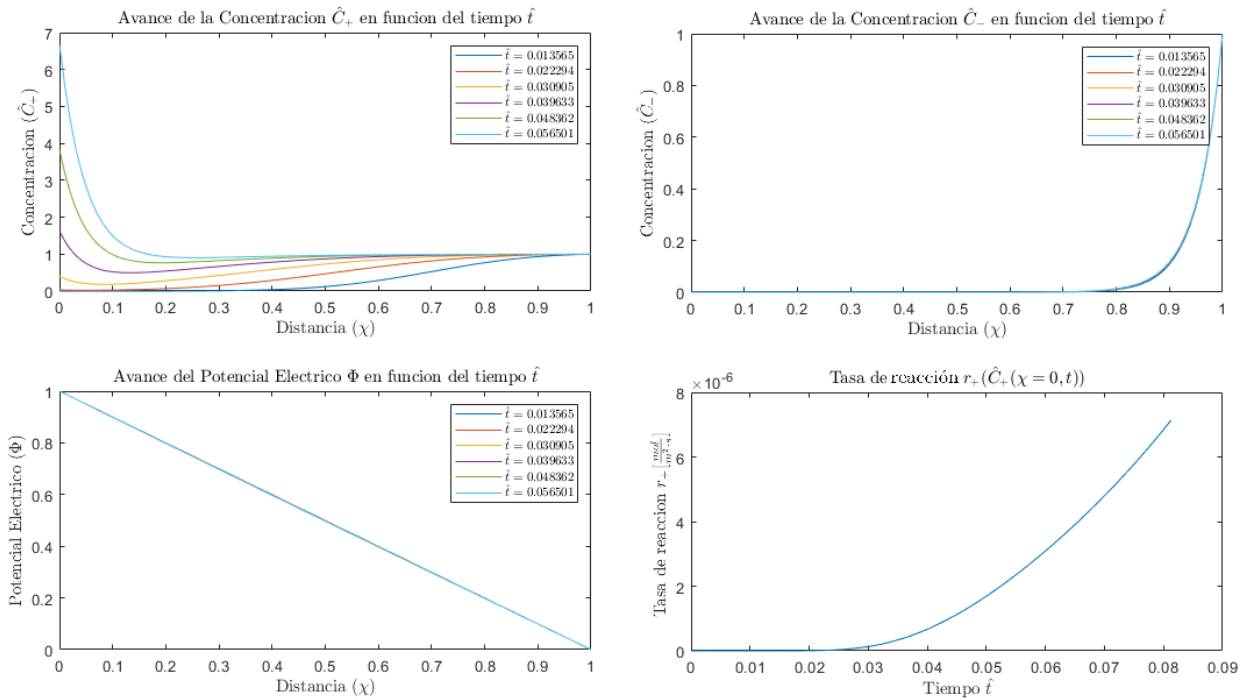


Figura 4.15: Gráficos de línea del comportamiento de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ con los valores de la configuración de referencia en función de χ y \hat{t} con los valores $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ y $V_0 = -0,5[V]$. El gráfico inferior derecho muestra la tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$. Elaboración propia.

4.3.3. Coeficientes de Difusión

El reporte de resultados en la variación de los coeficientes de difusión se dividirá en dos. Se tratarán los casos del 1 al 4 de la Tabla 3.5, que solo varían D_- y la otra parte son los casos 5 al 8 de la misma Tabla 3.5 que cambia el valor D_+ .

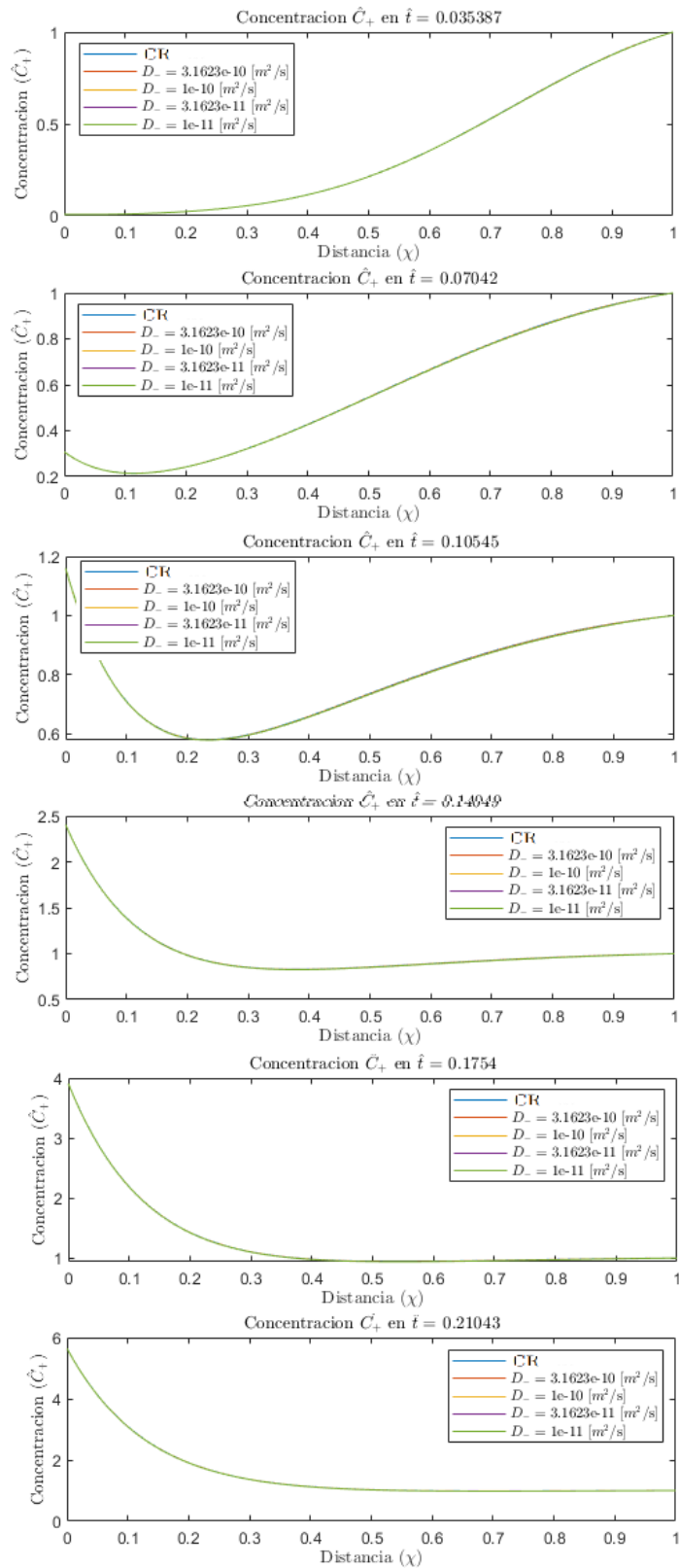


Figura 4.16: Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.

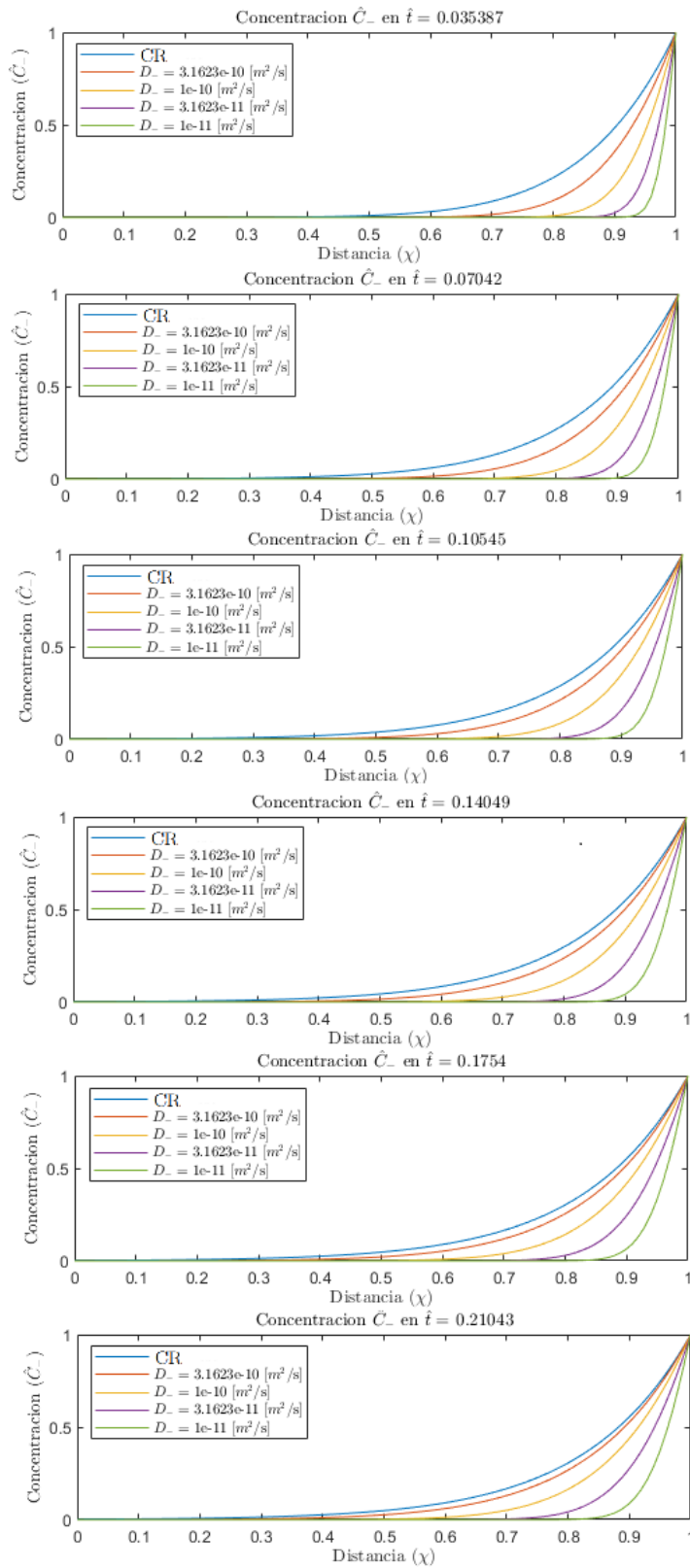


Figura 4.17: Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.

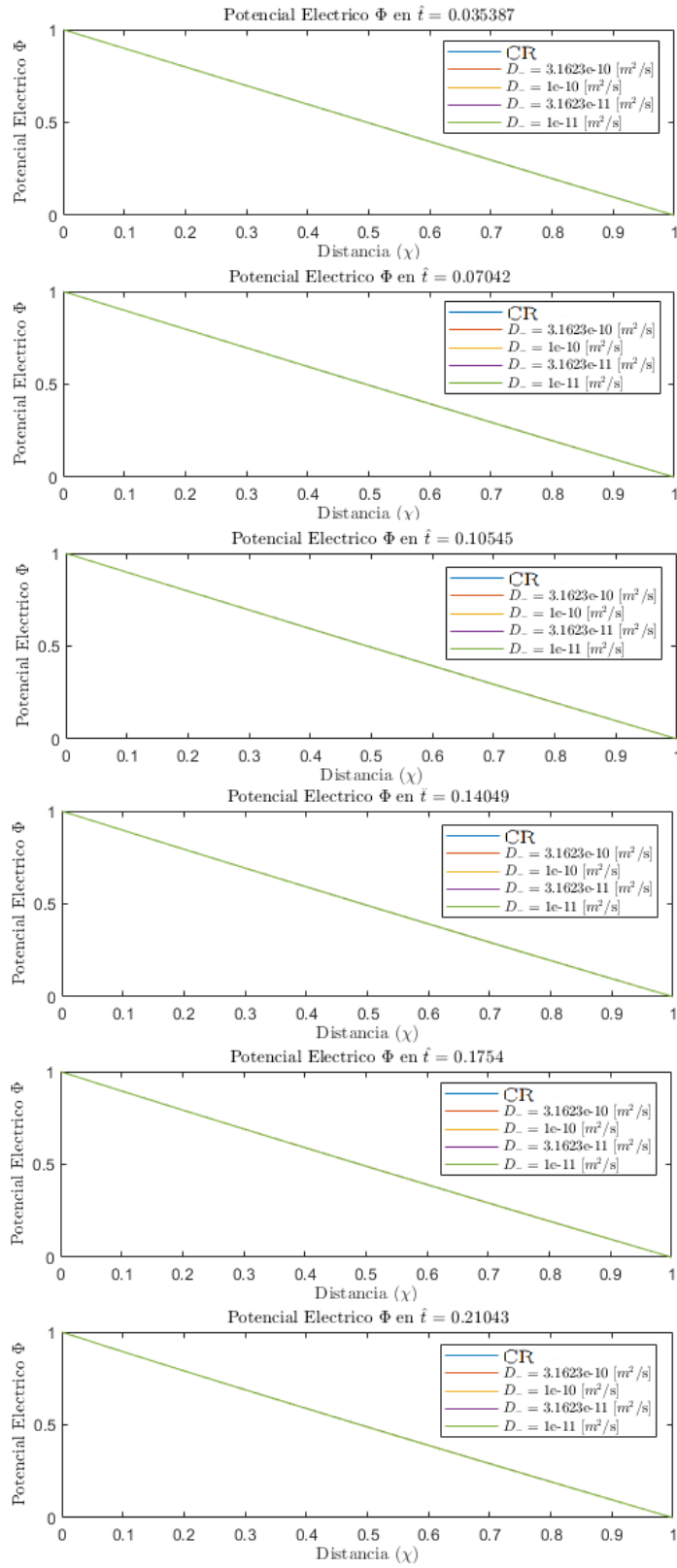


Figura 4.18: Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.

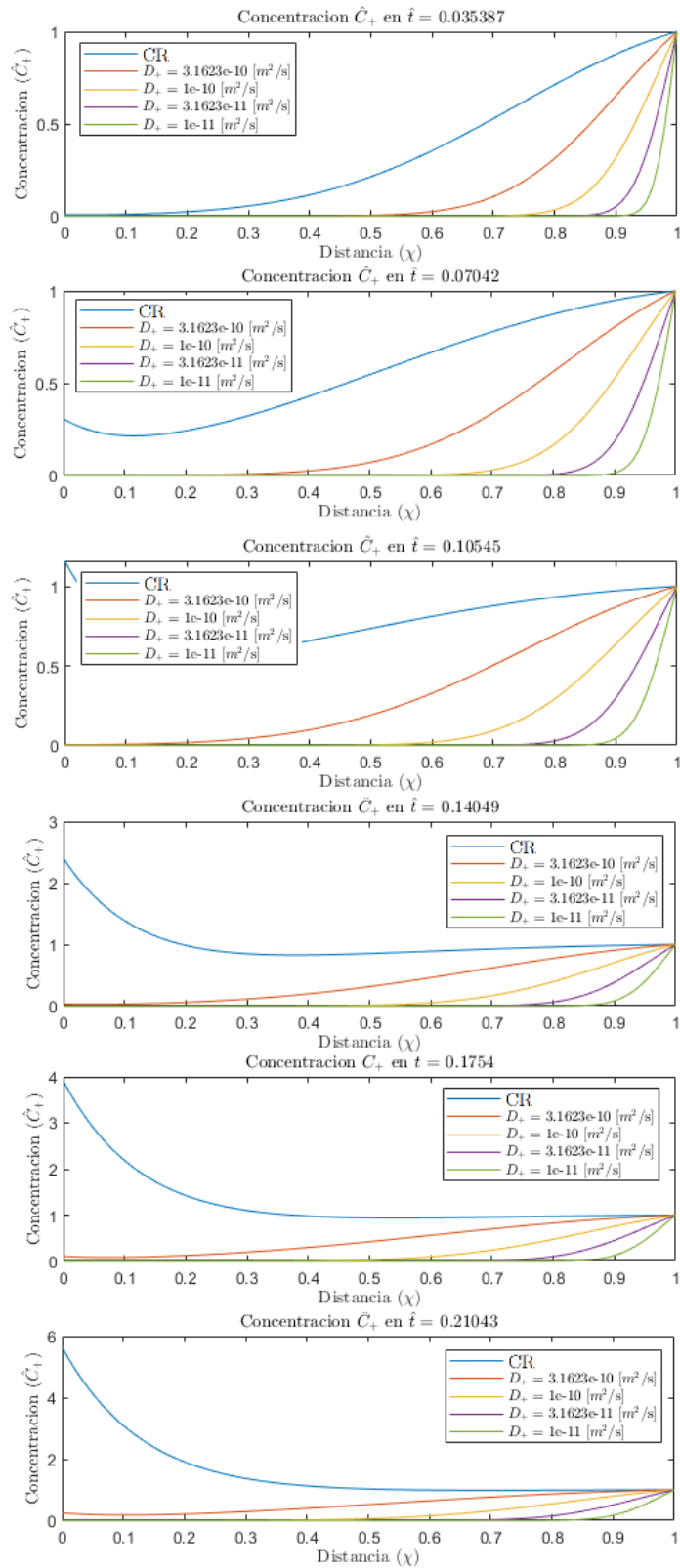


Figura 4.19: Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de D_- . Elaboración Propia.

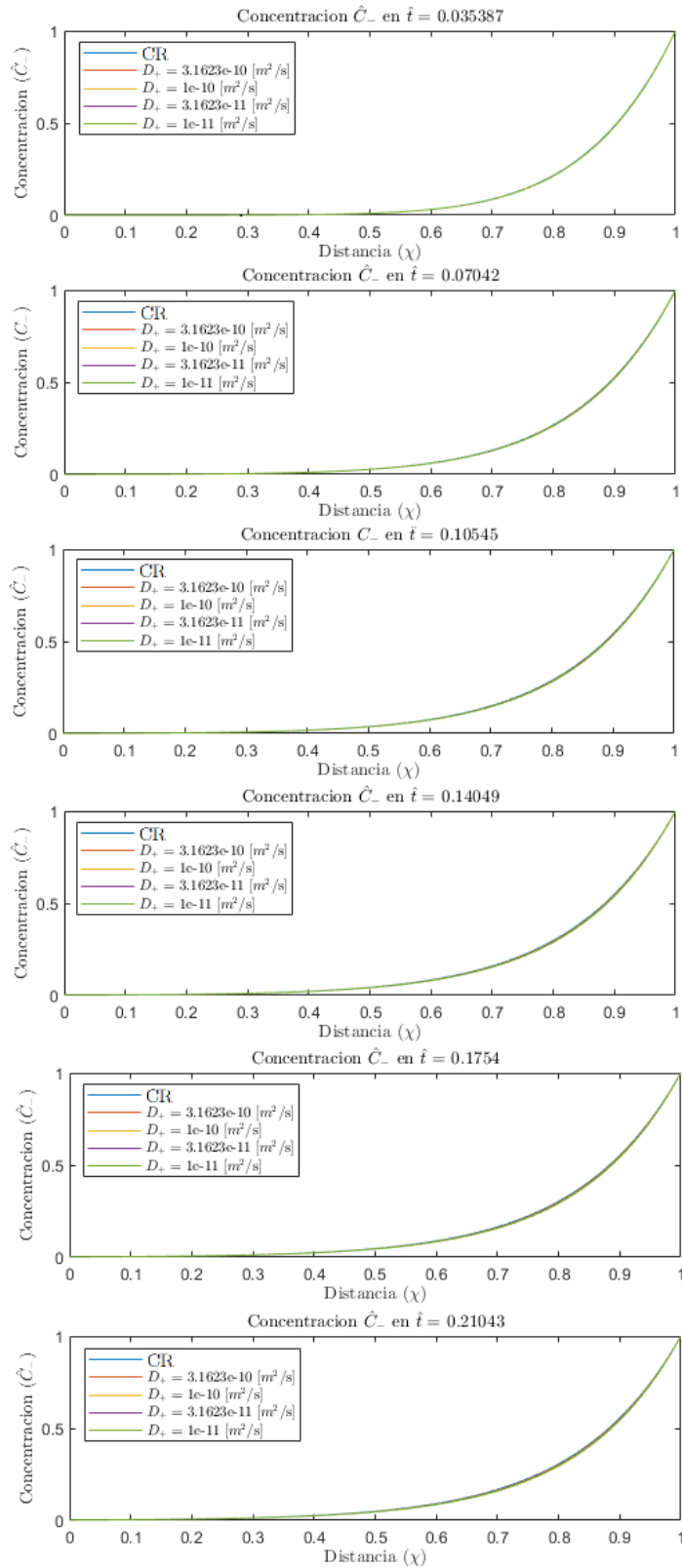


Figura 4.20: Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de D_+ . Elaboración Propia.

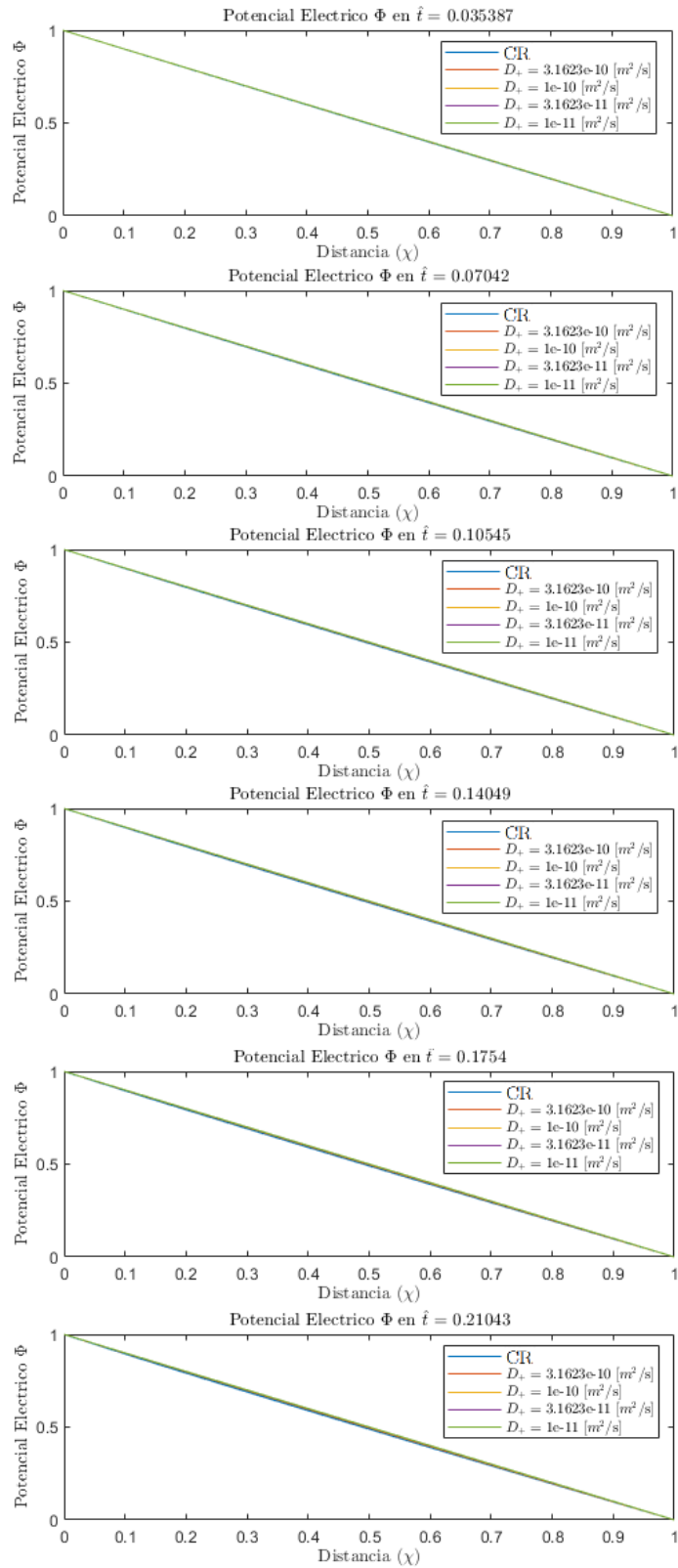


Figura 4.21: Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de D_+ . Elaboración Propia.

4.3.4. Concentración del *bulk*

Se presentan 6 gráficos para cada variable en 6 tiempos \hat{t} diferentes para ver el avance y en cada gráfico se compara con los diferentes valores de C_b .

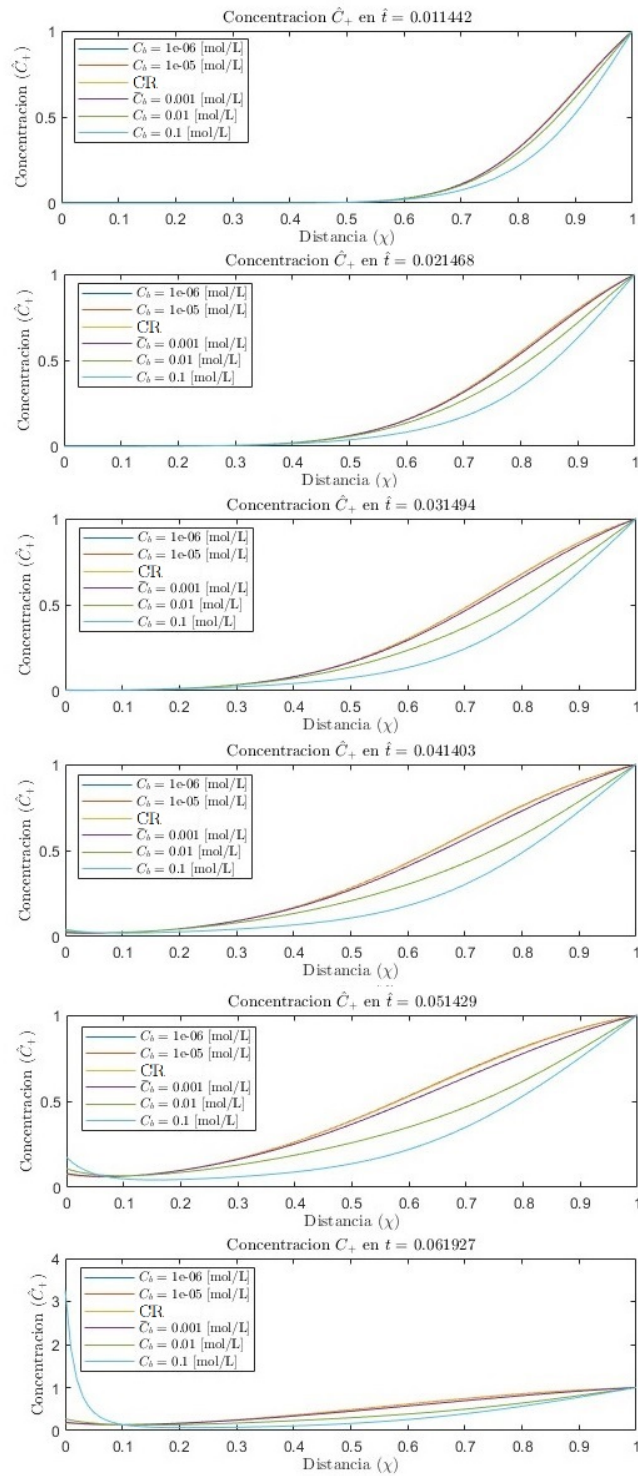


Figura 4.22: Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b . Elaboración Propia.

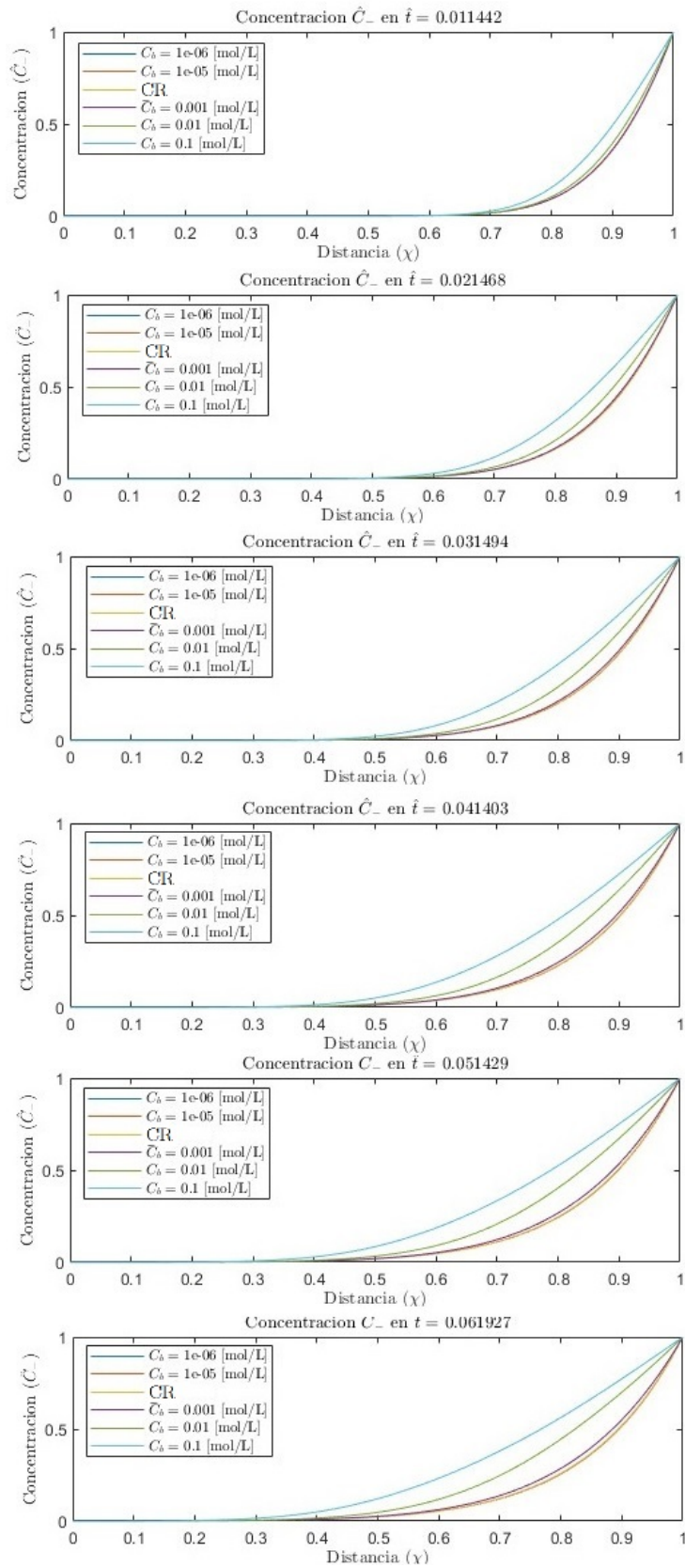


Figura 4.23: Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b . Elaboración Propia.

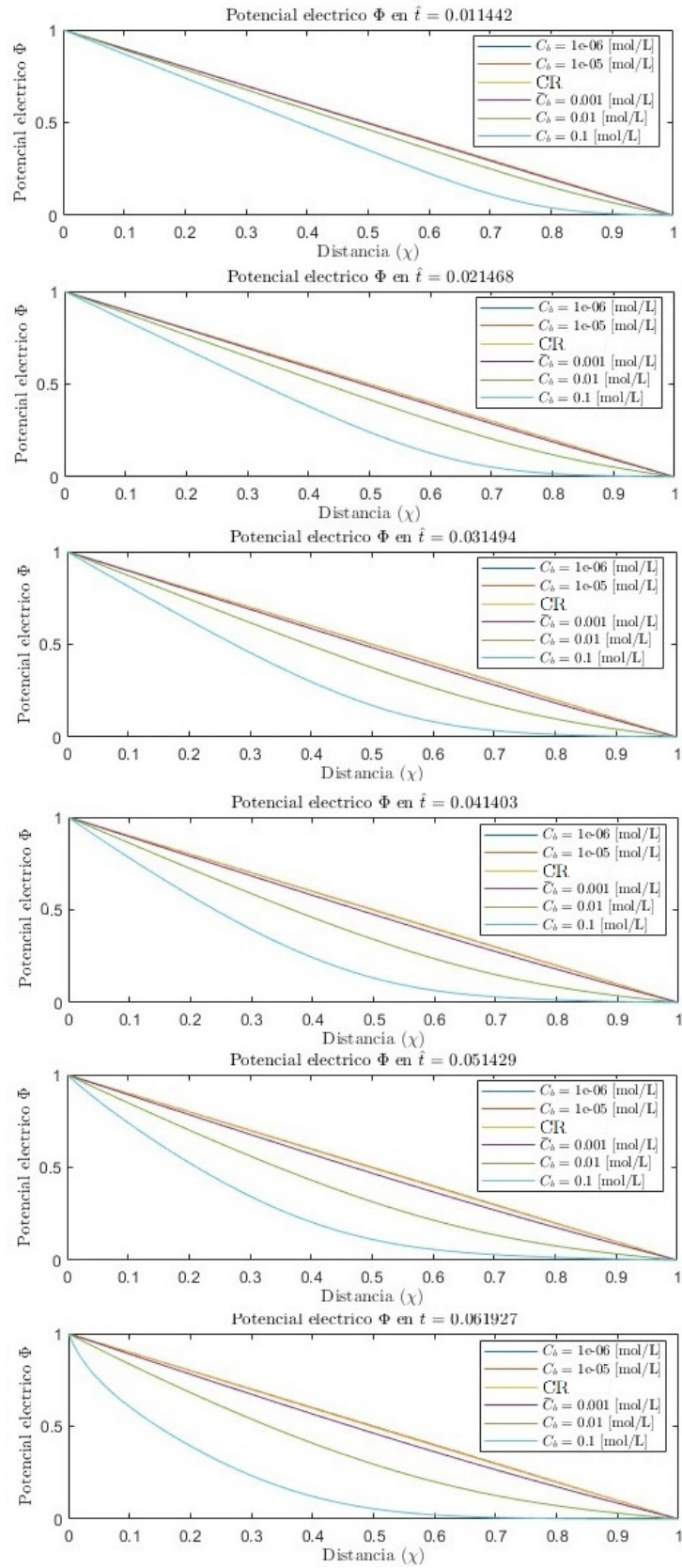


Figura 4.24: Perfil del potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b . Elaboración Propia.

Además, se incluyen los resultados utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Estos valores incluyen la tasa de reacción, que se encuentra en la Figura 4.28.

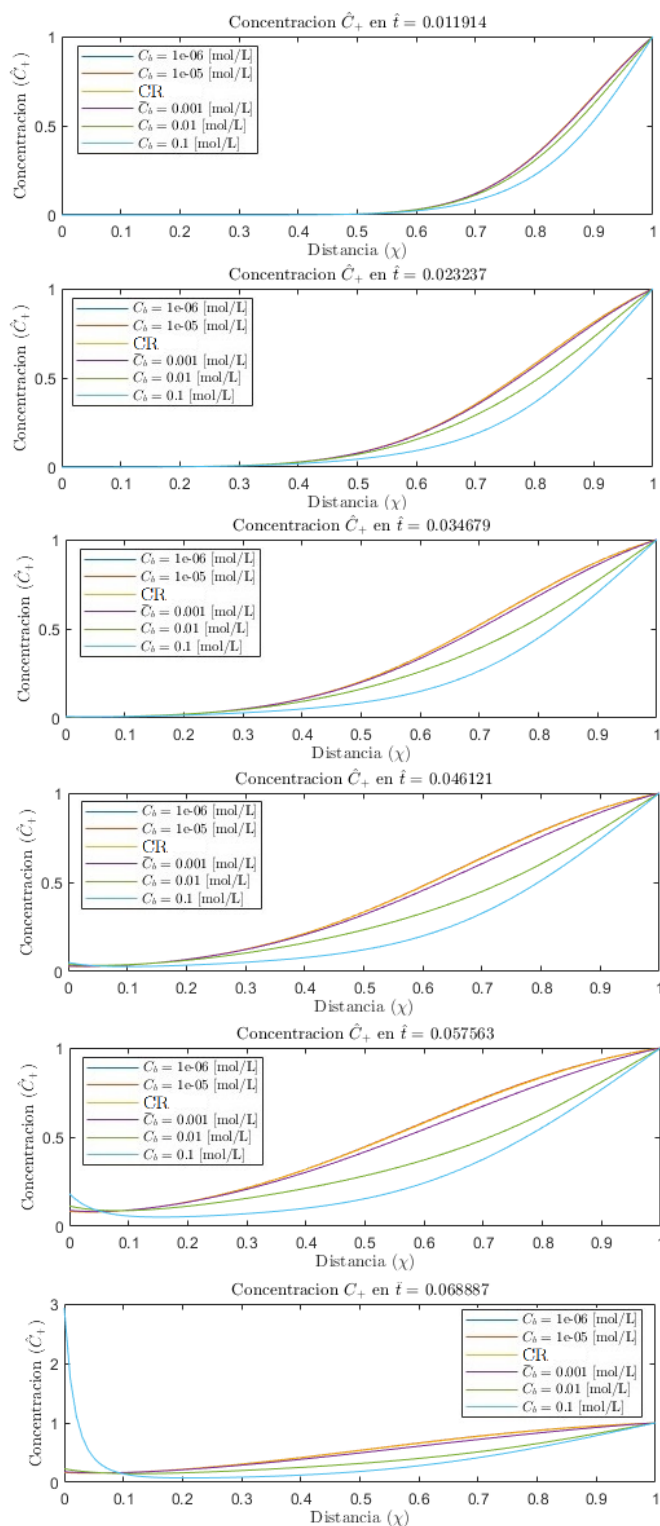


Figura 4.25: Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Elaboración Propia.

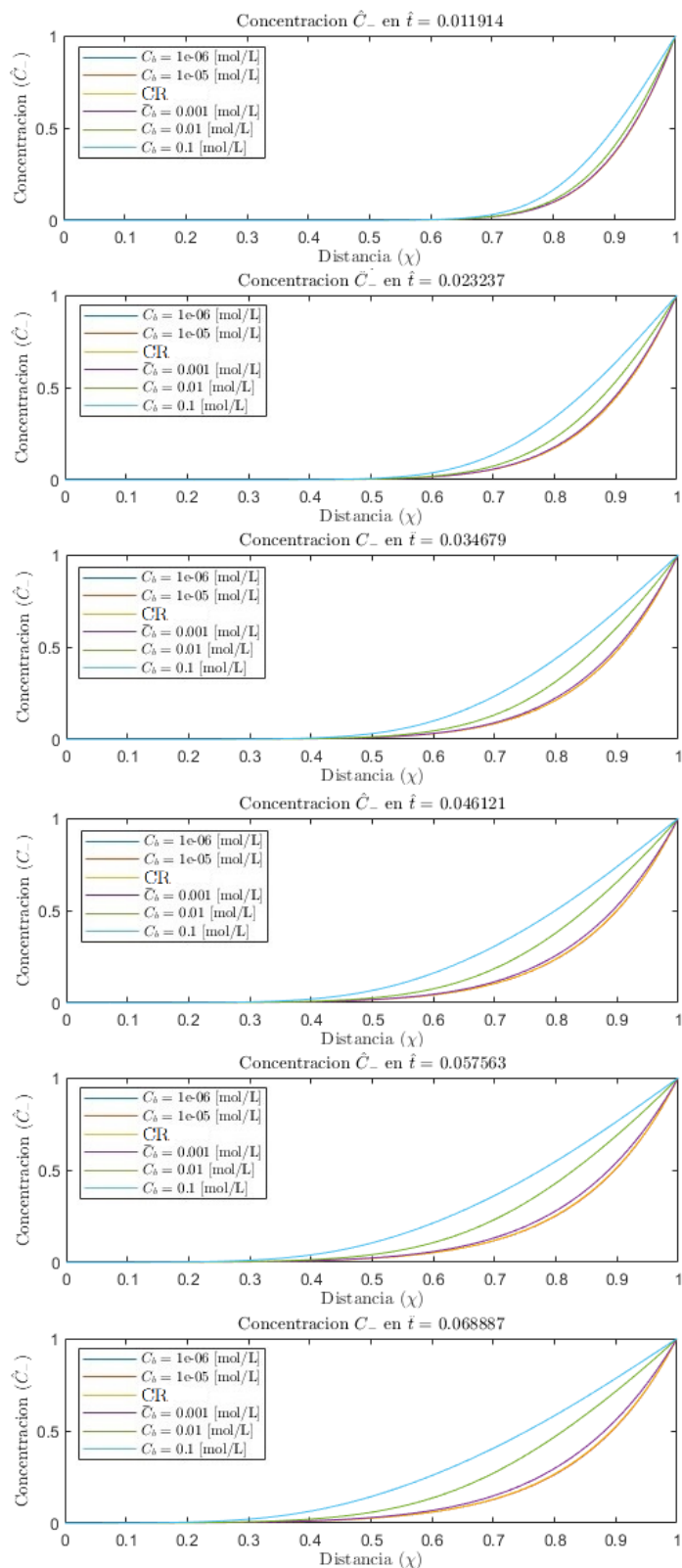


Figura 4.26: Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Elaboración Propia.

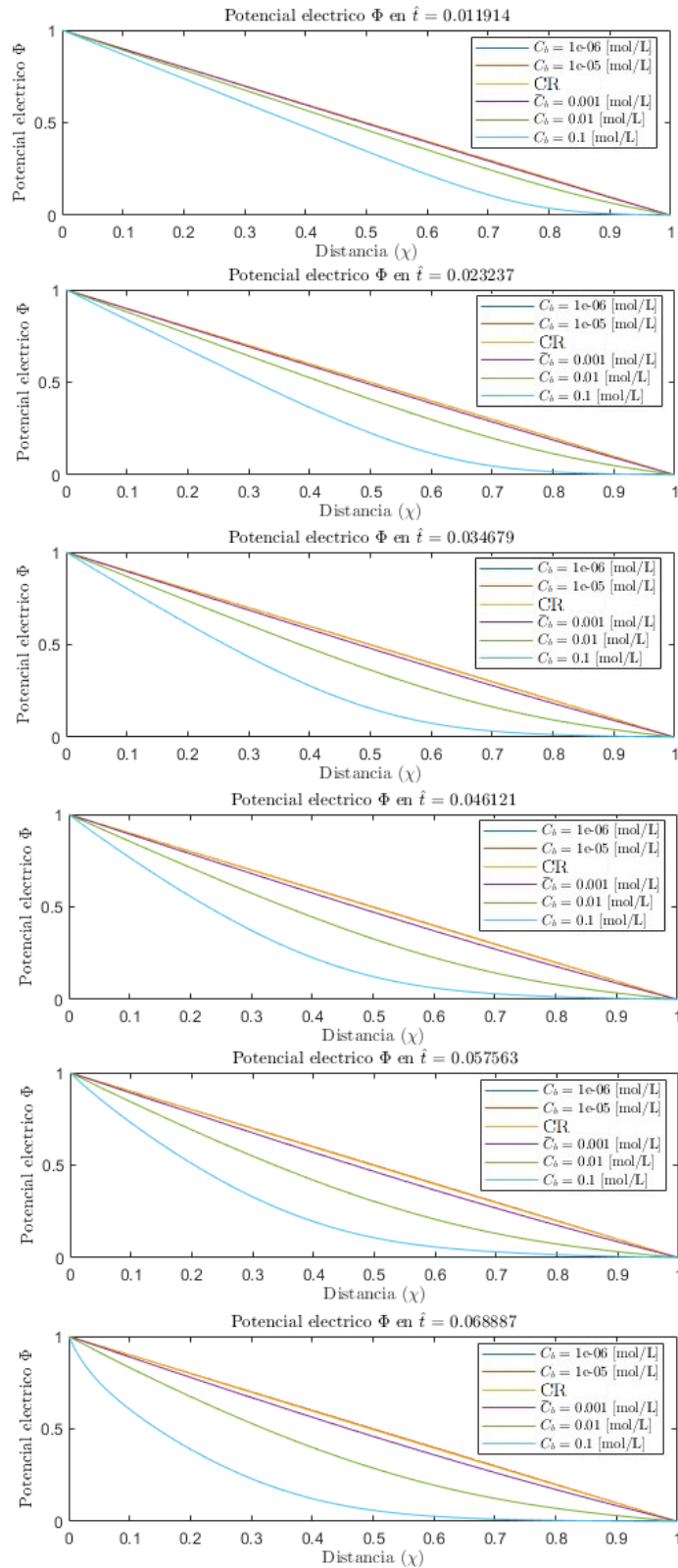


Figura 4.27: Perfil potencial eléctrico Φ en 6 tiempos a diferentes valores de concentración C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Elaboración Propia.

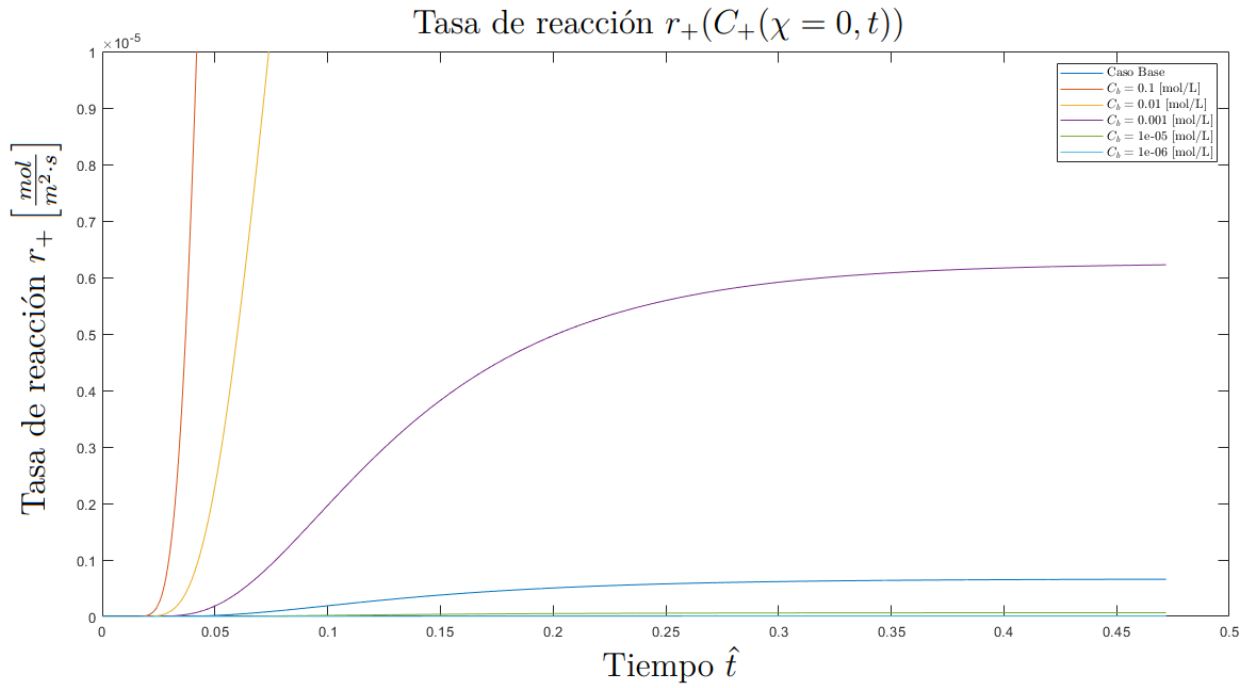


Figura 4.28: Tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$ a diferentes valores de C_b .
Elaboración Propia.

4.3.5. Constante K_m

El análisis de sensibilidad de la constante K_m utilizó el valor $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ para lograr visualizar de mejor manera los comportamientos de las variables.

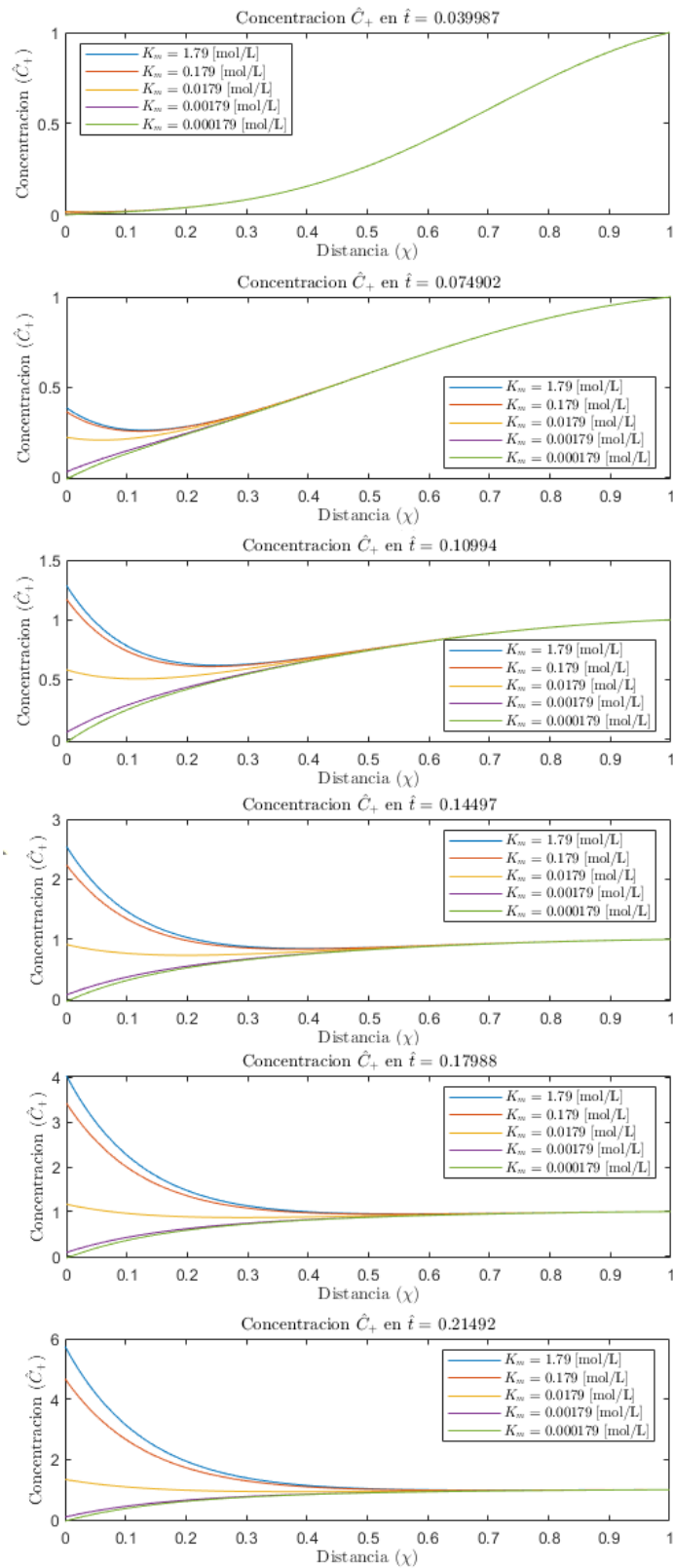


Figura 4.29: Perfil de concentraciones \hat{C}_+ en 6 tiempos a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.

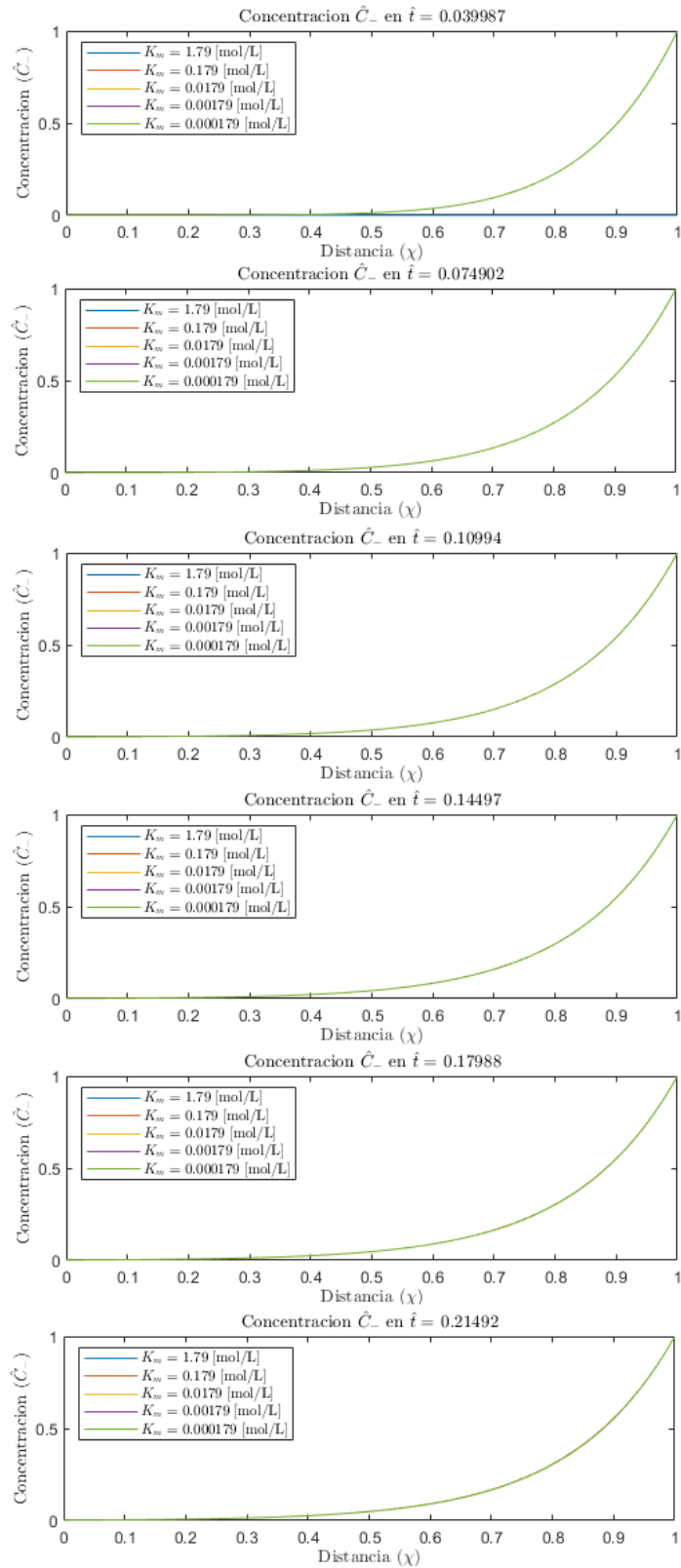


Figura 4.30: Perfil de concentraciones \hat{C}_- en 6 tiempos a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.

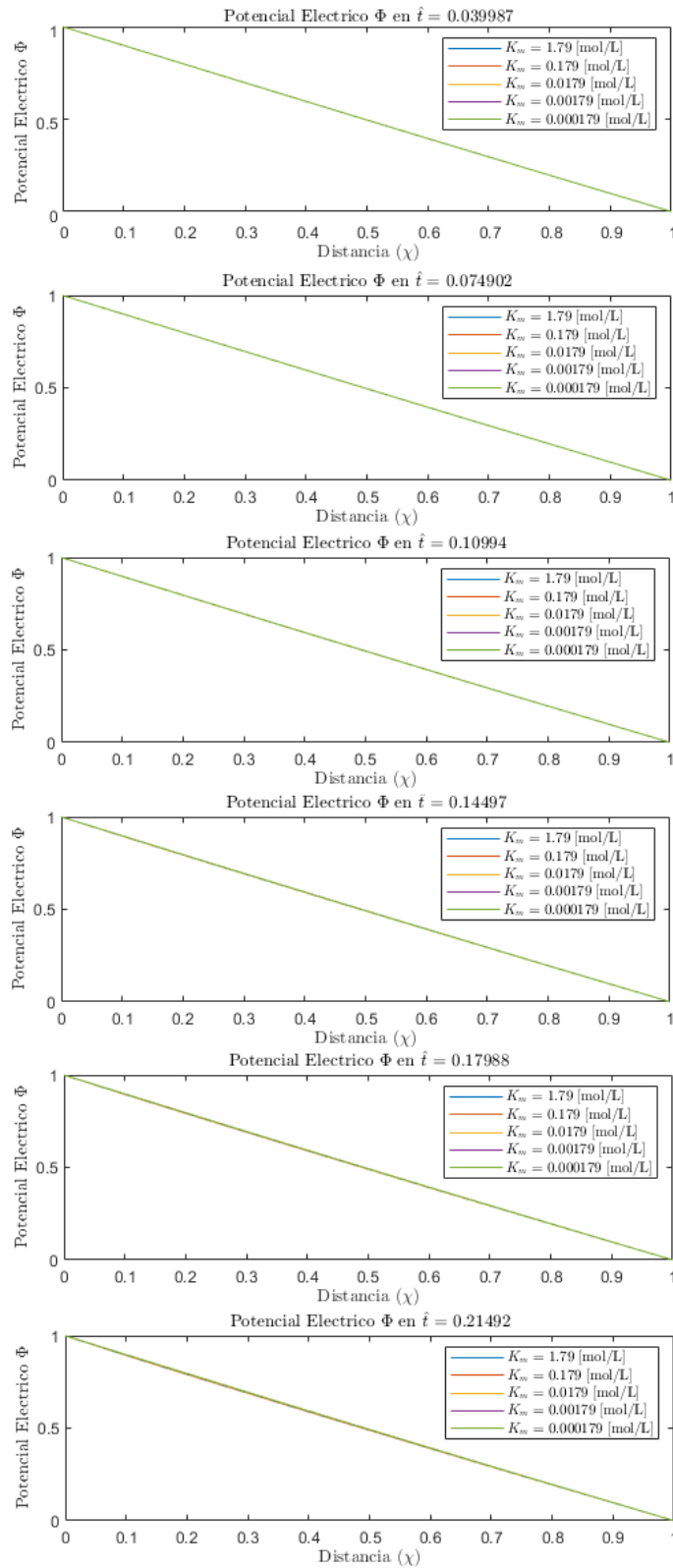


Figura 4.31: Perfil del potencial eléctrico ϕ en 6 tiempos a diferentes valores de K_m . Elaboración Propia.

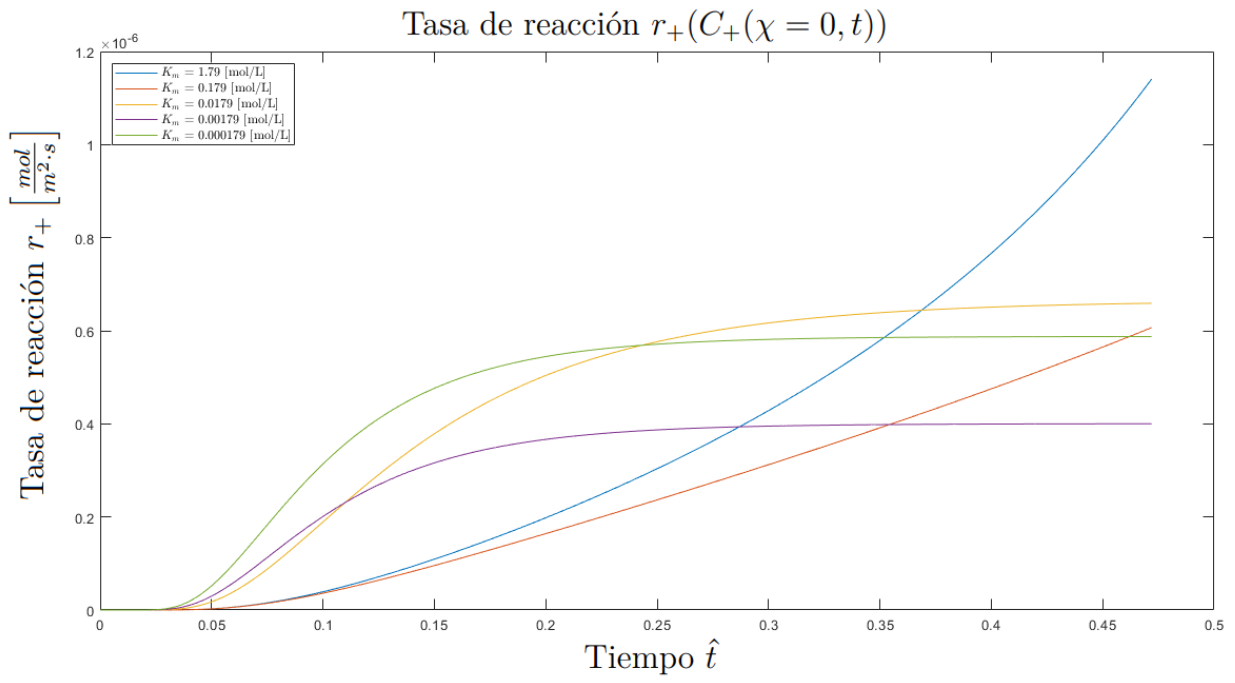


Figura 4.32: Tasa de reacción $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$ a diferentes valores de K_m .
Elaboración Propia.

Capítulo 5

Discusión

5.1. Descripción Cualitativa del Comportamiento del Sistema de Ecuaciones

Los resultados mostrados en la Figura 4.1, no se observa que exista un estado estacionario en la configuración de referencia para la variable \hat{C}_+ . Esto se debe a que se está generando una acumulación de cationes alrededor de la placa. Esto indica que si la tasa de electromigración en la superficie es mayor a la tasa de reacción en la superficie, se tiende a generar una acumulación de cationes en la vecindad del electrodo.

Para el gráfico de la concentración \hat{C}_- presentado en la Figura 4.1 se puede apreciar que los aniones son transportados hacia la placa. Sin embargo, a diferencia de los cationes, las cargas negativas no tienden a un acercamiento a la placa ($\chi = 0$). Como el electrodo está emitiendo un voltaje negativo, tenderá a atraer cargas positivas y repeler cargas negativas. Esto induce a que la concentración \hat{C}_- sea afectada de manera contraria en el efecto de electromigración comparado a \hat{C}_+ . Este fenómeno genera que los aniones se opongan al movimiento de la difusión que va en dirección hacia la placa [39, 35, 36]. Esto se visualiza en el avance temporal de la Figura 4.1 para la concentración \hat{C}_- , donde mientras el tiempo es mayor, la concentración de aniones se vuelve menor a lo largo del espacio.

El comportamiento del potencial eléctrico Φ se mantiene relativamente cercano a su condición inicial, obteniendo una curvatura pequeña a lo largo del espacio. Matemáticamente, esta curva representa que la segunda derivada espacial de la Ecuación 3.9 no posee un valor 0. Eso infiere que la parte derecha de la Ecuación 3.9, hace alusión a que existe una densidad eléctrica generada por la diferencia de carga entre las especies. Esta diferencia está dada por la atracción de cationes y repelencia de aniones mientras más se acerca a la placa. Por esta razón la concavidad de la curva es mayor hacia la placa, y posee ese sentido debido a que existe una mayor cantidad de cationes alrededor de la placa. Cabe mencionar que como el signo de V_0 es negativo, el comportamiento del potencial eléctrico con dimensiones cambia su orientación hacia valores negativos, por lo que también se alterna la pendiente.

5.2. Errores Numéricos

La metodología utilizada pueden generar diversos errores numéricos. Partiendo por la definición de la discretización de las derivadas parciales, donde las derivadas de primer orden

definidas con la Ecuación 2.61 poseen un error numérico del orden $O(h)$ y las derivadas de segundo orden poseen un error $O(h^2)$, donde h es la distancia de la partición de la derivada. Para el caso del sistema en estudio, h correspondería a $\Delta\hat{t}$ y $\Delta\chi$. Sin embargo, las expresiones utilizadas no son únicas para discretizar las derivadas parciales, se pueden utilizar diversas expresiones que pueden presentar errores numéricos menores del orden $O(h^2)$, $O(h^3)$, o menor [55]. Si estas expresiones se hubiesen utilizado en el modelo numérico, se tendrían errores menores. Sin embargo, utilizar expresiones que generan un menor error provocan un mayor trabajo computacional, ya que la Ecuación 2.61 evalúa solo dos puntos, pero otras expresiones pueden evaluar más puntos, que llevan a este aumento de trabajo [61].

Los errores numéricos pueden generar inestabilidad numérica en el método, haciendo que la solución diverja. Es importante realizar un estudio en la estabilidad del método y qué parámetros son los que más influyen en este.

Debido a la pendiente relativamente alta que se genera para el perfil de concentraciones \hat{C}_+ en la configuración de referencia, la cantidad de cationes alrededor de la placa va creciendo sin una cota definida porque la tasa de reacción no es lo suficientemente rápida como para consumir la especie por completo que proviene del efecto de migración cercano a la placa. Esto hace que numéricamente se alcance un valor donde el método numérico no sea capaz de calcular el paso siguiente, ya que la magnitud de \hat{C}_+ se vuelve demasiado grande para el paso en el que se está avanzando en la simulación. Esto se logra ver en algunos gráficos del Anexo E, donde ciertas pruebas solo pueden simularse hasta cierto tiempo antes de que el sistema se vuelva inestable.

Dentro de las pruebas realizadas para obtener los resultados finales, el parámetro que ha sido el mayor responsable en la estabilidad del método es el paso temporal $\Delta\hat{t}$. Esto se debe que al discretizar las ecuaciones de continuidad del sistema Poisson-Nernst-Planck, el valor Δt pasa a multiplicarse por la ecuación para realizar el despeje de $\hat{C}_{+/-,j}^{n+1}$ en las Ecuaciones 3.17 y 3.18, respectivamente. Matemáticamente, si este valor es muy alto, los valores de $\hat{C}_{+/-,j}^{n+1}$ comienzan a crecer. Esto hace que exista una cota máxima a la cual puede tener δt para que exista una solución convergente. Además, se puede realizar un paso muy pequeño, sin embargo, al momento de simular intervalos temporales prolongados se requiere de un trabajo computacional de gran intensidad, debido a que se está evaluando en cada pequeño intervalo de tiempo, por lo que no siempre será accesible esta opción. La razón de este problema se debe al método explícito utilizado, el cual solo evalúa 3 puntos para obtener uno, mientras que haber utilizado un método implícito se utilizan todos los puntos para obtener todos los valores para un punto temporal en todo el espacio. Una posible solución a la divergencia es la utilización de un paso adaptativo, que permita cambiar dependiendo del intervalo en el que se está trabajando. Existen estudios que trabajan con métodos implícitos para este sistema de ecuaciones [62].

Otro error numérico que se da por el modelo es el uso del paso $\hat{C}_{+/-,2}^{n+1}$ para la condición de borde en la Ecuación 3.37. El hecho de no usar el valor $\hat{C}_{+/-,1}^{n+1}$ permite una linealización de la ecuación más sencilla pero genera un error del $O(\Delta\chi)$. Además, también puede existir el caso que esta linealización genera que el sistema no pueda ser iterado cuando el modelo no llega al estado estacionario, y por ende, no se alcanza el valor asintótico representante de dicho estado. Esto produce una limitante en el valor de tiempo en el que puede ser simulado.

En el Anexo E, la Figura E.1 muestra la configuración de referencia en gráfico de superficie hasta el momento donde la simulación deja de tener valores estables. Como se puede ver, se alcanzan valores de \hat{C}_+ hasta el orden de 10^{-4} , por lo que no es posible ver los límites de la simulación de la configuración de referencia o si este alcanza un estado estacionario. Es necesaria la revisión del uso de este supuesto probando con diferentes cinéticas o realizar el despeje de usando $r_+(\hat{C}_{+/-,1}^{n+1})$, considerando que el desarrollo de la ecuación genera una solución cuadrática.

5.3. Velocidad de Reacción

La velocidad de reacción de la configuración de referencia es relativamente baja con un orden de $10^{-10} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$ para un sistema con dimensiones y posee un comportamiento exponencial en el rango de tiempo simulado. Considerando que en la configuración de referencia, el valor máximo que puede alcanzar es $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-9} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$.

El comportamiento exponencial creciente no corresponde a una cinética de Michaelis-Menten. El valor de $\frac{K_m}{C_b}$ para la configuración de referencia corresponde a aproximadamente 17,9, por lo que a concentraciones muy bajas, la cinética debería operar como una cinética de primer orden en torno a \hat{C}_+ . Esto no se da en la Figura 4.2, que está evaluando la tasa de reacción en la frontera $\chi = 0$. Al inicio de la simulación se cumple que se poseen concentraciones bastante bajas para que exista un primer orden de cinética. Sin embargo, se debe considerar que el flux $J_+(\chi = 0, t)$ depende también de otras variables, tales como el voltaje, la concentración del *bulk*, el coeficiente de difusión, etc. Cuando este flux $J_+(\chi = 0, t)$ es mayor a la tasa máxima de reacción, que en este caso correspondería a la variable V_{max} , ocurre la acumulación de cationes en la placa, ya que el sistema enzimático no puede consumir la cantidad que recibe del flux. Se debe considerar también que los resultados de la configuración de referencia están en el orden de $10^{-10} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$, por lo que aún no está cerca de el valor V_{max} , por lo que el comportamiento de la cinética no está completo para la simulación de la configuración de referencia, debido a que tampoco se alcanza el valor de la fracción $\frac{K_m}{C_b}$, que es cuando la tasa de reacción alcanza el valor $\frac{V_{max}}{2}$.

En los análisis de los parámetros se logrará mostrar cómo el comportamiento de la configuración de referencia no se da siempre para este sistema de ecuaciones con las condiciones de borde impuestas. Sobre todo la acumulación de cationes en la placa.

5.4. Análisis de Parámetros

5.4.1. Velocidad Máxima Enzimática

El valor de $V_{max,s}$, es directamente proporcional a la tasa de reacción, por lo que al aumentar el valor de $V_{max,s}$, se debería generar un valor de consumo más rápido, y por ende, el valor de \hat{C}_+ en el borde $\chi = 0$ debe decrecer al tener un $V_{max,s}$ de mayor magnitud.

En la Figura 4.6, se observan las diferentes tasas de consumo a través del tiempo para diferentes valores de $V_{max,s}$. Se puede ver que para valores de $V_{max,s}$ menores al orden de $10^{-6} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$ se genera el mismo comportamiento exponencial que se ve en la configuración de

referencia, mientras que en los gráficos donde $V_{max,s}$ es mayor o igual al orden $10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ se observa que se genera una asíntota horizontal para el valor de r_+ , el cual es similar al comportamiento que se posee en el borde $\chi = 0$ para \hat{C}_+ . Esto se debe a que el gráfico más que indicar el alcance de velocidad máxima enzimática, menciona cuándo se logra el estado estacionario del sistema. Bajo este principio, el comportamiento exponencial está justificado debido a que aún se encuentra en un estado dinámico y aún se está reaccionando con una cinética de primer orden, debido al comportamiento en bajas concentraciones de Michaelis-Menten. Por lo tanto, alcanzar el estado estacionario corresponde a obtener una cinética de orden 0, ya que el sistema consumirá \hat{C}_+ a la misma tasa del flux J_+ que llega a la placa.

Las discusiones en cuanto a la alteración de los otros parámetros utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$ se hará en los análisis de los respectivos parámetros.

5.4.2. Voltaje V_0

El cambio del voltaje aplicado a la placa eléctrica V_0 genera los cambios mostrados en las Figuras 4.7, 4.8, 4.9. A partir de lo anterior, se puede deducir que el voltaje es el parámetro más importante en la simulación, ya que alterar su valor en el modelo, genera los cambios más significativos aparentes en el sistema.

El cambio del voltaje genera una diferencia en el potencial eléctrico. Esto implica que matemáticamente, la derivadas $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ y $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$, que se traducen a $\left(\frac{V_0}{\delta} \frac{\partial \Phi}{\partial \chi} \right)$, $\left(\frac{V_0}{\delta^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \chi^2} \right)$, respectivamente, cambien su valor. Como el voltaje es un factor multiplicativo a las derivadas parciales en su formato adimensional, al tener mayores voltajes, el efecto de migración eléctrica se vuelve mayor.

La migración permite el movimiento de especies cargadas a partir del efecto de un campo eléctrico, por lo que el signo que este flux tendrá dependerá de la carga que posea dicha especie [39]. El sistema estudiado posee un voltaje negativo, por lo que atrae especies cargadas positivamente y repele a las que poseen carga negativa. Aumentar el voltaje en la simulación representa de mejor manera este fenómeno, ya que los aniones se alejan más de $\chi = 0$ y la acumulación de cationes ocurre con mayor rapidez, debido a que el flux crece porque la componente de migración es mayor hacia la placa.

Aunque el efecto del cambio del voltaje altera el fenómeno de migración, el comportamiento del potencial eléctrico no varía significativamente con respecto a la configuración de referencia. Esto se debe a que la Figura 4.9 solo muestra el potencial Φ adimensional, el cual no incluye la constante V_0 . Aunque el potencial eléctrico también debe influir en la ecuación de Poisson y la obtención de la densidad de carga eléctrica resuelta en la Ecuación 3.9. Cuando existen mayores voltajes, el lado derecho de la ecuación debe ser menor ya que es inversamente proporcional a la diferencia de cargas. Esto se interpreta a que se necesita una mayor densidad eléctrica para poder cambiar el potencial eléctrico, ya que al aplicar voltajes mayores, se requiere más energía para realizar cambios al campo eléctrico que se da con una mayor magnitud.

Al alterar el voltaje en las Figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 con un valor $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$, se esperaría que ocurra el mismo estado estacionario del análisis de $V_{max,s}$.

Sin embargo, al aumentar el voltaje el estado estacionario se llega a concentraciones más altas de \hat{C}_+ en $\chi = 0$. Además las tasas de consumo comienzan a generar pendientes verticales más pronunciadas, debido a que el flux aumenta, y por ende, la concentración que llega al borde es mayor, por lo que la tasa de concentración aumenta. Esto hace que en la Figura 4.15 se genere la pendiente vertical que da a la divergencia de la simulación. Por lo que el voltaje será un valor importante de mantener visualizado por todo el efecto que genera en el sistema.

5.4.3. Coeficientes de Difusión

Debido a que los coeficientes de difusión son proporcionales a la acumulación de las concentraciones, el cambio de este valor afecta en gran medida al comportamiento del sistema de ecuaciones. A diferencia del voltaje, el coeficiente de difusión afecta a los dos fenómenos involucrados, la difusión y la migración. Cabe mencionar que también afecta a la difusión, debido a la relación que se utilizó de Nernst-Einstein descrita en la Ecuación 2.27 permitió que la velocidad de migración pudiera ser definida en función del coeficiente de difusión [40].

Para el caso general, es decir, independiente si $D_+ > D_-$ o $D_+ < D_-$, el comportamiento que genera el cambio del coeficiente de difusión es la velocidad a la que las especies son transportadas a lo largo del espacio gracias a los dos fenómenos físicos involucrados.

Como en la sección de resultados, el análisis se dividió en dos casos donde $D_+ > D_-$ y $D_+ < D_-$, por lo que la Figuras 4.16, 4.17 y 4.18 muestran los casos donde $D_+ < D_-$ y las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21 las de $D_+ > D_-$.

Para los casos de $D_+ < D_-$, la concentración \hat{C}_+ y el potencial eléctrico Φ permanecen relativamente igual para todos los valores de D_- . Esto se explica a que el coeficiente D_- no depende de la ecuación de continuidad de \hat{C}_+ o del potencial eléctrico. Además, la condición de borde del flux $J_-(\chi = 0, \hat{t})$ es igual a cero, por lo que el coeficiente desaparece al ser absorbido por este valor. Se presencian los cambios en \hat{C}_- , donde mientras más bajo es el valor D_- , menor es la velocidad a la que se mueven los cationes. Cabe mencionar que esto es un efecto diferente a aumentar el voltaje V_0 , ya que en este caso disminuye la velocidad a la que llega a un estado estacionario, mientras que cambiar el voltaje afecta a la cantidad que se desplaza cuando llega al estado estacionario, siendo la relación un mayor voltaje, menor cantidad de aniones que pueden transportarse a lo largo del espacio.

En los casos $D_+ > D_-$ ocurre algo similar a su opuesto. La diferencia es que esta vez la concentración \hat{C}_+ cambia donde tener menores valores de D_+ , se genera un menor transporte de cationes. Además, a diferencia de \hat{C}_- , el flux $J_+(\chi = 0, \hat{t})$ no es igual a cero, por lo que la condición de borde descrita en la Ecuación 3.13 depende también del coeficiente de difusión. Esto genera que alterar esta variable, afecta directamente a la tasa de reacción. Otro punto que se visualiza de la Figura 4.19, es que los cambios son más repentinos entre intervalos de tiempo, a diferencia de los casos $D_+ < D_-$, donde los cambios de \hat{C}_- son menores. Esto infiere la idea a que el parámetro D_+ es más sensible que D_- , ya que los valores cambian de una manera más significativa que el otro.

Considerando lo anterior, se puede decir que el coeficiente de difusión afecta en gran medida solo al transporte de su ión correspondiente. Y en menor medida a las demás variables

apreciando los resultados obtenidos. Sin embargo, no se logra apreciar que teóricamente deben ocurrir cambios en el potencial eléctrico, ya que la diferencia de concentraciones en las regiones más cercanas a la placa, que es donde la concentración con el coeficiente de difusión menor se encuentra en menor cantidad. Una prueba que se podría realizar es usar los mismos casos de la Tabla 3.5, pero usar un valor de C_b mayor que permita visualizar los cambios en el potencial eléctrico en los gráficos realizados.

5.4.4. Concentración del *bulk*

El aumento de la concentración en el *bulk* da como resultado una mayor curvatura en el potencial eléctrico, como puede ser observado en la Figura 4.24. Por el sistema resuelto con los grupos adimensionales, la Ecuación 2.44 posee la constante C_b , que es directamente proporcional a la diferencia de especies. Esto se traduce a que si se aumenta el valor de C_b , existirá una mayor densidad eléctrica. Además, si esto se ve a partir de la ecuación original (Ecuación 2.44), el valor de C_b está incluido en las concentraciones de C_+ y C_- , los cuales generan una magnitud diferente dependiendo de la concentración que exista en el *bulk*. Físicamente, al tener mayores concentraciones de C_b , también se obtienen mayor cantidad de cargas en el sistema. Dicha cantidad se reflejará en una mayor densidad eléctrica al tener esta diferencia de cargas en una alta magnitud en comparación a la configuración de referencia.

Como la curvatura del potencial tiende a 0, quiere decir que la densidad eléctrica se está oponiendo al potencial eléctrico original. Considerando que se tiene un voltaje negativo, quiere decir que la densidad eléctrica que se está generando en el espacio es positiva, por lo que la cantidad de cationes prevalece por la de aniones.

El transporte de especies también se ve alterado por C_b . Para los cationes, se tiene una velocidad menor de desplazamiento hacia la placa cuando aumenta el valor de C_b y los aniones aumentan su desplazamiento con el aumento. Esto se puede deber a los cambios generados en el potencial eléctrico, haciendo que términos como $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$ posean un incremento de valor por el crecimiento de la curvatura. Este comportamiento del campo eléctrico afecta directamente a la componente migratoria de las Ecuaciones 3.7 y 3.8, que influye en el transporte de los cationes y aniones en el espacio.

Sin embargo, debido a la cinética de consumo impuesta por la Ecuación 2.51, esta tendrá un comportamiento diferente dependiendo de la concentración a la cual se está trabajando. Esto se visualiza en la Figura 4.28, que representa la tasa de reacción por parte de la placa para diferentes valores de C_b utilizando $V_{max,s} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$. Al aumentar la concentración del *bulk*, aumenta la tasa de reacción, sin embargo, los saltos entre cada variable son demasiado altos. Esto se refiere a que existe una gran diferencia entre usar $C_b = 10^{-4} [mol/L]$ y $C_b = 10^{-3} [mol/L]$. Además, para valores mayores a $10^{-2} [mol/L]$ el modelo no logra llegar a un estado estacionario. Sin embargo, el modelo va acorde con los resultados, ya que al extrapolar estos resultados, da a entender que mientras más alta la concentración de C_b , la tasa de reacción es mayor. En el gráfico se ve que $C_b = 0,1 [mol/L]$ posee la mayor pendiente entre todos los casos.

5.4.5. Constante de Michaelis-Menten

A diferencia del análisis respecto a C_b , la constante K_m genera cambios en la condición de borde, y por ende, en la mayoría del espacio que tiende a $\chi = 0$. Esto se visualiza en la Figura 4.29, donde los valores cercanos a $\chi = 1$ sigue la misma línea, que luego se divide en los diferentes casos de K_m cuando se acerca a $\chi = 0$.

El cambio de este valor predomina al usar la velocidad $V_{max} = 7,125 \cdot 10^{-5} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right]$, que es la tasa máxima impuesta para presentar el análisis de sensibilidad en algunos parámetros. Sin embargo, cambiar el valor de K_m significa cambiar la fracción $\frac{K_m}{C_b}$ en la Ecuación 4.1. Esto también ocurre cuando se cambia la concentración del *bulk*, sin embargo, la diferencia recae en que el valor de K_m no afecta al potencial eléctrico en gran medida a diferencia de C_b . Además, \hat{C}_- se ve completamente alterado, ya que no influye de ninguna manera en su ecuación de continuidad ni en su condición de borde.

Las tasas de consumo observadas en la Figura 4.32 presentan diversos comportamientos. Como se ha mencionado en las secciones anteriores de resultados, si no se genera una asíntota horizontal, el estado no llega a un estado estacionario por las limitaciones de la simulación. Se puede ver que al aumentar el valor de K_m , las tasas de consumo aumentan, pero les cuesta llegar más al estado estacionario. Esto se observa comparando las dos líneas que no llegan a dicho estado, que sería $K_m = 1,79$ [mol/L] y $K_m = 0,179$ [mol/L], y además, en las líneas que sí llegan al estado, donde $K_m = 0,0179$ [mol/L] le demora más tiempo alcanza un valor pseudo-constante que en $K_m = 0,00179$ [mol/L]. Esto se debe a que el comportamiento de Michaelis-Menten es una combinación de una cinética de orden 0 y orden 1. Al tener valores menores de K_m , se requieren menores cantidades para que la cinética se comporte de orden 0. Y para el caso contrario, tener valores de K_m más altos, tendrá un rango de concentración bajo mayor para que la cinética opere similar a un primer orden.

5.5. Simplificaciones del Proceso de Electrofermentación

Dejando de lado las limitaciones del modelo realizado, se debe recordar que la motivación principal del trabajo es la obtención de electrones que puedan ser utilizados por un cultivo celular, por lo que el catión \hat{C}_+ en el modelo corresponde a la versión oxidada NAD⁺. Esto significa que la condición de borde de la Ecuación 3.13 relacionada al flux $J_+(\chi = 0, \hat{t})$ hace mención a que el NAD⁺ está reaccionando en el electrodo. Sin embargo, el modelo no determina la cantidad que es adsorbida a la placa, ni tampoco cuanta es la cantidad de electrones que son transferidos al cultivo. Estas limitaciones no permiten expresar con claridad el proceso extracelular que ocurre en el biorreactor.

Existieron diversas simplificaciones que hicieron que el modelo no tomase en cuenta diversos factores que ocurren en el biorreactor. Entre estos está el uso de una membrana semi-permeable que permite generar una división entre los electrolitos, para que no se produzcan cortos circuitos. El Anexo A presenta las diferencias en mayor detalle de tener una cámara o dos cámaras divididas por la membrana. Otro factor que no se incluyó fue la generación del biofilm alrededor de la placa como se muestra en la Figura 2.1. Considerando que solo se simuló el transporte de los aniones, no se tomó en cuenta la producción de biomasa y la asimilación

de electrones de manera extracelular, por lo que no era posible mostrar el grosor del biofilm si no era posible medir la cantidad de biomasa que se está generando. Por lo tanto, el modelo realizado corresponde al primer paso que ocurre en el proceso de transferencia extracelular, donde se consume la molécula que se desea reducir.

El modelo utilizado simula lo que ocurre en el reactor a nivel microscópico, tal como se comentó en la Figura 2.1. Por lo que la tasa de reacción presentada en el modelo puede ser utilizado para una configuración de reactor particular y llegar a un escalamiento de este.

Se espera que para futuros estudios se incorporen los factores mencionados, para dar con un modelo más exacto del proceso de electrofermentación.

Capítulo 6

Conclusiones

De forma general, se pudo ver que los resultados obtenidos por las simulaciones realizadas que el modelo cumple con los criterios establecidos para modelar la cinética de reacción y los fenómenos de transporte involucrados en un espacio cercano al electrodo. Dicho esto, se lograron cumplir los objetivos del trabajo al generar una simulación numérica que permita dar un primer paso al modelamiento matemático del proceso extracelular en una electrofermentación.

Se observó el comportamiento de los cationes y aniones, donde gracias al fenómeno de electromigración, las cargas positivas se atraen con mayor velocidad hacia la placa metálica, generando una acumulación cercana a ella, mientras que las cargas negativas se repelen y se les dificulta moverse hacia la dirección que presenta valores más negativos de potencial eléctrico. Con respecto al potencial eléctrico no sufrió cambios significativos. Sin embargo, se puede decir que el potencial experimenta pequeñas desviaciones al perfil lineal, generando una curvatura debido a la redistribución de las especies cargadas.

Se logró establecer el análisis de los parámetros del sistema. Se determinó que los valores que afectan en gran medida al transporte de especies son el coeficiente de difusión, y el voltaje aplicado V_0 , ya que estos dos últimos están directamente relacionados a la difusión y migración. Cabe mencionar que el voltaje es el parámetro que más se debe vigilar en la simulación, ya que puede generar que el término de migración se desestabilice en el modelo de manera más fácil a comparación a otras constantes. Otro parámetro muy importante que se impuso fue la concentración del *bulk*, el cual junto con el voltaje, afecta la ecuación de Poisson impuesta en el sistema, y por ende, al comportamiento del potencial eléctrico a lo largo del espacio. Tener mayores concentraciones de C_b hace que exista una mayor densidad eléctrica, la cual da paso a la alteración del campo eléctrico. Las constantes V_{max} y K_m , relacionadas con la condición de borde del flux de cationes en la placa y con la cinética enzimática impuesta logró mostrar resultados que afectan el comportamiento de las cargas positivas. La velocidad V_{max} se relacionó directamente proporcional a la tasa de reacción, además de disminuir el tiempo requerido para que se llegue a un estado estacionario donde la tasa de reacción es igual al flux que llega al borde. La constante K_m afecta el tiempo en el que se demora en llegar el estado estacionario, ya que este valor relaciona cuánto se requiere para pasar la cinética de Michaelis-Menten de un orden 1, hasta un orden 0.

Es muy importante que se realicen estudios futuros en la estabilidad del sistema numérico

y del modelo implementado, ya que las simulaciones realizadas se encuentran acotadas por diversos factores, como la utilización de diferencias finitas con un orden de error alto, la combinación de método explícito e implícito en el sistema y la linealización de la condición de borde. Esta última es la que más se debe tener precaución, ya que al realizar la discretización de la condición de borde, no se está considerando la curvatura del borde directamente y utiliza el paso anterior.

Bibliografía

- [1] CHOI O., SANG B. 2016. Extracellular electron transfer from cathode to microbes: application for biofuel production. *Biotechnol Biofuels* 9, 11 (2016). Department of Chemical Engineering, Hanyang University. *BioMed Cental*. 14p. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0426-0>
- [2] BHAGCHANDANI, DRISHTI DINESH, RISHI PRAMOD BABU, JAYESH M. SONAWANE, NAMITA KHANNA, SOUMYA PANDIT, DIPAK A. JADHAV, SANTIMOY KHILARI, AND RAM PRASAD. 2020. "A Comprehensive Understanding of Electro-Fermentation" *Fermentation* 6, no. 3: 92. <https://doi.org/10.3390/fermentation6030092>
- [3] KRIEG, T. *et al.* (2018). Reactors for Microbial Electrobiotechnology. *Bioelectrosynthesis. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Vol 167. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/10_2017_40
- [4] SCHIEVANO A. *et al.* (2016). Electro-Fermentation – Merging Electrochemistry with Fermentation in Industrial Applications. *Industrial Applications, Trends in Biotechnology*. Volumen 34. Número 11. PP 866-878.
- [5] ALBERTS, B., BRAY, D., HOPKIN, K., JOHNSON, A. D., LEWIS, J., RAFF, M., ROBERTS, K., & WALTER, P. (2013). *Essential cell biology* (4th ed.). Garland Publishing. Ch 2: Cell Chemistry and Bioenergetics; How cells obtain Energy from food. pp 73-75.
- [6] BLANCO G, BLANCO A. 2022. *Medical Biochemistry (Second Edition)*. Academic Press. Chapter 13 - Metabolism. Pages 307-314.
- [7] J. Liu, H. Li, G. Zhao, Q. Caiyin, and J. Qiao, "Redox cofactor engineering in industrial microorganisms: strategies, recent applications and future directions," *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol. 45, no. 5, pp. 313–327, 2018.
- [8] ALBERTS, B., BRAY, D., HOPKIN, K., JOHNSON, A. D., LEWIS, J., RAFF, M., ROBERTS, K., & WALTER, P. (2013). *Essential cell biology* (4th ed.). Garland Publishing. Ch 2: Cell Chemistry and Bioenergetics, Catalysis and the use of energy by cells. PP 67.
- [9] IGOR VASSILEV, NILS J.H. AVERESCH, PABLO LEDEZMA, MARIKA KOKKO. (2021). Anodic electro-fermentation: Empowering anaerobic production processes via anodic respiration. *Biotechnology Advances*. Volumen 48
- [10] DESSI, P. & ROVIRA-ALSINA, L. & SÁNCHEZ, C. & DINESH, G. & TONG, W. & CHATTERJEE, P. & TEDESCO, M. & FARRÀS, P. & HAMELERS, H.V.M. & P, S. (2020). Microbial electrosynthesis: Towards sustainable biorefineries for production of green chemicals from CO2 emissions. *Biotechnology Advances*. 46. 107675. doi: [10.1016/j.biotechadv.2020.107675](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107675).
- [11] ZIYING GONG, HUAN YU, JUNQI ZHANG, FENG LI, HAO SONG. (2020). Microbial

- electro-fermentation for synthesis of chemicals and biofuels driven by bidirectional extra-cellular electron transfer. *Synthetic and Systems Biotechnology*. Volumen 5. Número 4. pp 304-313.
- [12] KORTH B, HARNISCH F. (2017). Modeling Microbial Electrosynthesis. Department of Environmental Microbiology, Helmholtz-Centre for Environmental. Leipzig, Germany.
- [13] SHIN-ICHI HIRANO, NORIO MATSUMOTO. (2018). Analysis of a bio-electrochemical reactor containing carbon fiber textiles for the anaerobic digestion of tomato plant residues. Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), Chiba, Japan. *Bioresource Technology*. Volumen 249. PP 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.206>.
- [14] VERA I. 2007. Química General. Unidad X: Electroquímica. Universidad Nacional del Nordeste. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura. 18 páginas.
- [15] *Bajracharya S., et al.* (2022). Advances in cathode designs and reactor configurations of microbial electrosynthesis systems to facilitate gas electro-fermentation. *Bioresource Technology*. Volumen 354.
- [16] SRIRAM S., WONG J., PRADHAN N. (2022). Recent advances in electro-fermentation technology: A novel approach towards balanced fermentation. *Bioresource Technology*. Volumen 360.
- [17] .J. EDENBERG, W.F. BOSRON. (2010). *Comprehensive Toxicology*. Second Edition. Elsevier Volume 4.06: Alcohol Dehydrogenases. PP 111-130. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046884-6.00406-1>
- [18] ZHENG T, OLSON DG, TIAN L, BOMBLE YJ, HIMMEL ME, LO J, HON S, SHAW AJ, VAN DIJKEN JP, LYND LR. (2015). Cofactor Specificity of the Bifunctional Alcohol and Aldehyde Dehydrogenase (AdhE) in Wild-Type and Mutant *Clostridium thermocellum* and *Thermoanaerobacterium saccharolyticum*. *J Bacteriol*. doi: 10.1128/JB.00232-15.
- [19] MARPANI F, SÁROSSY Z, PINELO M, MEYER AS. (2017). Kinetics based reaction optimization of enzyme catalyzed reduction of formaldehyde to methanol with synchronous cofactor regeneration. *Biotechnol Bioeng*. doi: 10.1002/bit.26405
- [20] S. NETO, J. FORTI, V. ZUCOLOTTI, P. CIANCAGLINI, A. DE ANDRADE. 2011. The kinetic behavior of dehydrogenase enzymes in solution and immobilized onto nanostructured carbon platforms. *Process Biochemistry*. Volume 46, Issue 12. PP 2347-2352.
- [21] LEWIS B., ONDER E., PRUDIL A. (2022). *Advanced Mathematics for Engineering Students*. Chapter 5 - Partial differential equations. PP 131-164.
- [22] SIMSCALE. 2023. What Are Boundary Conditions? [En línea] <https://www.simscale.com/docs/simwiki/numerics-background/what-are-boundary-conditions/> [Consulta: 30 de Agosto 2023]
- [23] EVANS, L. C. (2010). *Partial Differential Equations*. 2nd Edition, Department of Mathematics, University of California, Berkeley, American Mathematical Society. American Mathematical Society. Chapter 7: Linear Evolution Equations. PP 368-372
- [24] Farlow, S. J. (1993). *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. Dover Publications. Chapter 2: Diffusion-Type Problems.
- [25] TEC-SCIENCE. (2023). Derivation of the heat equation. [En línea] <https://www.tec-science.com/thermodynamics/heat/heat-equation-diffusion-equation/> [Consulta: 30 de

Agosto 2023]

- [26] Constantinides, A. y Navid Mostoufi, N. (1999). Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications, Prentice Hall PTR. Chapter 6: Numerical Solution of Partial Differential Equations. Section 4.1: Elliptic Partial Differential Equations. PP 375-382.
- [27] STONKO, D.P., KHUVIS, S., & GOBBERT, M.K. (2014). Numerical Methods to Solve 2-D and 3-D Elliptic Partial Differential Equations Using Matlab on the Cluster maya.
- [28] TECHOPEDIA. (2016). What Does Flux Mean? [En línea] <https://www.techopedia.com/definition/16544/flux> [Consulta: 30 de Agosto 2023]
- [29] ARFKEN, G. (1985). Mathematical Methods for Physicists. San Diego: Academic Press, Inc. Chapter 1: Vector Analysis. Section 10: Vector Integration. PP 54-60.
- [30] FANCHI J. (2010). Integrated Reservoir Asset Management. Gulf Professional Publishing. Chapter 13 - Reservoir Simulation. PP 223-241.
- [31] MAEX, R., *et al.* (2014). Nernst-Planck Equation. Encyclopedia of Computational Neuroscience. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7320-6_233-1
- [32] CRANK, J. (1975) The Mathematics of Diffusion. 2nd Edition, Oxford University Press. London. Chapter 1: The Diffusion Equation. PP 1-11.
- [33] CUSSLER, E. L. (2009). Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press. Chapter 1: Models for Diffusion. PP 1-10.
- [34] BIRD, R., STEWART, W. AND LIGHTFOOT, E. (2002) Transport Phenomena. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York. Chapter 17: Diffusivity and the Mechanisms of Mass Transport. PP 514-520.
- [35] GRIFFITHS, DAVID J. (2013). Introduction to electrodynamics. Prentice Hall. Boston, Pearson. Chapter 2: Electrostatics. Section 1.2: Coulomb's Law. PP 59-60.
- [36] GRIFFITHS, DAVID J. (2013). Introduction to electrodynamics. Prentice Hall. Boston, Pearson. Chapter 2: Electrostatics. Section 1.3: The Electric Field. PP 60-61.
- [37] CORDERO P. (2017). Electromagnetismo. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Física. Santiago, Chile. Capítulo 1: Electrostática y aislantes. Sección 4: Potencial Eléctrico.
- [38] MARSDEN, J. E., & TROMBA, A. J. (2012). Vector Calculus. W. H. Freeman. Chapter 8: The Integral Theorems of Vector Analysis. Section 3: Conservative Fields.
- [39] NEWMAN, J., & THOMAS-ALYEA, K. E. (2004). Electrochemical Systems. John Wiley & Sons. Chapter 11: Infinitely Dilute Solutions. Section 1: Transport Laws. PP 271-274.
- [40] NEWMAN, J., & THOMAS-ALYEA, K. E. (2004). Electrochemical Systems. John Wiley & Sons. Chapter 11: Infinitely Dilute Solutions. Section 7: Mobility and Diffusion Coefficients. PP 283-285.
- [41] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley. Chapter 4: Mass Transfer by Migration and Diffusion. Section 1: General Mass-Transfer Equations
- [42] GRIFFITHS, DAVID J. (2013). Introduction to electrodynamics. Prentice Hall. Boston, Pearson. Chapter 2: Electrostatics. Section 2.1: Field Lines, Flux and Gauss's Law. PP

- [43] GRIFFITHS, DAVID J. (2013). Introduction to electrodynamics. Prentice Hall. Boston, Pearson. Chapter 2: Electrostatics. Section 2.3: Applications of Gauss's Law. PP 70-76.
- [44] GWECHO, A. , SHU, W. , MBOYA, O. AND KHAN, S. (2022) Solutions of Poisson-Nernst Planck Equations with Ion Interaction. Applied Mathematics, 13, 263-281. <https://doi.org/10.4236/am.2022.133020>
- [45] ZHENG, Q. AND WEI, G.W. (2011) Poisson-Boltzmann-Nernst Planck Model. The Journal of Chemical Physics, 134, Article ID: 194101. <https://doi.org/10.1063/1.3581031>
- [46] EISENBERG, B. (1998) Ionic Channels in Biological Membranes-Electrostatic Analysis of Natural Nanotube. Contemporary Physics, 39, 447-466. <https://doi.org/10.1080/001075198181775>
- [47] BLANC A. (2019). Nernst-Planck equation for electrolytes in the context of copper electro-refinement. Pontificia Universidad Católica de Chile. Instituto de Física. 82p. <https://doi.org/10.7764/tesisUC/FIS/26360>
- [48] NEWMAN, J., & THOMAS-ALYEA, K. E. (2004). Electrochemical Systems. John Wiley & Sons. Chapter 7: Structure of The Electric Double Layer. Section 1: Qualitative Description of Double Layers. PP 172-177.
- [49] BIRD, R., STEWART, W. AND LIGHTFOOT, E. (2002) Transport Phenomena. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York. Chapter 2: Shell Momentum Balances and Velocity Distributions in Laminar Flow. PP 40-74.
- [50] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley. Chapter 1: Overview of Electrode Processes. Section 1.5: Current as an Expression of Reaction Rate. PP 6-8.
- [51] GNAIGER E. (2020) Mitochondrial pathways and respiratory control. An introduction to OXPHOS analysis. 5th ed. <https://doi.org/10.26124/bec:2020-0002>
- [52] GRIFFITHS, DAVID J. (2013). Introduction to electrodynamics. Prentice Hall. Boston, Pearson. Chapter 4: Electric Fields in Matter. Section 4.1: Susceptibility, Permittivity, Dielectric Constant. PP 179-186.
- [53] SCHÖFER S. (2013). Numerical Solution of the Poisson-Nernst-Planck Equation System. Tesis de Licenciatura en Física. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen, Alemania. 40p. Chapter 4: Microchannel model. Section 3: Boudary Conditions.
- [54] LEVEQUE, R. J. (2007). Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems. SIAM. Chapter 1: Finite Difference Approximations. PP 3-10.
- [55] MORTON, K. W., & MAYERS, D. F. (2005). Numerical Solution of Partial Differential Equations: An Introduction. Cambridge University Press. Chapter 2: Parabolic equations in one space variable. Section 4: An explicit scheme for the model problem. PP 10-12.
- [56] U.M. ASCHER, S.J. RUUTH, R.J. (1997). Implicit-Explicit Runge-Kutta Methods for Time-Dependent Partial Differential Equations. Appl Numer Math. Vol. 25(2-3).
- [57] THE VISUAL ROOM. (2023). Explicit and Implicit Finite Difference Formulas. [En línea] http://www.thevisualroom.com/explicit_implicit.html [Consulta: 01 de Septiembre 2023]
- [58] FARLOW, S. J. (1993). Partial Differential Equations for Scientists and Engineers. Dover

Publications. Chapter 1: Basic Concepts and Classification of PDEs.

- [59] SCHÖFER S. (2013). Numerical Solution of the Poisson-Nernst-Planck Equation System. Tesis de Licenciatura en Física. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen, Alemania. 40p. Chapter 8: Implementation in C++ in 1D. Section 2: Simulation parameters and derived quantities.
- [60] BEERS K. J. Numerical Methods for Chemical Engineering: Applications in MATLAB. (2006). Cambridge University Press. 1st Edition. Chapter 4: Initial Value Problems, Accuracy and stability of single-step methods.
- [61] CHAPRA, S. C., & CANALE, R. P. (2014). Numerical Methods for Engineers (7th edition). McGraw-Hill. Chapter 4: Truncation Errors and The Taylor Series.
- [62] D. YAN, M.C. PUGH, F.P. DAWSON. (2021). Adaptive time-stepping schemes for the solution of the Poisson-Nernst-Planck equations. Applied Numerical Mathematics. Volume 163. PP 254-269.
- [63] XAFENIAS N, MAPELLI V. (2014). Performance and bacterial enrichment of bio-electrochemical systems during methane and acetate production. Int J Hydrog Energy 39(36):21864–21875. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.038>
- [64] HONGKYUNG L, ET AL. Detrimental Effects of Chemical Crossover from the Lithium Anode to Cathode in Rechargeable Lithium Metal Batteries. ACS Energy Letters. 10p. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenerylett.8b01819>
- [65] XAFENIAS N, MAPELLI V (2014) Performance and bacterial enrichment of bio-electrochemical systems during methane and acetate production. Int J Hydrog Energy 39(36):21864–21875. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.038>
- [66] GUO Z, THANGAVEL S, WANG L ET AL (2017) Efficient methane production from beer wastewater in a membraneless microbial electrolysis cell with a stacked cathode: the effect of the cathode/anode ratio on bioenergy recovery. Energy Fuel 31(1):615–620. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02375>
- [67] GUO K, TANG X, DU Z, LI H (2010) Hydrogen production from acetate in a cathode-on-top single-chamber microbial electrolysis cell with a mipor cathode. Biochem Eng J 51(1):48–52. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.05.001>
- [68] LIU J, ZHANG F, HE W, YANG W, FENG Y, LOGAN BE (2014) A microbial fluidized electrode electrolysis Cell (MFEEC) for enhanced hydrogen production. J Power Sources 271:530–533. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.042>
- [69] GIDDINGS CGS, NEVIN KP, WOODWARD T, LOVLEY DR, BUTLER CS (2015) Simplifying microbial electrosynthesis reactor design. Front Microbiol 6:1–6. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00468>
- [70] XU H, WANG K, HOLMES DE (2014) Bioelectrochemical removal of carbon dioxide (CO₂): an innovative method for biogas upgrading. Bioresour Technol 173:392–398. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.127>
- [71] JOURDIN L, FREGUIA S, DONOSE BC ET AL (2014) A novel carbon nanotube modified scaffold as an efficient biocathode material for improved microbial electrosynthesis. J Mater Chem A 2(32):13093. <https://doi.org/10.1039/C4TA03101F>
- [72] RABAEY CLAUWAERT P, AELTERMAN P, VERSTRAETE WK (2005) Tubular microbial

fuel cell for efficient electricity generation. *Environ Sci Technol* 39(20):8077–8082

[73] DANZER J, KERZENMACHER S (2016) Filtration-active. *Fuel Cell*.

Anexo A

Configuraciones de Biorreactores

A.1. Tipos de Biorreactores

Las configuraciones de los diferentes reactores se da por experimentos hechos en laboratorio y escalas piloto. Los siguientes sistemas han sido probados por diferentes investigaciones, algunos más probados que otros debido a ciertos factores como el uso que se le da, la escala, el costo, la geometría, etc.

Estos se pueden dividir en dos grupos: Reactores que utilizan una cámara y los de dos cámaras, siendo dichas cámaras los electrolitos utilizados [3].

Antes de introducir los tipos de biorreactores, es necesario tener en cuenta las siguientes definiciones:

- Pérdidas Ohmicas: Resistencias relacionadas al circuito eléctrico, que pueden depender del material utilizado, la longitud de los electrodos, etc.
- Polarización por Concentración: Debido al fenómeno electroquímico descrito por la ecuación de Nernst, es posible que parte de la solución de los electrolitos generen reacciones indeseadas que pueden reducir la cinética involucrada.
- Sobrepotenciales eléctricos: Relacionados con la ecuación de Butler-Volmer, permite identificar la densidad de corriente utilizada en el proceso. Y por ende, también está muy asociado a la geometría del sistema, ya que se desea tener un área superficial muy alta en relación al volumen a tratar.

A.1.1. Reactores de una cámara

Los reactores de una cámara consideran la idea de tener el cátodo y el ánodo en un mismo medio, sin ser separados por una membrana. La ausencia de dicha membrana permite que se reduzca la resistencia en la difusión de protones dentro del sistema. Dicha resistencia es una de las razones principales por las cuales se desea investigar su reducción, por el hecho que se genera una polarización por concentración dentro del reactor, que resulta en la corrosión de los electrodos y pérdida de eficiencia. Además, los electrodos se encuentran a una cierta separación, para que no se genere un cortocircuito.

Como se verá en los ejemplos de reactores, actualmente la mayoría de estos genera H_2 , metano y ácido acético a partir de CO_2 . Mientras que el cátodo produce hidrógeno, la reacción anódica está destinada a producir CO_2 desde la descomposición de material orgánico.

Dentro de las ventajas que poseen los reactores de una cámara, está la necesidad de preparar una sola solución electrolítica, a diferencia de los de 2 sistemas que necesitan una para el catolito y otra para el anolito. Además, en términos de costos del escalamiento, estos se benefician en que no trabajan con una membrana de separación, la cual puede romperse y debe ser mantenida constantemente.

Sin embargo, la gran desventaja que poseen dichos reactores es la generación de productos indeseables. Como se ha trabajado en estos reactores mayoritariamente en la producción de hidrógeno a partir del cátodo, este se puede consumir en el ánodo para generar metano a partir de metanógenos (organismos que producen metano), y debido a que estos dos sistemas se encuentran en el mismo espacio, ocurre dicho fenómeno. Por lo que la solución para este problema que se ha dado, es la inhibición de los metanógenos. Además, otro problema que poseen los reactores de una cámara es que estos pueden ser inespecíficos en sus productos, es decir, en la generación de metano, además se puede producir acetato como producto, por lo que también se debe tener en consideración [63].

A.1.1.1. Reactores tipo Cubo de una cámara

El reactor tipo cubo fue uno de los primeros reactores de una cámara, el cual inició como una modificación de este reactor eliminando la membrana que se encuentra en la figura A.1. Debido a su geometría simple y su diseño libre de membrana, este diseño no previene el crossover químico y por ende, generar efectos negativos al equipo [64]. Sin embargo, esta simplicidad hace que sea sencillo de operar y de utilizar en pruebas de escalamiento.

El área superficial del electrodo puede fácilmente modificarse dentro de las dimensiones del reactor, ya sea incrementando el número de electrodos o utilizando estructuras tridimensionales. Sin embargo, estudios han mostrado una mejor eficiencia priorizando el incremento de la cantidad de electrodos en vez de aumentar el área superficial del electrodo [65].

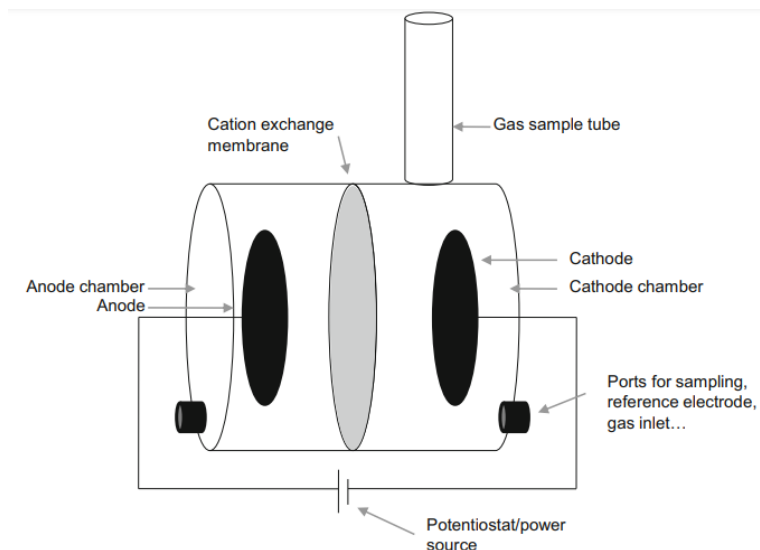


Figura A.1: Esquema del reactor tipo cubo. Este incluye una membrana, la cual al ser removida se obtiene el reactor de una sola cámara [3].

A.1.1.2. Reactores cilíndricos

Estos reactores son muy similares a los sistemas cilíndricos concéntricos (explicados más adelante). Dentro de las pruebas que se han realizado, se ha utilizado un cilindro hecho de acero que funciona como cátodo y un ánodo concéntrico puesto en el centro del cilindro. Esto puede generar una distribución de potencial homogéneo dentro del reactor. Sin embargo, la distancia entre el ánodo y el cátodo es mucho más larga que los demás reactores.

Una desventaja de este reactor es el material del cátodo, el cual es crucial para la formación de productos, no puede ser variado tan fácilmente para futuras investigaciones.

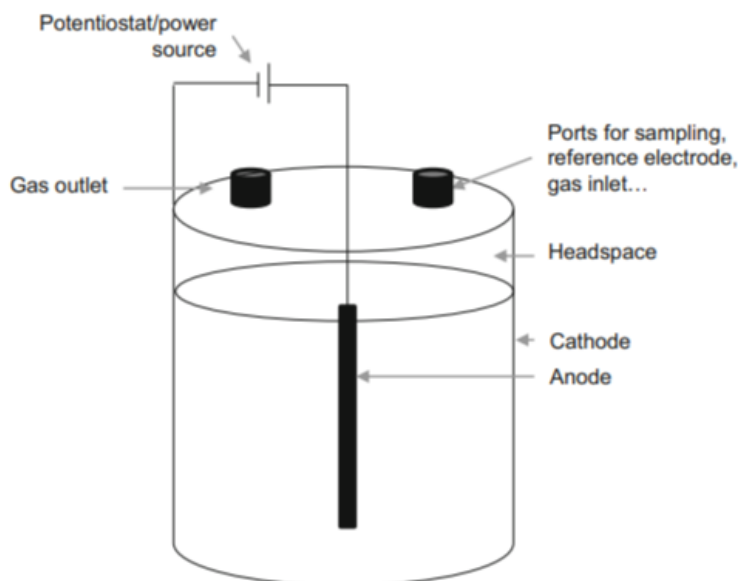


Figura A.2: Reactor cilíndrico de una cámara [3].

A.1.1.3. Reactores tipo botella

Los reactores tipo botella son el tipo de una cámara más utilizado para experimentos, pruebas e investigaciones. En este sistema, el cátodo y el ánodo son insertos dentro del reactor y se coloca un aislante entre medio para prevenir cortos circuitos. Además, debido al tamaño utilizado de estos reactores, es factible utilizar un mezclador magnético. Sin embargo, los electrodos no están del todo fijos, debido a la manipulación de estos y la dudosa firmeza en la que se tenga. Esto hace que los experimentos sean menos reproducibles y controlables debido a las perturbaciones. Sin embargo, debido a que la mayoría de sus componentes son encontrados en un laboratorio común, este puede ser armado con una alta rapidez y sin los altos costos.

La configuración de los electrodos también puede ser alterada levemente para que el cátodo quede encima del ánodo. Sin embargo, debido a que el espacio de estas botellas es limitado, no se puede experimentar con configuraciones tridimensionales en esta escala. De hecho, el área superficial relativa a otros reactores es muy baja en este sistema [66].

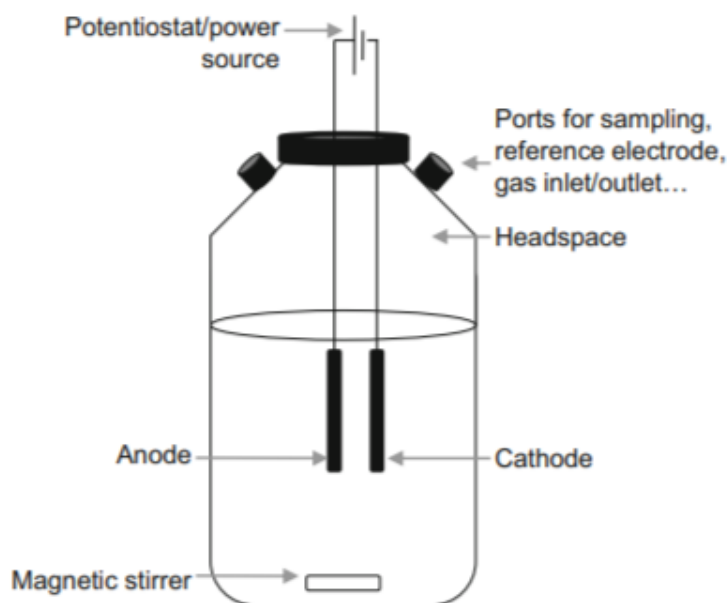


Figura A.3: Reactor de tipo botella de una sola cámara [3].

A.1.1.4. Reactores tipo Columna

Como se mencionó anteriormente, una de las grandes desventajas de los reactores de una columna es la reacción indeseada de hidrógeno a metano por parte del ánodo. Una respuesta a esta problemática es la creación de un reactor tipo columna, donde los electrodos son colocados de manera vertical, en vez de forma horizontal como se hace comúnmente. Se coloca el cátodo por encima del ánodo para prevenir la generación de metano, debido a que las burbujas de hidrógeno generadas en el cátodo suben hacia arriba del reactor, haciendo que sea muy difícil su interacción con el ánodo que se encuentra debajo.

Sin embargo, se genera una gran resistencia interna por la alta distancia que existe entre los electrodos. El ánodo puede ser diseñado como una cama fija que pueda proveer un mejor soporte para la unión microbial [67]. Incluso se han hecho lechos fluidizados el ánodo en la

producción de hidrógeno [68].

Otra razón para la utilización de este tipo de reactores es la mejora de producción de hidrógeno sin la necesidad de utilizar una membrana. Por esta misma razón, no está hecho para producir gases en el ánodo (oxígeno o CO_2), que pueden disminuir la pureza debido a que estos pueden inhibir las bacterias. Para evitar esta situación, se puede invertir los electrodos y colocar el ánodo por encima del cátodo. Este acercamiento puede resultar interesante para organismos que utilizan MES y son anaeróbicos cuyo metabolismo es inhibido por la presencia de oxígeno [69].

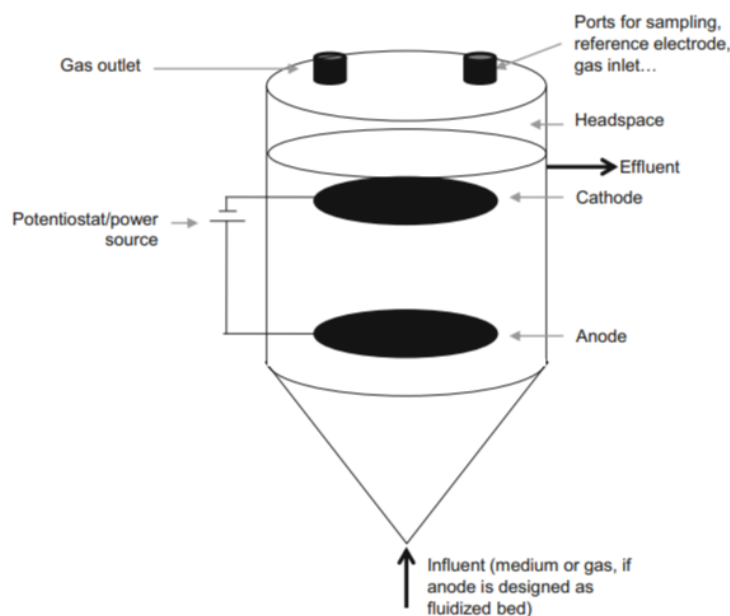


Figura A.4: Reactor tipo columna donde el cátodo se encuentra encima del ánodo [3].

A.1.1.5. Reactor con Discos Rotatorios

Esta configuración utiliza discos rotatorios como electrodos en medio del reactor. Ambos electrodos son sumergidos solo medio-discos de forma intermitente en la solución líquida y luego son expuestos a una fase gaseosa. Cada medio-disco va alternando entre cátodo y ánodo, donde el cátodo es el medio-disco que se encuentra expuesta a la fase gaseosa y el ánodo es el que se encuentra expuesto a la fase líquida. En cada momento existe una parte del electrodo que se encuentra en fase gaseosa pero se encuentra sumergida en la fase líquida, esto genera una conexión iónica dentro de los electrodos. Este reactor da a la generación de un biofilm uniforme alrededor del disco. Otra ventaja importante de esta configuración, es que no ocurre un gradiente de pH entre el cátodo y el ánodo.

Para este reactor, su principal producto es metano, el cual es liberado en la fase gaseosa del sistema.

Aunque la cantidad de discos puede ser incrementado para una mayor área superficial, el escalamiento es limitado debido a que se necesita una gran cantidad de energía para mover los discos en un medio muy viscoso.

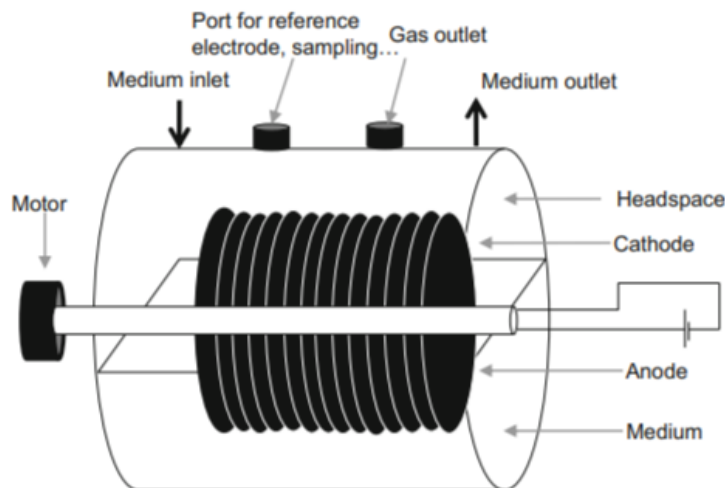


Figura A.5: Reactor de discos rotatorios [3].

A.1.2. Reactores de dos cámaras

Los reactores de dos cámaras poseen una resistencia iónica generada por la membrana. Independiente de esta desventaja, este tipo de configuraciones resultan mejores en términos de eficiencia coulombica. Esto se debe a que previene intercambios entre los electrodos a través de la difusión de químicos oxidados o reducidos, que pueden generar corto circuitos. Además previene la difusión del producto entre cámaras, por lo que no se genera una inhibición de los cultivos celulares por la presencia de compuestos inhibidores en el medio. Obviamente, la membrana debe ser seleccionada correspondientes a las necesidades del reactor, los sustratos y los productos que se desean obtener.

A.1.2.1. Reactores H-Cell

Los reactores H-Cell es una de las configuraciones más comunes y utilizadas en experimentos de electrofermentación. Consisten en 2 cámaras, que usualmente son dos botellas de vidrio separadas por una membrana. Debido a que este fue uno de las primeras configuraciones que se utilizaron para estudiar MES, se han generado diversas investigaciones que han dado a la producción de diferentes compuestos además de hidrógeno y metano. Mayoritariamente se han hecho pruebas para la producción de ácido acético, pero también se han reportado para butirato y metano.

H-cells poseen varias ventajas, son bien distribuidos, de fácil instalación, la posibilidad de agregarle entradas de gas y agitadores magnéticos y un uso sencillo de diferentes materiales para los electrodos. La configuración más común es utilizar botellas de 200 mL separadas por una membrana de intercambio catódico y electrodos hechos de grafito. Estos reactores son los mejores para realizar investigaciones preliminares y comparaciones de rendimiento de membranas y materiales de electrodos.

Dentro de sus desventajas, se tiene que poseen una limitada geometría en cuanto a la agitación y la entrada de gases. También se tiene una alta resistencia interna debido a la dis-

tancia entre los electrodos. Y la más importante de todas, no posee un factor de escalamiento.

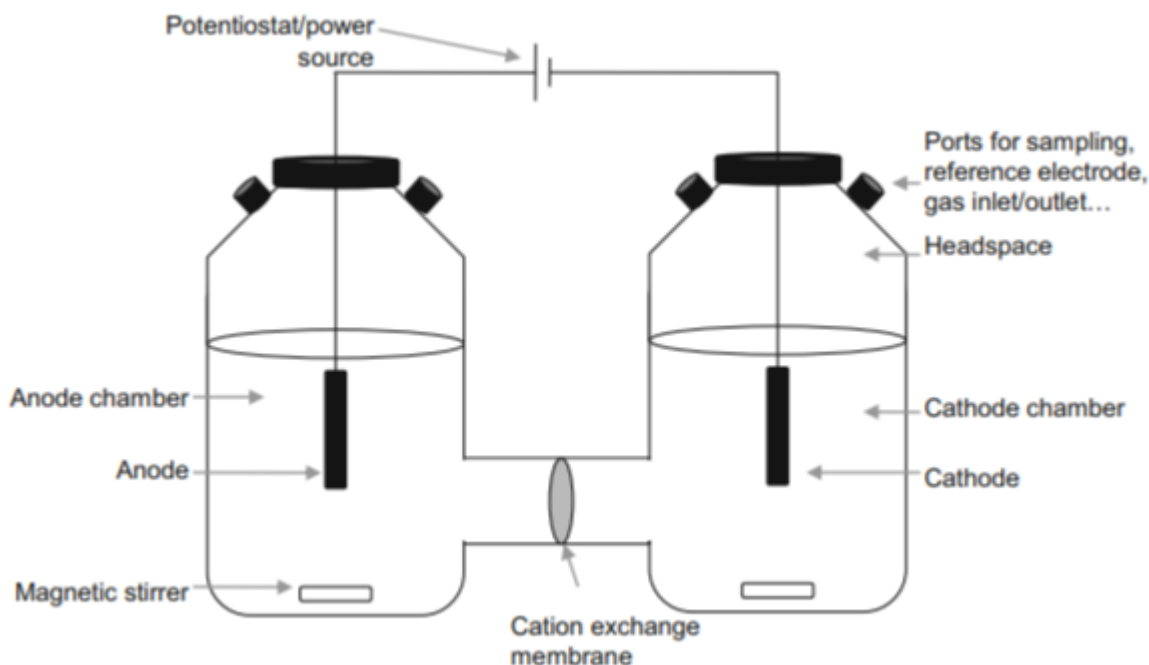


Figura A.6: Reactor tipo H-Cell [3].

A.1.2.2. Reactores tubulares cocéntricos

Este tipo de reactor es similar a los tipo botella de una cámara. La diferencia recae en que el ánodo se envuelve en una pared cocéntrica, donde al final de este medio se encuentra la membrana que la separa de todo el sistema catódico, que sería el volumen restante de la botella.

Se han realizado investigaciones en la producción de metano comparando su rendimiento con el realizado en un H-Cell. Los resultados han sido más favorecidos al MEC que utiliza tubular cocéntrico [70]. Pero se debe mencionar que las comparaciones hechas pueden no tener significancia por el hecho de que se tienen diferentes parámetros como sustratos, áreas de membrana y el tipo de proceso. También se han utilizado como reactor fed-batch en una prueba de MES para la producción de acetato [71].

Una ventaja en comparación al H-Cell es que es mucho más sencillo de montar y consume menos espacio. Además, el área de la membrana es mucho más manipulable debido a la elección del cilindro de vidrio que envuelve el ánodo. Además, los electrodos pueden estar más cerca, disminuyendo la resistencia interna del sistema. Esta flexibilidad hace que sea más escalable que el H-Cell.

Sin embargo, sus desventajas recaen la generación de zonas de baja velocidad (volumen muerto) y concentración de gradientes. Esto se debe a la mezcla generada dentro del sistema anódico es difícil de mover porque el vidrio altera levemente el movimiento del fluido. Esto hace que la difusividad del sustrato se vuelva un parámetro relevante en esta configuración.

Para solucionar este problema se ha propuesto generar un loop externo [72].

Se han realizado pruebas en operación continua de este reactor [73].

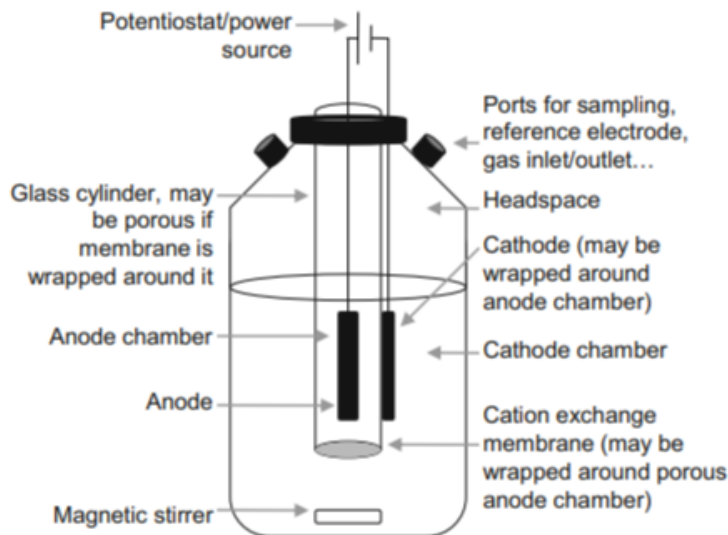


Figura A.7: Reactor cocéntrico tubular, donde el sistema anódico se encuentra atrapado dentro de un cilindro de vidrio y separado por la membrana por debajo tapando dicho cilindro [3].

A.1.2.3. Reactor de placas

Los reactores de placas con flujo tipo serpentín han sido diseñados para la producción de hidrógeno y metano. Los electrodos son colocados muy cerca uno del otro por un ensamble de membrana, haciendo que decrezcan las pérdidas óhmicas dentro del electrolito. Además, debido a su ensamblaje parejo, se tiene una distribución de potencial bastante homogénea. Este tipo de reactores solo ha sido aplicado a MFC, pero se espera que en el futuro también sea utilizado en MES, debido a las desventajas que se producen en MFC.

Se puede realizar una recirculación de los flujos fuera del biorreactor, lo cual permite aparecer un gradiente de concentración entre el inlet y outlet del sistema. En cualquier caso, el tiempo de contacto entre el electrolito y los electrodos es mejor debido al flujo serpentín y cómo se encuentran ubicados los electrolitos, lo que podría resultar a mejores rendimientos de cultivo. Además, debido a la alta área superficial de los electrodos, también es un factor que mejora el rendimiento de cultivo.

La desventaja de este tipo de reactor es que su geometría es más complicada que los otros reactores anteriormente vistos. Esto hace que sea más difícil de ser utilizado en pruebas y experimentos preliminares a diferencia de los reactores H-Cell o los tubulares cocéntricos. Sin embargo, debido a esta complejidad, permite trabajos e investigaciones más profundas

El escalamiento de este tipo de reacciones no es muy práctico, debido a que consume una gran cantidad de energía por su recirculación permanente y la aplicación de estructuras tridimensionales es muy limitada.

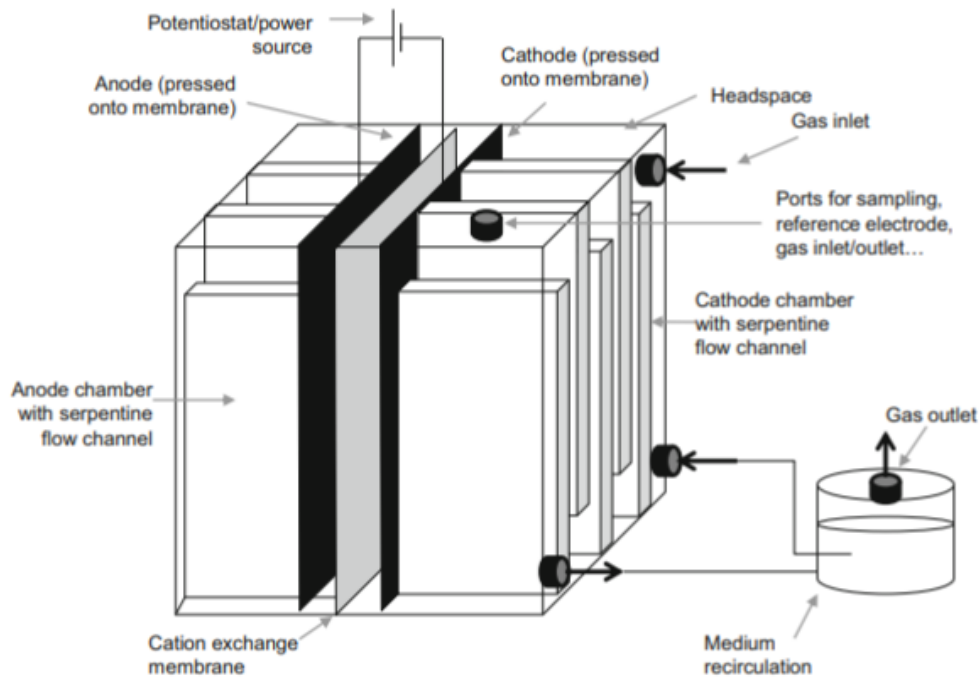


Figura A.8: Reactor de placas [3].

A.1.2.4. Reactor de tanque agitado

El reactor de tanque agitado es la configuración estándar para todo tipo de biorreactor, por lo que su geometría es bastante estudiada. De esta manera, es muy deseable crear tanques agitados que utilicen fermentación y sean unidos con electrodos para generar la electrosíntesis para un futuro escalamiento industrial.

Sin embargo, aunque esta geometría es muy conocida, la tarea de crear un reactor con este proceso es difícil del punto de vista ingenieril. Esto se debe a que la mayoría de los biorreactores están hechos de acero inoxidable, los cuales pueden afectar al proceso electroquímico y a sus mediciones eléctricas. Se deben realizar modificaciones para generar los dos sistemas, y uno de las formas que se ha hecho es similar a los reactores de tubo cocéntrico, es decir, dejar un cilindro apartado dentro del reactor y tapado con la membrana. Pero este es más dificultoso debido a que el tanque agitado incluye más componentes que se deben tener a considerar, tales como baffles, el agitador y entradas gaseosas. Además, se deben incluir el equipamiento de control, que mide el estado del sistema, como el pH, temperatura, electrodo de referencia, etc.

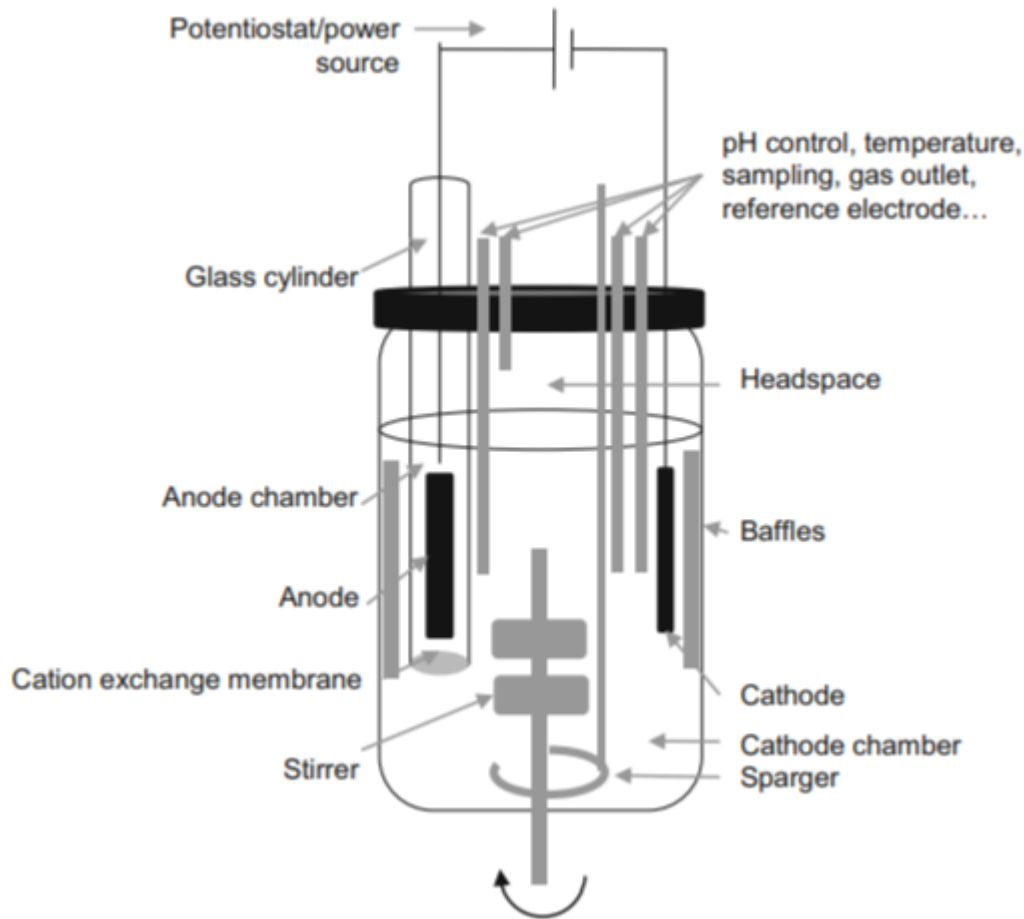


Figura A.9: Reactor de tanque agitado con un agitador y baffles integrados, además del sistema de electrodos [3].

A.2. Comparación de reactores

Para la comparación de reactores se deben analizar diversos factores, que van más allá de la simple geometría o si trabaja con una o dos cámaras. Estos factores son:

- Distancia entre el cátodo y el ánodo: Esta distancia es relativa al tamaño del reactor. Se desea que la distancia sea la menor posible para que genere la menor resistencia interna posible, pero no tan cerca para generar un cortocircuito.
- Mezclado del electrolito: Se desea una mezcla lo más homogénea posible para que el cultivo pueda aprovechar el proceso de forma más eficiente. El mezclado se puede dar gracias a un agitador, ya sea magnético o motorizado.
- Área específica (A_{spec}): Es el área de contacto que poseen los electrodos con el medio.
- Recolección de corriente: Para reactores pequeños, la recolección de corriente no es relevante en cuanto a pérdidas ohmicas, pero debe tenerse en cuenta en el escalamiento
- Crossover químico: Las sustancias de los electrolitos se pueden mezclar, dando a una polarización por concentración.

- Manejo de sólidos: De vez en cuando, en los reactores puede existir precipitación de algún compuesto, por lo que también se debe considerar.
- Escalamiento: Qué tan sencillo o qué tan factible es poder llevar a una escala mayor, en lo preferible, a escala industrial
- Costo: Qué tan rentable es el reactor considerando su uso. Ya sea para pruebas de laboratorio o para la generación de productos.
- Complejidad de la geometría: Debido a este parámetro, el modelamiento matemático del equipo debe ser analizado por diferentes perspectivas

Considerando estos factores, la tabla A.1 y A.2 muestra la comparación resumida de las distintas configuraciones.

Tabla A.1: Tabla de comparación de electrobiorreactores en cuanto al rendimiento del proceso [3].

Tipo de reactor	Rendimiento					
	Distancia de los electrodos	Mezclado del electrolito	A_{spec}	Recolección de corriente	Crossover químico	Manejo de sólidos
Tipo Cubo	-	-	+/-	+/-	-	+/-
Columna (Cátodo por encima)	-	+/-	-	-	-	-
Discos rotatorios	-	+	+	+/-	-	+/-
H-Cells	-	+/-	-	+/-	++	+/-
Tubular cocéntrico	+	+/-	-	+	+/-	+/-
Flujo serpentín (Placas)	++	+	++	+	+	+/-
Tanque agitado	-	++	-	+/-	++	+/-

Tabla A.2: Tabla de comparación de electrobiorreactores en cuanto la simplicidad del diseño [3]

Tipo de reactor	Simplicidad del diseño		
	Escalabilidad	Costo	Complejidad geométrica
Tipo Cubo	-	++	+/-
Columna (Cátodo por encima)	+/-	+	+
Discos rotatorios	+	+/-	+/-
H-Cells	-	+	+
Tubular cocéntrico	+/-	+	+
Flujo serpentín (Placas)	+	-	-
Tanque agitado	+/-	-	+/-

Se puede ver que los mejores reactores en cuanto a rendimiento promedio son el de flujo serpentín y el tanque agitado, y esto se debe a que cubren la mayoría de las necesidades para que exista la menor resistencia posible en el sistema, por ende, mejores rendimientos de cultivo. Sin embargo, estos presentan los peores números en cuanto a la geometría, debido a que son más complejos que los demás reactores, su escalabilidad y costos se vuelven mayores. Esto hace que el uso de este tipo de reactores sea para investigaciones más profundas y uso de escalas piloto, más que la prueba de materiales o suministros. Por el otro lado, los reactores más sencillos en cuanto a geometría o costos son los que ofrecen peor rendimiento, teniendo mayores resistencias por la distancia de electrodos, menores áreas y tendencias a generar crossovers químicos. Por lo que existe un trade-off entre rendimiento y complejidad del sistema, donde se deberá tomar la decisión en base del uso que se le dará al reactor.

Anexo B

Ecuaciones

B.1. Condición Inicial $\phi(x, t = 0)$

La condición inicial parte del principio de que no existe densidad eléctrica en el medio, por lo que la ecuación de Poisson se resuelve como una ecuación de Laplace, la cual para una dimensión se convierte en una ecuación diferencial ordinaria.

$$\frac{\partial^2 \phi(x, t = 0)}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Esta ecuación se puede resolver realizando una doble integral generando constantes incógnitas que serán resueltas utilizando la condición de borde.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi(x, t = 0)}{\partial x^2} &= 0 & / \cdot \int dx \\ \frac{\partial \phi(x, t = 0)}{\partial x} &= A & / \cdot \int dx \end{aligned}$$

$$\phi(x, t = 0) = A \cdot x + B \quad (\text{B.2})$$

A partir de la Ecuación B.2, se utilizan las condiciones de borde $\phi(x = 0, t = 0)$ y $\phi(x = \delta, t = 0)$ para obtener las constantes A y B .

$$\phi(x = 0, t = 0) = V_0 = A \cdot 0 + B \quad (\text{B.3})$$

$$B = V_0 \quad (\text{B.4})$$

$$\phi(x = \delta, t = 0) = 0 = A \cdot \delta + B \quad (\text{B.5})$$

$$A = \frac{-V_0}{\delta} \quad (\text{B.6})$$

Por lo tanto la ecuación queda:

$$\phi(x, t = 0) = -\frac{V_0}{\delta} \cdot x + V_0 = V_0 \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (\text{B.7})$$

B.2. Sistema de ecuaciones con Grupos Adimensionales

Al utilizar las variables adimensionales descritas en la Ecuación 3.2, se obtiene el sistema de ecuaciones adimensional. Para obtenerlo, es necesario reemplazar las variables dimensionales con las adimensionales. Esto se parte de la Ecuación B.8, que despeja las variables con dimensión para ser reemplazadas directamente al sistema de ecuaciones.

$$x = \chi \cdot \delta \quad t = \frac{\hat{t} \cdot \delta^2}{D_+} \quad C_{+/-}(x, t) = \hat{C}_{+/-}(\chi, \hat{t}) \cdot C_b \quad \phi(x, t) = \Phi(\chi, \hat{t}) \cdot V_0 \quad (\text{B.8})$$

B.2.1. Ecuaciones Principales

Las ecuaciones 2.42, 2.43 y 2.44 se reemplazan por las variables indicadas en la Ecuación B.8.

$$\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} \cdot \frac{C_b \cdot D_+}{\delta^2} = D_+ \cdot \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \cdot \frac{C_b}{\delta^2} + \frac{\partial}{\partial \chi} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \left(\hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot C_b \cdot \left(\frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{V_0}{\delta} \right) \right) \right) \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} \cdot \frac{C_b \cdot D_+}{\delta^2} = D_- \cdot \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \cdot \frac{C_b}{\delta^2} - \frac{\partial}{\partial \chi} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \left(\hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot C_b \cdot \left(\frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{V_0}{\delta} \right) \right) \right) \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \cdot \frac{V_0}{\delta^2} = \frac{zF}{\epsilon} (\hat{C}_-(\chi, \hat{t}) - \hat{C}_+(\chi, \hat{t})) \cdot C_b \quad (\text{B.11})$$

Se realiza una simplificación de las constantes que están ambos lados de la ecuación como ocurre en B.9 y B.10

$$\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} \cdot \frac{\cancel{C_b} \cdot \cancel{D_+}}{\cancel{\delta^2}} = \cancel{D_+} \cdot \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \cdot \frac{\cancel{C_b}}{\cancel{\delta^2}} + \frac{\partial}{\partial \chi} \cdot \frac{1}{\cancel{\delta}} \cdot \left(\hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \cancel{C_b} \cdot \left(\frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{V_0}{\cancel{\delta}} \right) \right) \right)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} \cdot \frac{\cancel{C_b} \cdot \cancel{D_+}}{\cancel{\delta^2}} = \cancel{D_-} \cdot \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \cdot \frac{\cancel{C_b}}{\cancel{\delta^2}} - \frac{\partial}{\partial \chi} \cdot \frac{1}{\cancel{\delta}} \cdot \left(\hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot \cancel{C_b} \cdot \left(\frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{V_0}{\cancel{\delta}} \right) \right) \right)$$

De esta forma, las ecuaciones adimensionadas quedan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} = \frac{\partial^2 \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} + \frac{zF}{RT} \cdot V_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \right) \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} = \frac{D_-}{D_+} \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} - \frac{zF}{RT} \cdot V_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \right) \right) \quad (\text{B.13})$$

Se usa la regla de multiplicación de derivadas expresada en B.14 para expandir las ecua-

ciones B.12 y B.13.

$$\frac{d(f(x) \cdot g(x))}{dx} = \frac{df(x)}{dx} \cdot g(x) + f(x) \cdot \frac{dg(x)}{dx} \quad (\text{B.14})$$

Por lo tanto, las ecuaciones sin dimensiones son las siguientes:

$$\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} = \frac{\partial^2 \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} + \frac{zF}{RT} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \right) \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \hat{t}} = \frac{D_-}{D_+} \left(\frac{\partial^2 \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} - \frac{zF}{RT} V_0 \left(\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} \right) \right) \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi^2} = \left(\frac{\delta^2 \cdot C_b}{V_0} \right) \cdot \frac{zF}{\epsilon} \cdot (\hat{C}_-(\chi, \hat{t}) - \hat{C}_+(\chi, \hat{t})) \quad (\text{B.17})$$

B.2.2. Condiciones de Borde

Las condiciones de borde a reemplazar son las Ecuaciones 2.45, 2.46, 2.47, 2.48, 2.49 y 2.50.

Para empezar, La Ecuación 2.50 determina que el valor es 0, por lo que no es necesario realizar alguna operación más que cambiar la variable.

$$\phi(x = \delta, t) = 0 \Rightarrow \Phi(\chi = 1, \hat{t}) = 0 \quad (\text{B.18})$$

Luego, las Ecuaciones 2.48, 2.49 y 2.45 requieren de un reemplazo directo del grupo adimensional expresado en la Ecuación 3.2. Para agrupar estas las Ecuaciones 2.48 y 2.49, se utiliza la variable $C_{+/-}$ con su grupo adimensional $\hat{C}_{+/-}$, que representa la concentración de C_+ y C_- cuando estos son equivalentes en algún espacio y/o tiempo.

$$\hat{C}_{+/-}(\chi = 1, \hat{t}) = \frac{C_{+/-}(x = \delta, t)}{C_b} = \frac{C_b}{C_b} = 1 \quad (\text{B.19})$$

$$\Phi(\chi = 0, \hat{t}) = \frac{\phi(x = 0, t)}{V_0} = \frac{V_0}{V_0} = 1 \quad (\text{B.20})$$

Las Ecuaciones 2.46 y 2.47, que están relacionadas al flux se realiza un proceso similar a la de las Ecuaciones B.9 y B.10, donde se utilizan las variables de la Ecuación B.8.

$$-D_+ \cdot \left(\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{C_b}{\delta} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot C_b \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{V_0}{\delta} \right) \Big|_{\chi=0} = -\frac{V_{max,s} \cdot \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot C_b}{K_m + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot C_b} \quad (\text{B.21})$$

$$-D_- \cdot \left(\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{C_b}{\delta} - \hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot C_b \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot \frac{V_0}{\delta} \right) \Big|_{\chi=0} = 0 \quad (\text{B.22})$$

Para la Ecuación B.21, se pueden pasar las constantes C_b y δ hacia el lado derecho de la igualdad, además de realizar un ajuste del C_b encontrado en la cinética de Michaelis-Menten.

$$\begin{aligned}
& -D_+ \cdot \frac{C_b}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot V_0 \right) \Big|_{\chi=0} \\
& \qquad \qquad \qquad = -V_{max,s} \cdot \frac{\hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot C_b}{K_m + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot C_b} \cdot \frac{1/C_b}{1/C_b} \quad / \cdot \frac{\delta}{D_+ \cdot C_b} \quad (\text{B.23})
\end{aligned}$$

Se simplifican las constantes, dando paso a la Ecuación B.24, la cual también se encuentra referenciada en el cuerpo del informe como la Ecuación 3.13.

$$- \left(\frac{\partial \hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot V_0 \right) \Big|_{\chi=0} = -\frac{\delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_+(\chi, \hat{t})}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_+(\chi, \hat{t})} \quad (\text{B.24})$$

Para la Ecuación B.22, se realiza el mismo procedimiento que en la Ecuación B.23, sin embargo, esto hace que las constantes desaparezcan al ser multiplicadas por 0.

$$\begin{aligned}
& -D_- \cdot \frac{C_b}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} - \hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot V_0 \right) \Big|_{\chi=0} = 0 \quad / \cdot \frac{-\delta}{D_- \cdot C_b} \\
& \qquad \qquad \qquad \left(\frac{\partial \hat{C}_-(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} - \hat{C}_-(\chi, \hat{t}) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi(\chi, \hat{t})}{\partial \chi} \cdot V_0 \right) \Big|_{\chi=0} = 0 \quad (\text{B.25})
\end{aligned}$$

La Ecuación B.25 se presenta en el cuerpo del informe como 3.14.

B.2.3. Condiciones Iniciales

Esta sección presenta el reemplazo a variables adimensionales de las condiciones iniciales presentadas en las Ecuaciones 2.54, 2.55 y 2.57.

Para las Ecuaciones 2.54 y 2.55 se vuelve a utilizar la notación $C_{+/-}$, ya que poseen la misma expresión como condición inicial. Como solo es una constante, se reemplaza por el grupo adimensional directamente.

$$\hat{C}_{+/-}(\chi, \hat{t} = 0) = \frac{C_{+/-}(x, t = 0)}{C_b} = \frac{C_s}{C_b} \quad (\text{B.26})$$

La condición inicial $\phi(x, t = 0)$ contiene la variable x dentro de su expresión. Este valor se reemplaza por χ , usando la expresión mostrada en la Ecuación B.8.

$$\Phi(\chi, \hat{t} = 0) = \frac{\phi(x, t = 0)}{V_0} = \frac{1}{Y_0} \cdot Y_0 \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) = 1 - \frac{\chi \cdot \delta}{\delta} = 1 - \chi \quad (\text{B.27})$$

Las Ecuaciones B.26 y B.27 se encuentran en el cuerpo principal como las Ecuaciones 3.15 y 3.16 respectivamente.

Anexo C

Discretización de Ecuaciones

C.1. Ecuaciones de Continuidad

Esta sección muestra la discretización de las ecuaciones de continuidad presentadas en 3.7 y 3.8.

Utilizando el método de diferencias finitas, las derivadas parciales de primer orden usaron la forma de paso posterior presentada en la Ecuación 2.61. Las derivadas de segundo orden usarán la expresión mostrada en la Ecuación 2.64.

$$\begin{aligned} \frac{\hat{C}_{+,j}^{m+1} - \hat{C}_{+,j}^n}{\Delta \hat{t}} &= \frac{\hat{C}_{+,j+1}^n - 2 \cdot \hat{C}_{+,j}^n + \hat{C}_{+,j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \\ &+ \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^n - \hat{C}_{+,j}^n}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{+,j}^n \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{C}_{-,j}^{m+1} - \hat{C}_{-,j}^n}{\Delta \hat{t}} &= \frac{D_-}{D_+} \cdot \left(\frac{\hat{C}_{-,j+1}^n - 2 \cdot \hat{C}_{-,j}^n + \hat{C}_{-,j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right. \\ &\left. - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{-,j+1}^n - \hat{C}_{-,j}^n}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{-,j}^n \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

El objetivo de estas ecuaciones es obtener el paso temporal siguiente para las concentraciones, por lo que se debe despejar $\hat{C}_{+,j}^{m+1}$ y $\hat{C}_{-,j}^{m+1}$. Esto se realiza multiplicando por $\Delta \hat{t}$ por ambos lados de la igualdad, y luego sumar $\hat{C}_{+/-j}^m$, dependiendo de la ecuación. Como ejemplo se mostrará solo la resolución de \hat{C}_+ , ya que es análogo para \hat{C}_- .

$$\begin{aligned}
\frac{\hat{C}_{+,j}^{m+1} - \hat{C}_{+,j}^m}{\Delta \hat{t}} &= \frac{\hat{C}_{+,j+1}^m - 2 \cdot \hat{C}_{+,j}^m + \hat{C}_{+,j-1}^m}{(\Delta \chi)^2} \\
&+ \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^m - \hat{C}_{+,j}^m}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{+,j}^m \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \quad / \cdot \Delta \hat{t} \\
\hat{C}_{+,j}^{m+1} - \hat{C}_{+,j}^m &= \Delta t \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^m - 2 \cdot \hat{C}_{+,j}^m + \hat{C}_{+,j-1}^m}{(\Delta \chi)^2} \right. \\
&+ \left. \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^m - \hat{C}_{+,j}^m}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{+,j}^m \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \right) \quad / + \hat{C}_{+,j}^m \\
\hat{C}_{+,j}^{m+1} &= \hat{C}_{+,j}^m + \Delta t \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^m - 2 \cdot \hat{C}_{+,j}^m + \hat{C}_{+,j-1}^m}{(\Delta \chi)^2} \right. \\
&+ \left. \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{+,j+1}^m - \hat{C}_{+,j}^m}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{+,j}^m \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \right) \quad / + \hat{C}_{+,j}^m \\
\end{aligned} \tag{C.3}$$

La Ecuación C.3 es análoga para \hat{C}_- .

$$\begin{aligned}
\hat{C}_{-,j}^{m+1} &= \hat{C}_{-,j}^m + \Delta \hat{t} \cdot \frac{D_-}{D_+} \cdot \left(\frac{\hat{C}_{-,j+1}^m - 2 \cdot \hat{C}_{-,j}^m + \hat{C}_{-,j-1}^m}{(\Delta \chi)^2} \right. \\
&- \left. \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{\hat{C}_{-,j+1}^m - \hat{C}_{-,j}^m}{\Delta \chi} \cdot \frac{\Phi_{j-1}^n - \Phi_j^n}{\Delta \chi} + \hat{C}_{-,j}^m \cdot \frac{\Phi_{j+1}^n - 2 \cdot \Phi_j^n + \Phi_{j-1}^n}{(\Delta \chi)^2} \right) \right) \quad (C.4)
\end{aligned}$$

Las Ecuaciones C.3 y C.4 corresponden a las Ecuaciones 3.17 y 3.18 en el cuerpo del informe, respectivamente.

C.2. Reducción del Sistema Lineal en la Ecuación de Poisson

Tal como se muestra en la sección 3.3.2, el sistema de ecuaciones que se intenta resolver es $A \cdot \vec{\Phi}_n = \vec{b}_n$, en el que los valores del sistema lineal son los siguientes:

$$\vec{\Phi}_n = \begin{pmatrix} \Phi_1^n \\ \Phi_2^n \\ \vdots \\ \Phi_{J-1}^n \\ \Phi_J^n \end{pmatrix} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (\text{C.5})$$

$$A = \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

$$\vec{b}_n = \begin{pmatrix} f(\Phi_1^n) \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (C_{+,2}^n - C_{-,2}^n) \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (C_{+,3}^n - C_{-,3}^n) \\ \vdots \\ \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (C_{+,J-1}^n - C_{-,J-1}^n) \\ f(\Phi_J^n) \end{pmatrix} \quad \forall n \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (\text{C.7})$$

El objetivo de esta sección es reducir el sistema lineal eliminando la primera y última fila del sistema de ecuaciones para reducir trabajo computacional. Estas ecuaciones representan las condiciones de borde y se traducen a:

$$\frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \Phi_1^n = f(\Phi_1^n) \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{1}{(\Delta\chi)^2} \cdot \Phi_J^n = f(\Phi_J^n) \quad (\text{C.9})$$

La segunda ecuación del sistema de ecuaciones corresponde a:

$$\frac{-\Phi_3^n + 2 \cdot \Phi_2^n - \Phi_1^n}{(\Delta\chi)^2} = \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,2}^n - \hat{C}_{-,2}^n) \quad (\text{C.10})$$

La ecuación C.10 posee una variable conocida, la cual es $\Phi_1^n = 1$ por la condición de borde expresada en la Ecuación 3.12. Quedando:

$$\begin{aligned} \frac{-\Phi_3^n + 2 \cdot \Phi_2^n}{(\Delta\chi)^2} - \frac{1}{(\Delta\chi)^2} &= \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,2}^n - \hat{C}_{-,2}^n) \\ \frac{-\Phi_3^n + 2 \cdot \Phi_2^n}{(\Delta\chi)^2} &= \frac{\delta^2 \cdot C_b \cdot z \cdot F}{V_0 \cdot \epsilon} \cdot (\hat{C}_{+,2}^n - \hat{C}_{-,2}^n) + \frac{1}{(\Delta\chi)^2} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

La Ecuación C.11 es idéntica a la Ecuación 3.30. Como se puede ver la Ecuación C.11 contiene los valores Φ_2^n y Φ_3^n , los cuales se encuentran presentes en la segunda ecuación del

sistema $A \cdot \Phi_n = b_n$. Sin embargo, como ahora incluye la condición de borde, este pasa a ser la fila 1 en el sistema $\hat{A} \cdot \vec{\hat{\Phi}}_n = \vec{\hat{b}}_n$, definido en las Ecuaciones 3.31, 3.32 y 3.33.

Para la condición de borde relacionada a Φ_J , ya se mencionó que el valor es 0, por lo que no es necesario incorporar términos extra a la última ecuación. Sin embargo, sí se debe recortar la última ecuación, convirtiendo la penúltima que depende de Φ_{J-1} y Φ_{J-2} en la última ecuación del sistema $\hat{A} \cdot \vec{\hat{\Phi}}_n = \vec{\hat{b}}_n$.

C.3. Condiciones de borde de flux

Las condiciones de borde de flux se encuentran discretizadas en las Ecuaciones 3.34 y 3.35. Sin embargo, para poder ser utilizadas en la resolución se debe decretar qué valor es la incógnita en dichas ecuaciones. En este caso, las variables $\hat{C}_{+,1}^n$ y $\hat{C}_{-,1}^n$, que representan las concentraciones en el borde $\chi = 0$, son las incógnitas de las Ecuaciones 3.34 y 3.35 respectivamente.

Partiendo por las ecuaciones anteriormente mencionadas, se despeja $\hat{C}_{+,1}^m$ y $\hat{C}_{-,1}^m$. Empezando por la Ecuación C.12:

$$-D_+ \left(\frac{\hat{C}_{+,2}^m - \hat{C}_{+,1}^m}{\Delta\chi} + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{+,1}^m \cdot \frac{\Phi_2^n - \Phi_1^n}{\Delta\chi} \right) = -\frac{\delta \cdot V_{max,s}}{C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,2}^m}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^m} \quad / \cdot \frac{1}{D_+} \quad (C.12)$$

$$\frac{\hat{C}_{+,2}^m - \hat{C}_{+,1}^m}{\Delta\chi} + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{+,1}^m \cdot \frac{\Phi_2^n - \Phi_1^n}{\Delta\chi} = \frac{\delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,2}^m}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^m} \quad / \cdot \Delta\chi$$

$$\hat{C}_{+,2}^m - \hat{C}_{+,1}^m + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{+,1}^m \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n) = \frac{\Delta\chi \cdot \delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,2}^m}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^m}$$

$$\hat{C}_{+,2}^m - \hat{C}_{+,1}^m \cdot \left(1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n) \right) = \frac{\Delta\chi \cdot \delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,2}^m}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^m} \quad / \cdot \frac{1}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)}$$

$$\frac{\hat{C}_{+,2}^m}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} - \hat{C}_{+,1}^m = \frac{\Delta\chi \cdot \delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,2}^m}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^m} \cdot \frac{1}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)}$$

$$-\hat{C}_{+,1}^m = -\frac{\hat{C}_{+,2}^m}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} + \frac{\Delta\chi \cdot \delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \frac{\hat{C}_{+,2}^m}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^m} \cdot \frac{1}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} \quad / \cdot -1$$

$$\hat{C}_{+,1}^n = \frac{\hat{C}_{+,2}^n}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} - \frac{\Delta\chi \cdot \delta \cdot V_{max,s}}{D_+ \cdot C_b} \cdot \underbrace{\frac{\hat{C}_{+,2}^n}{\frac{K_m}{C_b} + \hat{C}_{+,2}^n}}_{=r_+(\hat{C}_{+,2}^n)} \cdot \frac{1}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)}$$

$$\hat{C}_{+,1}^n = \left(\hat{C}_{+,2}^n - \frac{\Delta\chi \cdot \delta \cdot V_{max,s} \cdot r_+(\hat{C}_{+,2}^n)}{D_+ \cdot C_b} \right) \cdot \frac{1}{1 - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} \quad (C.13)$$

Y para la Ecuación C.14:

$$-D_- \left(\frac{\hat{C}_{-,2}^n - \hat{C}_{-,1}^n}{\Delta\chi} - \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{-,1}^n \cdot \frac{\Phi_2^n - \Phi_1^n}{\Delta\chi} \right) = 0 \quad / \cdot \frac{\Delta\chi}{D_-} \quad (C.14)$$

$$\hat{C}_{-,2}^n - \hat{C}_{-,1}^n + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \hat{C}_{-,1}^n \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n) = 0$$

$$\hat{C}_{-,2}^n - \hat{C}_{-,1}^n \cdot \left(1 + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n) \right) = 0 \quad / - \hat{C}_{-,2}^n$$

$$-\hat{C}_{-,1}^n \cdot \left(1 + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n) \right) = -\hat{C}_{-,2}^n \quad / \cdot \frac{-1}{1 + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)}$$

$$\hat{C}_{-,1}^n = \frac{\hat{C}_{-,2}^n}{1 + \frac{z \cdot F \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot (\Phi_2^n - \Phi_1^n)} \quad (C.15)$$

Anexo D

Códigos para la Simulación de la Configuración de Referencia

D.1. Uso de Archivos

La siguiente sección tiene el propósito de presentar los códigos para el desarrollo de la simulación. Solo se presentarán los códigos realizados para la configuración de referencia, debido a que los cambios para el análisis de sensibilidad solo se basa en cambiar los parámetros en una línea del código `simulacion.m`. Se hará una excepción para cierto tipo de gráficos que se utilizaron en algunos análisis de sensibilidad.

La simulación completa se basa en 3 archivos de Matlab. Uno de ellos es a una función, que corresponde a `sistemaEDP.m`. Esta función recibe los parámetros del sistema con una estructura `P`, las variables de discretización en la estructura `disc`, un vector de dos valores que tiene el tiempo inicial y final parcial de la simulación en la función `t_i_f`, y la condición inicial del problema en un vector que incluye los valores iniciales de \hat{C}_+ , \hat{C}_- y Φ (conocido como `phi_hat` en el código). Este vector corresponde al argumento `C_I`. Lo que entrega la función es la simulación en el rango de tiempo establecido, en una matriz tridimensional llamada `sol` que incluye los valores de las 3 variables para todo tiempo y espacio, junto con las variables dependientes en una estructura llamada `var`. Es importante que este último sea una estructura, ya que χ (o z en el código) y \hat{t} no poseen el mismo largo de vector.

Luego, `sistemaEDP.m` es utilizado en `simulacion.m`. Este archivo genera la simulación principal desde un tiempo inicial hasta un tiempo final global. El uso de `sistemaEDP.m` en el código se hace corriendo la función en intervalos relativamente cortos de tiempo, si no se hace esto, el programa ocuparía una gran cantidad de memoria RAM, almacenando todos los valores involucrados. Se determinó que el valor razonable temporal de valores para cada iteración de `sistemaEDP.m` es de 100000 puntos temporales. Cada vez que termina una iteración, guarda los valores finales de cada variable, junto con el tiempo final, y estos son utilizados como condición inicial y tiempo inicial, respectivamente. Además, como se están almacenando estos datos, se requiere más de almacenamiento de disco duro, más que memoria RAM, ya que cada vez que ocurre una iteración, los valores anteriores ya no son utilizados por el programa y los elimina.

El almacenamiento de los valores finales de cada simulación permiten ser leídos en el

programa `Graficos.m`. Este procesa los archivos para que puedan ser leídos como matrices que puedan representar los valores, y por ende, puedan ser visualizados en gráficos.

D.2. Función `sistemaEDP.m`

Código D.1: Función `sistemaEDP.m`

```
1
2 function [sol, sol_hat, var, var_hat] = sistemaEDP_GA(P, Disc, t_i_f, C_I)
3 %% se crean las matrices de discretización
4 x1 = linspace(0, P.delta, Disc.pasos_x);
5 x_p_final = numel(x1);
6 dx = x1(2) - x1(1);
7 t_span = linspace(t_i_f(1), t_i_f(2), Disc.pasos_t);
8 t_p_final = numel(t_span);
9
10 dt = Disc.dt;
11 x = x1;
12 t = t_span;
13
14 C_pos = zeros(t_p_final, x_p_final);
15 C_neg = zeros(t_p_final, x_p_final);
16 phi = zeros(t_p_final, x_p_final);
17 mat_rho = zeros(t_p_final, x_p_final);
18
19 sol = zeros(t_p_final, x_p_final, 3);
20
21
22 %% Variables grupos dimensionales
23
24 C_pos_hat = zeros(t_p_final, x_p_final);
25 C_neg_hat = zeros(t_p_final, x_p_final);
26 phi_hat = zeros(t_p_final, x_p_final);
27 mat_rho_hat = zeros(t_p_final, x_p_final);
28
29 sol_hat = zeros(t_p_final, x_p_final, 3);
30
31 z_vec = x1/P.delta;
32 t_hat = t_span * (P.D_pos/(P.delta*P.delta));
33
34 dz = z_vec(2) - z_vec(1);
35 dt_hat = t_hat(2) - t_hat(1);
36
37 %% Matrices iniciales
38
39
40 %Condiciones de borde
41 phi_hat(:,1) = 1;
42 phi_hat(:,x_p_final) = 0;
43
44
```

```

45
46 %Se cargan las condiciones iniciales
47
48 C_pos_hat(1,:) = C_I(1,:);
49 C_neg_hat(1,:) = C_I(2,:);
50 phi_hat(1,:) = C_I(3,:);
51
52 C_pos_hat(:,x_p_final) = 1;
53 C_neg_hat(:,x_p_final) = 1;
54
55 %% Prueba de las derivadas y cómo iterarlas
56
57 DphiDx = zeros(t_p_final - 1,x_p_final - 1);
58 DC_posDx = zeros(t_p_final - 1,x_p_final - 1);
59 DC_negDx = zeros(t_p_final - 1,x_p_final - 1);
60 D2phiDx2 = zeros(t_p_final - 1,x_p_final - 1);
61 D2C_posDx2 = zeros(t_p_final - 1,x_p_final - 1);
62 D2C_negDx2 = zeros(t_p_final - 1,x_p_final - 1);
63
64 %% Simulación
65 % Reescribir los valores finales para ahorrar espacio
66 J = x_p_final;
67 N = t_p_final;
68
69 for i=1:N-1
70     %Iteración de C+/- (j+1,i) (temporal y vertical
71     for j=1:J-2
72         D2C_posDx2(i,J-j) = (C_pos_hat(i,(J-j)+1) - (2 * C_pos_hat(i,J-j)) + C_pos_hat(i
73         ↪ ,(J-j)-1)) / (dz*dz);
74         DC_posDx(i,J-j) = (C_pos_hat(i,(J-j)+1) - C_pos_hat(i,J-j)) / dz;
75         D2C_negDx2(i,J-j) = (C_neg_hat(i,(J-j)+1) - (2 * C_neg_hat(i,J-j)) + C_neg_hat(i
76         ↪ ,(J-j)-1)) / (dz*dz);
77         DC_negDx(i,J-j) = (C_neg_hat(i,(J-j)+1) - C_neg_hat(i,J-j)) / dz;
78         DphiDx(i,J-j) = (phi_hat(i,(J-j)+1) - phi_hat(i,J-j)) / dz;
79         D2phiDx2(i,J-j) = (phi_hat(i,(J-j)+1) - (2 * phi_hat(i,J-j)) + phi_hat(i,(J-j)-1)) / (dz
80         ↪ *dz);
81
82         C_pos_hat(i+1,J-j) = C_pos_hat(i,J-j) + (dt_hat * (D2C_posDx2(i,J-j) + ((P.
83         ↪ k_nernst * P.V_0) * ((DC_posDx(i,J-j) * DphiDx(i,J-j)) + (C_pos_hat(i,J-j) *
84         ↪ D2phiDx2(i,J-j))))));
85         C_neg_hat(i+1,J-j) = C_neg_hat(i,J-j) + ((P.D_neg/P.D_pos) * dt_hat * (
86         ↪ D2C_negDx2(i,J-j) - ((P.k_nernst * P.V_0) * ((DC_negDx(i,J-j) * DphiDx(i,J-j)) +
87         ↪ (C_neg_hat(i,J-j) * D2phiDx2(i,J-j))))));
88
89     end
90
91     %Iteración de phi espacial
92     A = zeros(J-2,J-2); %Es N-2 porque quita los valores de las esquinas
93
94     %Se crea la matriz tridiagonal
95     dA = diag( 2*ones(1,J-2) ); % diagonal matrix
96     dAp1 = diag( -1*ones(1,J-3), 1 ); % super-diagonal matrix

```

```

90 dAm1 = diag(-1*ones(1,J-3), -1); % sub-diagonal matrix
91 A = (dA + dAp1 + dAm1);
92
93 A = A/dz^2;
94
95 rho = zeros(J-2,1); %Vector temporal para resolver el sistema de ecuaciones
96
97 for iter=1:J-2
98     rho(iter) = (P.z*P.F/P.eps)* ((P.C_b * (P.delta * P.delta)) / P.V_0) * (C_pos_hat(i
↪ +1,iter+1) - C_neg_hat(i+1,iter+1));
99     mat_rho(i+1,iter+1) = rho(iter);
100     %Los iter+1 se debe a que rho no considera los valores extremos, por lo
101     %que se debe agregar un 1 para que este corresponda a su valor
102 end
103
104 rho(1) = rho(1) + (1/(dz*dz));
105 phi_aux = zeros(J-2,1); %Vector temporal para resolver el sistema de ecuaciones
106
107 phi_aux = A\rho; %Solución del sistema
108
109 for iter=1:J-2
110     phi_hat(i+1,iter+1) = phi_aux(iter);
111 end
112
113     %Aplicación de las condiciones de borde
114     f_C_neg_2n = (P.Vmax * C_pos_hat(i+1,2)) / ((P.Km / P.C_b) + C_pos_hat(i
↪ +1,2));
115     C_pos_hat(i+1,1) = (C_pos_hat(i+1,2) - (((P.delta * dz)/(P.D_pos * P.C_b)) *
↪ f_C_neg_2n)) / (1 - (P.k_nernst * P.V_0 * (phi_hat(i+1,2) - phi_hat(i+1,1))));
116     C_neg_hat(i+1,1) = C_neg_hat(i+1,2) / (1 + (P.k_nernst * P.V_0 * (phi_hat(i
↪ +1,2) - phi_hat(i+1,1))));
117 end
118
119 %Se escalan las variables para volver a obtener el sistema original
120
121 C_pos = C_pos_hat * P.C_b;
122 C_neg = C_neg_hat * P.C_b;
123 phi = phi_hat * P.V_0;
124
125 sol(:,1) = C_pos;
126 sol(:,2) = C_neg;
127 sol(:,3) = phi;
128
129 sol_hat(:,1) = C_pos_hat;
130 sol_hat(:,2) = C_neg_hat;
131 sol_hat(:,3) = phi_hat;
132
133 var.x = x;
134 var.t = t;
135
136 var_hat.z_vec = z_vec;
137 var_hat.t_hat = t_hat;

```

138

139 end

D.3. Programa simulacion.m

Código D.2: Programa simulacion.m

```

1 clear all
2 close all
3
4 P.D_pos = 1e-09; % D+
5 P.D_neg = 1e-09; % D-
6 P.z = 1;
7 P.F = 96500; % [C/mol] Constante de Faraday
8 P.R = 8.314; % [J/mol*K] Constante de los gases
9 P.T = 273+25; % [K] Temperatura
10 P.eps = 80*8.854e-12; % [C^2/(N*m^2)] permitividad eléctrica REVISAR: (eps del agua)
11 P.C_s = 0; % Concentración inicial del ión
12 P.C_b = 1e-04; % [mol/L]Concentración final
13 P.V_0 = -0.15; % [V] Voltaje inicial
14 P.k_nernst = (P.z * P.F) / (P.R * P.T);
15 P.delta = 9.2074e-07; % longitud del dominio espacial
16 P.Vmax = 7.125e-09; % [mol /m^2 s] Velocidad Enzimática Máxima normalizada por área
17 P.Km = 17.9e-03; % [mol/L] Constante de Michaelis Menten
18
19 %Se establecen los parámetros de discretización
20 Disc.pasos_x = 100;
21 Disc.pasos_t = 100000;
22 Disc.dt = 1e-12;
23 t_i = 0;
24 t_f = Disc.dt * (Disc.pasos_t - 1);
25
26 t_i_f = [t_i, t_f];
27
28 CI_0 = zeros(3,Disc.pasos_x); % Esta matriz contiene 3 filas que contienen las condiciones
    ↪ iniciales de los valores.
29
30 % Condiciones iniciales
31 CI_0(1,:) = P.C_s/P.C_b;
32 CI_0(2,:) = P.C_s/P.C_b;
33
34
35 z_CI = linspace(0,1,Disc.pasos_x); %CI de z auxiliar para la CI de phi
36
37 for i=1:Disc.pasos_x
38     CI_0(3,i) = 1 - z_CI(i); %CI de phi
39 end
40
41 CI_phi = CI_0(3,:);

```

```

42 phi(1,Disc.pasos_t) = 0; % Se coloca este valor para que sea exactamente 0 y no un valor
    ↪ muy muy cercano a 0.
43
44 [sol, sol_hat, var, var_hat] = sistemaEDP_GA(P,Disc,t_i_f, CI_0);
45
46 C_pos = sol(:,1);
47 C_neg = sol(:,2);
48 phi = sol(:,3);
49
50 x1 = var.x;
51 t_span = var.t;
52
53 C_pos_hat = sol_hat(:,1);
54 C_neg_hat = sol_hat(:,2);
55 phi_hat = sol_hat(:,3);
56
57 z_vec = var_hat.z_vec;
58 t_hat = var_hat.t_hat;
59
60 %% Tolerancias
61
62 tol_C = 1e-30;
63 tol_phi = 1e-20;
64
65 for i=1:Disc.pasos_t
66     for j=1:Disc.pasos_x
67         if C_pos(i,j) <= abs(tol_C)
68             C_pos(i,j) = 0;
69         end
70         if C_neg(i,j) <= abs(tol_C)
71             C_neg(i,j) = 0;
72         end
73         % if phi(i,j) <= abs(tol_phi)
74         %     phi(i,j) = 0;
75         %     end
76     end
77 end
78
79 %% Guardado de archivos
80
81
82 x_p_final = Disc.pasos_x;
83 t_p_final = Disc.pasos_t;
84 rango_t = [0 t_f];
85 t_f_hat = t_p_final * (P.D_pos/(P.delta*P.delta));
86 valor_final = zeros(3,x_p_final);
87
88 valor_final(1,:) = C_pos_hat(t_p_final,:);
89 valor_final(2,:) = C_neg_hat(t_p_final,:);
90 valor_final(3,:) = phi_hat(t_p_final,:);
91
92 % Con 'valores_finales_hat.txt' se guardan los valores temporales finales

```

```

93 % de la simulación.
94 writematrix(valor_final, 'valores_finales_hat.txt');
95 writematrix(rango_t, 'valores_finales_hat.txt','WriteMode','append');
96
97
98 %% Valor de veces de simulación
99 cant_sim = 10000; %Número importante para saber cuántas veces se realizará la simulación
100
101
102 %% Inicio del guardado de datos
103
104 vec_C_pos = [];
105 vec_C_neg = [];
106 vec_phi = [];
107
108 %Guardado de cada X valores
109 for i=1:t_p_final
110     if i == 1
111         vec_C_pos = [vec_C_pos; t_hat(i) C_pos_hat(i,:)];
112         vec_C_neg = [vec_C_neg; t_hat(i) C_neg_hat(i,:)];
113         vec_phi = [vec_phi; t_hat(i) phi_hat(i,:)];
114
115     elseif i == t_p_final
116         vec_C_pos = [vec_C_pos; t_hat(i) C_pos_hat(i,:)];
117         vec_C_neg = [vec_C_neg; t_hat(i) C_neg_hat(i,:)];
118         vec_phi = [vec_phi; t_hat(i) phi_hat(i,:)];
119     end
120 end
121
122
123 writematrix(vec_C_pos,'almacenamiento_C_pos_hat.txt');
124 writematrix(vec_C_neg,'almacenamiento_C_neg_hat.txt');
125 writematrix(vec_phi,'almacenamiento_phi_hat.txt');
126
127
128 % Realización de varias simulaciones en serie
129
130
131 % Debería hacer 3 archivos, uno para cada variable, además, debe almacenar
132 % el tiempo en el que se está ejecutando (tiempo real y adimensional).
133 %
134 % Se puede dejar el tiempo como columna al inicio, y todo lo demás son las
135 % variables evaluadas en todo el espacio.
136 %
137 % Se realizará un ejemplo para una segunda simulación y si esta se prolonga
138 % al momento de guardar los archivos
139
140 for j=1:cant_sim
141
142     valores_txt = readmatrix('valores_finales_hat.txt');
143     CI_0_sim = zeros(3,Disc.pasos_x);
144

```

```

145 t_i = valores_txt(4*j,2);
146 t_f = valores_txt(4*j,2) + (Disc.dt * (Disc.pasos_t - 1));
147 t_i_f = [t_i t_f];
148
149 CI_0_sim(1,:) = valores_txt(4*(j-1)+1,:);
150 CI_0_sim(2,:) = valores_txt(4*(j-1)+2,:);
151 CI_0_sim(3,:) = valores_txt(4*(j-1)+3,:);
152
153 % Recordar que t_i_f es en tiempo normal y CI_0_sim es en variables de
154 % grupos adimensionales
155
156 [sol, sol_hat, var, var_hat] = sistemaEDP_GA(P,Disc,t_i_f, CI_0_sim);
157
158 t_span = var.t;
159
160 C_pos_hat = sol_hat(:,1);
161 C_neg_hat = sol_hat(:,2);
162 phi_hat = sol_hat(:,3);
163
164 z_vec = var_hat.z_vec;
165 t_hat = var_hat.t_hat;
166
167
168 valor_final(1,:) = C_pos_hat(t_p_final,:);
169 valor_final(2,:) = C_neg_hat(t_p_final,:);
170 valor_final(3,:) = phi_hat(t_p_final,:);
171
172 rango_t = [t_i t_f];
173
174 writematrix(valor_final, 'valores_finales_hat.txt','WriteMode','append');
175 writematrix(rango_t, 'valores_finales_hat.txt','WriteMode','append');
176
177 vec_C_pos = [];
178 vec_C_neg = [];
179 vec_phi = [];
180
181
182 for i=1:t_p_final
183     %Solo guardar los valores finales de la simulación para ahorrar espacio en el archivo
184     if i == t_p_final
185         vec_C_pos = [vec_C_pos; t_hat(i) C_pos_hat(i,:)];
186         vec_C_neg = [vec_C_neg; t_hat(i) C_neg_hat(i,:)];
187         vec_phi = [vec_phi; t_hat(i) phi_hat(i,:)];
188     end
189
190 end
191
192 writematrix(vec_C_pos,'almacenamiento_C_pos_hat.txt','WriteMode','append');
193 writematrix(vec_C_neg,'almacenamiento_C_neg_hat.txt','WriteMode','append');
194 writematrix(vec_phi,'almacenamiento_phi_hat.txt','WriteMode','append');
195 (j/cant_sim)*100 %saliga.log registra este valor que es el porcentaje de completación del
    ↪ programa

```


D.4. Programa Graficos.m

Código D.3: Programa para generar los gráficos Graficos.m

```

1 %% Valores
2 clear all
3 close all
4
5 P.D_pos = 1e-09; % D+
6 P.D_neg = 1e-09; % D-
7 P.z = 1;
8 P.F = 96500; % [C/mol] Constante de Faraday
9 P.R = 8.314; % [J/mol*K] Constante de los gases
10 P.T = 273+25; % [K] Temperatura
11 P.eps = 80*8.854e-12; % [C^2/(N*m^2)] permitividad eléctrica REVISAR: (eps del agua)
12 P.C_s = 0; % Concentración inicial del ión
13 P.C_b = 1e-04; % [mol/L]Concentración final
14 P.V_0 = -0.15; % [V] Voltaje inicial
15 P.k_ernst = (P.z * P.F) / (P.R * P.T);
16 P.delta = 9.2074e-07; % longitud del dominio espacial
17 P.Vmax = 7.125e-09; % [mol /m^2 s] Velocidad Enzimática Máxima normalizada por área
18 P.Km = 17.9e-03; % [mol/L] Constante de Michaelis Menten
19
20 Disc.pasos_x = 100;
21 x_p_final = Disc.pasos_x;
22
23 datos_C_pos_hat = importdata('almacenamiento_C_pos_hat.txt');
24 datos_C_neg_hat = importdata('almacenamiento_C_neg_hat.txt');
25 datos_phi_hat = importdata('almacenamiento_phi_hat.txt');
26
27
28
29
30 %% Obtención de valores
31 % Ahora que los datos están curados, se separa la primera columna que
32 % corresponde al tiempo. Cabe mencionar que las tres variables no
33 % necesariamente poseen el mismo tiempo, por lo que es importante separarlo
34 % en diferentes tiempos
35
36
37 t_C_pos_hat = datos_C_pos_hat(:,1);
38 t_C_neg_hat = datos_C_neg_hat(:,1);
39 t_phi_hat = datos_phi_hat(:,1);
40
41 % El espacio puede recuperarse con los valores con los que se está
42 % trabajando generando el vector, ya que el espacio nunca cambia
43
44 x_vec = linspace(0, P.delta, x_p_final);

```

```

45 z_vec = x_vec/P.delta;
46
47
48 % Se recuperan los valores de las variables
49
50 C_pos_hat = datos_C_pos_hat;
51 C_neg_hat = datos_C_neg_hat;
52 phi_hat = datos_phi_hat;
53
54 C_pos_hat(:,1) = [];
55 C_neg_hat(:,1) = [];
56 phi_hat(:,1) = [];
57
58 C_pos = P.C_b * C_pos_hat;
59 C_neg = P.C_b * C_neg_hat;
60 phi = P.V_0 * phi_hat;
61
62 t_C_pos = ((P.delta * P.delta)/ P.D_pos) * t_C_pos_hat;
63 t_C_neg = ((P.delta * P.delta)/ P.D_pos) * t_C_neg_hat;
64 t_phi = ((P.delta * P.delta)/ P.D_pos) * t_phi_hat;
65
66 %% Obtención de las líneas
67
68 %Se desea realizar gráficos de líneas que permitan visualizar el avance del
69 %sistema dinámico.
70 % Aumenta en valores entre 0.0011-0.0012 unidades
71
72 C_pos_hat_1 = zeros(Disc.pasos_x,1);
73 C_neg_hat_1 = zeros(Disc.pasos_x,1);
74 phi_hat_1 = zeros(Disc.pasos_x,1);
75
76 C_pos_hat_2 = zeros(Disc.pasos_x,1);
77 C_neg_hat_2 = zeros(Disc.pasos_x,1);
78 phi_hat_2 = zeros(Disc.pasos_x,1);
79
80 C_pos_hat_3 = zeros(Disc.pasos_x,1);
81 C_neg_hat_3 = zeros(Disc.pasos_x,1);
82 phi_hat_3 = zeros(Disc.pasos_x,1);
83
84 C_pos_hat_4 = zeros(Disc.pasos_x,1);
85 C_neg_hat_4 = zeros(Disc.pasos_x,1);
86 phi_hat_4 = zeros(Disc.pasos_x,1);
87
88 C_pos_hat_5 = zeros(Disc.pasos_x,1);
89 C_neg_hat_5 = zeros(Disc.pasos_x,1);
90 phi_hat_5 = zeros(Disc.pasos_x,1);
91
92 C_pos_hat_6 = zeros(Disc.pasos_x,1);
93 C_neg_hat_6 = zeros(Disc.pasos_x,1);
94 phi_hat_6 = zeros(Disc.pasos_x,1);
95
96 for i=1:length(t_C_pos_hat)-1

```

```

97  if 0.0330 <= t_C_neg_hat(i) && t_C_neg_hat(i) <= 0.0345
98      C_pos_hat_1 = C_pos_hat(i,:);
99      C_neg_hat_1 = C_neg_hat(i,:);
100     phi_hat_1 = phi_hat(i,:);
101     t_hat_1 = t_C_pos_hat(i);
102     end
103     if 0.0660 <= t_C_neg_hat(i) && t_C_neg_hat(i) <= 0.0675
104         C_pos_hat_2 = C_pos_hat(i,:);
105         C_neg_hat_2 = C_neg_hat(i,:);
106         phi_hat_2 = phi_hat(i,:);
107         t_hat_2 = t_C_pos_hat(i);
108     end
109     if 0.1000 <= t_C_neg_hat(i) && t_C_neg_hat(i) <= 0.1015
110         C_pos_hat_3 = C_pos_hat(i,:);
111         C_neg_hat_3 = C_neg_hat(i,:);
112         phi_hat_3 = phi_hat(i,:);
113         t_hat_3 = t_C_pos_hat(i);
114     end
115     if 0.1330 <= t_C_neg_hat(i) && t_C_neg_hat(i) <= 0.1345
116         C_pos_hat_4 = C_pos_hat(i,:);
117         C_neg_hat_4 = C_neg_hat(i,:);
118         phi_hat_4 = phi_hat(i,:);
119         t_hat_4 = t_C_pos_hat(i);
120     end
121     if 0.1670 <= t_C_neg_hat(i) && t_C_neg_hat(i) <= 0.1685
122         C_pos_hat_5 = C_pos_hat(i,:);
123         C_neg_hat_5 = C_neg_hat(i,:);
124         phi_hat_5 = phi_hat(i,:);
125         t_hat_5 = t_C_pos_hat(i);
126     end
127     if 0.2000 <= t_C_neg_hat(i) && t_C_neg_hat(i) <= 0.2015
128         C_pos_hat_6 = C_pos_hat(i,:);
129         C_neg_hat_6 = C_neg_hat(i,:);
130         phi_hat_6 = phi_hat(i,:);
131         t_hat_6 = t_C_pos_hat(i);
132     end
133 end
134
135
136
137 %% Gráficos
138
139 figure(1)
140 subplot(2,2,1)
141 plot(z_vec,C_pos_hat_1,z_vec,C_pos_hat_2,z_vec,C_pos_hat_3,z_vec,C_pos_hat_4,
     ↪ z_vec,C_pos_hat_5,z_vec,C_pos_hat_6)
142 xlabel('Distancia ($\chi$'),'Interpreter','latex')
143 ylabel('Concentracion $C_{+}$','Interpreter','latex')
144 title('Avance de la Concentracion $C_{+}$ en funcion del tiempo $\hat{t}$','Interpreter
     ↪ ','latex')
145 legend(['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_1) ],['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_2)], ['$\hat{t}=$
     ↪ $ ', num2str(t_hat_3) ], ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_4) ], ['$\hat{t}=$ ', num2str

```

```

    ↪ (t_hat_5)], ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_6)]}, 'Interpreter', 'latex')
146 lgd = legend;
147 %lgd.NumColumns = 2;
148 lgd.FontSize = 7;
149
150 subplot(2,2,2)
151 plot(z_vec,C_neg_hat_1,z_vec,C_neg_hat_2,z_vec,C_neg_hat_3,z_vec,C_neg_hat_4,
    ↪ z_vec,C_neg_hat_5,z_vec,C_neg_hat_6)
152 % ylim([0 2.5])
153 xlabel('Distancia ($\chi$)', 'Interpreter', 'latex')
154 ylabel(['Concentracion ', '$\hat{C}_-$'], 'Interpreter', 'latex')
155 title('Avance de la Concentracion $\hat{C}_-$ en funcion del tiempo $\hat{t}$', 'Interpreter'
    ↪ , 'latex')
156 legend({'$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_1) }, ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_2)], ['$\hat{t}=$
    ↪ $ ', num2str(t_hat_3) ], ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_4) ], ['$\hat{t}=$ ', num2str
    ↪ (t_hat_5)], ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_6)]}, 'Interpreter', 'latex')
157 lgd = legend;
158 %lgd.NumColumns = 2;
159 lgd.FontSize = 7;
160
161 subplot(2,2,3)
162 plot(z_vec,phi_hat_1,z_vec,phi_hat_2,z_vec,phi_hat_3,z_vec,phi_hat_4,z_vec,
    ↪ phi_hat_5,z_vec,phi_hat_6)
163 xlabel('Distancia ($\chi$)', 'Interpreter', 'latex')
164 ylabel('Potencial Electrico ($\Phi$)', 'Interpreter', 'latex')
165 title('Avance del Potencial Electrico $\Phi$ en funcion del tiempo $\hat{t}$', 'Interpreter',
    ↪ latex')
166 legend({'$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_1) }, ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_2)], ['$\hat{t}=$
    ↪ $ ', num2str(t_hat_3) ], ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_4) ], ['$\hat{t}=$ ', num2str
    ↪ (t_hat_5)], ['$\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_6)]}, 'Interpreter', 'latex')
167 lgd = legend;
168 %lgd.NumColumns = 2;
169 lgd.FontSize = 7;
170
171
172 r_pos = (P.Vmax * C_pos_hat(:,1)) ./ ((P.Km/P.C_b) + C_pos_hat(:,1));
173
174 figure(2)
175 plot(t_C_pos_hat,r_pos)
176 xlabel('Tiempo $\hat{t}$', 'Interpreter', 'latex')
177 ylabel('Tasa de reaccion $r_+[\frac{mol}{m^2 \cdot s}]$', 'Interpreter', 'latex')
178 title('Tasa de consumo $r_+(\hat{C}_+(\chi=0,t))$', 'Interpreter', 'latex')

```

D.5. Programa de gráficos para Análisis de Sensibilidad

Se realizaron diversos códigos para graficar los análisis dimensionales. Sin embargo, solo se procederá a mostrar uno de los gráficos, ya que todos fueron hechos de manera similar.

Código D.4: Código para obtener los gráficos del análisis de sensibilidad de K_m

```
1 %% Valores
2 clear all
3 close all
4
5
6 P.D_pos = 1e-09; % D+
7 P.D_neg = 1e-09; % D-
8 P.z = 1;
9 P.F = 96500; % [C/mol] Constante de Faraday
10 P.R = 8.314; % [J/mol*K] Constante de los gases
11 P.T = 273+25; % [K] Temperatura
12 P.eps = 80*8.854e-12; % [C^2/(N*m^2)] permitividad eléctrica REVISAR: (eps del agua)
13 P.C_s = 0; % Concentración inicial del ión
14 P.C_b = 1e-04; % [mol/L]Concentración final
15 P.V_0 = -0.15; % [V] Voltaje inicial
16 P.k_nernst = (P.z * P.F) / (P.R * P.T);
17 P.delta = 9.2074e-07; % longitud del dominio espacial
18 P.Vmax = 7.125e-05; % [mol /m^2 s] Velocidad Enzimática Máxima normalizada por área
19 P.Km = 17.9e-03; % [mol/L] Constante de Michaelis Menten
20
21 % Se genera un vector de Valores de Voltaje
22 Km = [17.9e-01 17.9e-02 17.9e-03 17.9e-04 17.9e-05];
23 Km_1 = Km(1);
24 Km_2 = Km(2);
25 Km_3 = Km(3);
26 Km_4 = Km(4);
27 Km_5 = Km(5);
28
29 Disc.pasos_x = 100;
30 x_p_final = Disc.pasos_x;
31
32
33 datos_C_pos_hat_1 = importdata('1/almacenamiento_C_pos_hat.txt');
34 datos_C_neg_hat_1 = importdata('1/almacenamiento_C_neg_hat.txt');
35 datos_phi_hat_1 = importdata('1/almacenamiento_phi_hat.txt');
36
37 datos_C_pos_hat_2 = importdata('2/almacenamiento_C_pos_hat.txt');
38 datos_C_neg_hat_2 = importdata('2/almacenamiento_C_neg_hat.txt');
39 datos_phi_hat_2 = importdata('2/almacenamiento_phi_hat.txt');
40
41 datos_C_pos_hat_3 = importdata('3/almacenamiento_C_pos_hat.txt');
42 datos_C_neg_hat_3 = importdata('3/almacenamiento_C_neg_hat.txt');
43 datos_phi_hat_3 = importdata('3/almacenamiento_phi_hat.txt');
44
45 datos_C_pos_hat_4 = importdata('4/almacenamiento_C_pos_hat.txt');
46 datos_C_neg_hat_4 = importdata('4/almacenamiento_C_neg_hat.txt');
47 datos_phi_hat_4 = importdata('4/almacenamiento_phi_hat.txt');
48
49 datos_C_pos_hat_5 = importdata('5/almacenamiento_C_pos_hat.txt');
```

```

50 datos_C_neg_hat_5 = importdata('5/almacenamiento_C_neg_hat.txt');
51 datos_phi_hat_5 = importdata('5/almacenamiento_phi_hat.txt');
52
53
54
55
56
57 %% Obtención de valores
58 % Ahora que los datos están curados, se separa la primera columna que
59 % corresponde al tiempo. Cabe mencionar que las tres variables no
60 % necesariamente poseen el mismo tiempo, por lo que es importante separarlo
61 % en diferentes tiempos
62
63
64
65 t_C_pos_hat_1 = datos_C_pos_hat_1(:,1);
66 t_C_neg_hat_1 = datos_C_neg_hat_1(:,1);
67 t_phi_hat_1 = datos_phi_hat_1(:,1);
68
69 t_C_pos_hat_2 = datos_C_pos_hat_2(:,1);
70 t_C_neg_hat_2 = datos_C_neg_hat_2(:,1);
71 t_phi_hat_2 = datos_phi_hat_2(:,1);
72
73 t_C_pos_hat_3 = datos_C_pos_hat_3(:,1);
74 t_C_neg_hat_3 = datos_C_neg_hat_3(:,1);
75 t_phi_hat_3 = datos_phi_hat_3(:,1);
76
77 t_C_pos_hat_4 = datos_C_pos_hat_4(:,1);
78 t_C_neg_hat_4 = datos_C_neg_hat_4(:,1);
79 t_phi_hat_4 = datos_phi_hat_4(:,1);
80
81 t_C_pos_hat_5 = datos_C_pos_hat_5(:,1);
82 t_C_neg_hat_5 = datos_C_neg_hat_5(:,1);
83 t_phi_hat_5 = datos_phi_hat_5(:,1);
84
85
86 % El espacio puede recuperarse con los valores con los que se está
87 % trabajando generando el vector, ya que el espacio nunca cambia
88
89 x_vec = linspace(0, P.delta, x_p_final);
90 z_vec = x_vec/P.delta;
91
92
93 % Se recuperan los valores de las variables
94
95 C_pos_hat_1 = datos_C_pos_hat_1;
96 C_neg_hat_1 = datos_C_neg_hat_1;
97 phi_hat_1 = datos_phi_hat_1;
98
99 C_pos_hat_2 = datos_C_pos_hat_2;
100 C_neg_hat_2 = datos_C_neg_hat_2;
101 phi_hat_2 = datos_phi_hat_2;

```

```

102
103 C_pos_hat_3 = datos_C_pos_hat_3;
104 C_neg_hat_3 = datos_C_neg_hat_3;
105 phi_hat_3 = datos_phi_hat_3;
106
107 C_pos_hat_4 = datos_C_pos_hat_4;
108 C_neg_hat_4 = datos_C_neg_hat_4;
109 phi_hat_4 = datos_phi_hat_4;
110
111 C_pos_hat_5 = datos_C_pos_hat_5;
112 C_neg_hat_5 = datos_C_neg_hat_5;
113 phi_hat_5 = datos_phi_hat_5;
114
115
116
117 C_pos_hat_1(:,1) = [];
118 C_neg_hat_1(:,1) = [];
119 phi_hat_1(:,1) = [];
120
121 C_pos_hat_2(:,1) = [];
122 C_neg_hat_2(:,1) = [];
123 phi_hat_2(:,1) = [];
124
125 C_pos_hat_3(:,1) = [];
126 C_neg_hat_3(:,1) = [];
127 phi_hat_3(:,1) = [];
128
129 C_pos_hat_4(:,1) = [];
130 C_neg_hat_4(:,1) = [];
131 phi_hat_4(:,1) = [];
132
133 C_pos_hat_5(:,1) = [];
134 C_neg_hat_5(:,1) = [];
135 phi_hat_5(:,1) = [];
136
137
138
139 %% Obtención de las líneas
140
141 %Se desea realizar gráficos de líneas que permitan visualizar el avance del
142 %sistema dinámico.
143 % Aumenta en valores entre 0.0011-0.0012 unidades
144
145 %Cada columna representa un voltaje, que van del menor al mayor
146 C_pos_hat_z_1 = zeros(5,Disc.pasos_x);
147 C_neg_hat_z_1 = zeros(5,Disc.pasos_x);
148 phi_hat_z_1 = zeros(5,Disc.pasos_x);
149
150 C_pos_hat_z_2 = zeros(5,Disc.pasos_x);
151 C_neg_hat_z_2 = zeros(5,Disc.pasos_x);
152 phi_hat_z_2 = zeros(5,Disc.pasos_x);
153

```

```

154 C_pos_hat_z_3 = zeros(5,Disc.pasos_x);
155 C_neg_hat_z_3 = zeros(5,Disc.pasos_x);
156 phi_hat_z_3 = zeros(5,Disc.pasos_x);
157
158 C_pos_hat_z_4 = zeros(5,Disc.pasos_x);
159 C_neg_hat_z_4 = zeros(5,Disc.pasos_x);
160 phi_hat_z_4 = zeros(5,Disc.pasos_x);
161
162 C_pos_hat_z_5 = zeros(5,Disc.pasos_x);
163 C_neg_hat_z_5 = zeros(5,Disc.pasos_x);
164 phi_hat_z_5 = zeros(5,Disc.pasos_x);
165
166 C_pos_hat_z_6 = zeros(5,Disc.pasos_x);
167 C_neg_hat_z_6 = zeros(5,Disc.pasos_x);
168 phi_hat_z_6 = zeros(5,Disc.pasos_x);
169
170
171 t_f = 0.21;
172 tiempos_inter = [t_f/6 (t_f*2)/6 (t_f*3)/6 (t_f*4)/6 (t_f*5)/6 t_f];
173 rango = 0.0005;
174
175 for i=1:length(t_C_pos_hat_1)-1
176     if tiempos_inter(1)-rango <= t_C_pos_hat_1(i) && t_C_pos_hat_1(i) <=
177         ↪ tiempos_inter(1)+rango
178
179         C_pos_hat_z_1(1,:) = C_pos_hat_1(i,:);
180         C_pos_hat_z_1(2,:) = C_pos_hat_2(i,:);
181         C_pos_hat_z_1(3,:) = C_pos_hat_3(i,:);
182         C_pos_hat_z_1(4,:) = C_pos_hat_4(i,:);
183         C_pos_hat_z_1(5,:) = C_pos_hat_5(i,:);
184
185         C_neg_hat_z_1(2,:) = C_neg_hat_1(i,:);
186         C_neg_hat_z_1(3,:) = C_neg_hat_2(i,:);
187         C_neg_hat_z_1(4,:) = C_neg_hat_3(i,:);
188         C_neg_hat_z_1(5,:) = C_neg_hat_4(i,:);
189         C_neg_hat_z_1(6,:) = C_neg_hat_5(i,:);
190
191         phi_hat_z_1(2,:) = phi_hat_1(i,:);
192         phi_hat_z_1(3,:) = phi_hat_2(i,:);
193         phi_hat_z_1(4,:) = phi_hat_3(i,:);
194         phi_hat_z_1(5,:) = phi_hat_4(i,:);
195         phi_hat_z_1(6,:) = phi_hat_5(i,:);
196         t_hat_1 = t_C_pos_hat_1(i);
197     end
198     if tiempos_inter(2)-rango <= t_C_pos_hat_1(i) && t_C_pos_hat_1(i) <=
199         ↪ tiempos_inter(2)+rango
200
201         C_pos_hat_z_2(1,:) = C_pos_hat_1(i,:);
202         C_pos_hat_z_2(2,:) = C_pos_hat_2(i,:);
203         C_pos_hat_z_2(3,:) = C_pos_hat_3(i,:);
204         C_pos_hat_z_2(4,:) = C_pos_hat_4(i,:);
205         C_pos_hat_z_2(5,:) = C_pos_hat_5(i,:);

```



```

204 C_neg_hat_z_2(1,:) = C_neg_hat_1(i,:);
205 C_neg_hat_z_2(2,:) = C_neg_hat_2(i,:);
206 C_neg_hat_z_2(3,:) = C_neg_hat_3(i,:);
207 C_neg_hat_z_2(4,:) = C_neg_hat_4(i,:);
208 C_neg_hat_z_2(5,:) = C_neg_hat_5(i,:);
209
210 phi_hat_z_2(1,:) = phi_hat_1(i,:);
211 phi_hat_z_2(2,:) = phi_hat_2(i,:);
212 phi_hat_z_2(3,:) = phi_hat_3(i,:);
213 phi_hat_z_2(4,:) = phi_hat_4(i,:);
214 phi_hat_z_2(5,:) = phi_hat_5(i,:);
215 t_hat_2 = t_C_pos_hat_1(i);
216 end
217 if tiempos_inter(3)-rango <= t_C_pos_hat_1(i) && t_C_pos_hat_1(i) <=
    ↪ tiempos_inter(3)+rango
218
219 C_pos_hat_z_3(1,:) = C_pos_hat_1(i,:);
220 C_pos_hat_z_3(2,:) = C_pos_hat_2(i,:);
221 C_pos_hat_z_3(3,:) = C_pos_hat_3(i,:);
222 C_pos_hat_z_3(4,:) = C_pos_hat_4(i,:);
223 C_pos_hat_z_3(5,:) = C_pos_hat_5(i,:);
224
225 C_neg_hat_z_3(1,:) = C_neg_hat_1(i,:);
226 C_neg_hat_z_3(2,:) = C_neg_hat_2(i,:);
227 C_neg_hat_z_3(3,:) = C_neg_hat_3(i,:);
228 C_neg_hat_z_3(4,:) = C_neg_hat_4(i,:);
229 C_neg_hat_z_3(5,:) = C_neg_hat_5(i,:);
230 phi_hat_z_3(1,:) = phi_hat_1(i,:);
231 phi_hat_z_3(2,:) = phi_hat_2(i,:);
232 phi_hat_z_3(3,:) = phi_hat_3(i,:);
233 phi_hat_z_3(4,:) = phi_hat_4(i,:);
234 phi_hat_z_3(5,:) = phi_hat_5(i,:);
235 t_hat_3 = t_C_pos_hat_1(i);
236 end
237 if tiempos_inter(4)-rango <= t_C_pos_hat_1(i) && t_C_pos_hat_1(i) <=
    ↪ tiempos_inter(4)+rango
238
239 C_pos_hat_z_4(1,:) = C_pos_hat_1(i,:);
240 C_pos_hat_z_4(2,:) = C_pos_hat_2(i,:);
241 C_pos_hat_z_4(3,:) = C_pos_hat_3(i,:);
242 C_pos_hat_z_4(4,:) = C_pos_hat_4(i,:);
243 C_pos_hat_z_4(5,:) = C_pos_hat_5(i,:);
244
245 C_neg_hat_z_4(1,:) = C_neg_hat_1(i,:);
246 C_neg_hat_z_4(2,:) = C_neg_hat_2(i,:);
247 C_neg_hat_z_4(3,:) = C_neg_hat_3(i,:);
248 C_neg_hat_z_4(4,:) = C_neg_hat_4(i,:);
249 C_neg_hat_z_4(5,:) = C_neg_hat_5(i,:);
250
251 phi_hat_z_4(1,:) = phi_hat_1(i,:);
252 phi_hat_z_4(2,:) = phi_hat_2(i,:);
253 phi_hat_z_4(3,:) = phi_hat_3(i,:);

```

```

254     phi_hat_z_4(4,:) = phi_hat_4(i,:);
255     phi_hat_z_4(5,:) = phi_hat_5(i,:);
256     t_hat_4 = t_C_pos_hat_1(i);
257 end
258 if tiempos_inter(5)-rango <= t_C_pos_hat_1(i) && t_C_pos_hat_1(i) <=
    ↪ tiempos_inter(5)+rango
259
260     C_pos_hat_z_5(1,:) = C_pos_hat_1(i,:);
261     C_pos_hat_z_5(2,:) = C_pos_hat_2(i,:);
262     C_pos_hat_z_5(3,:) = C_pos_hat_3(i,:);
263     C_pos_hat_z_5(4,:) = C_pos_hat_4(i,:);
264     C_pos_hat_z_5(5,:) = C_pos_hat_5(i,:);
265
266     C_neg_hat_z_5(1,:) = C_neg_hat_1(i,:);
267     C_neg_hat_z_5(2,:) = C_neg_hat_2(i,:);
268     C_neg_hat_z_5(3,:) = C_neg_hat_3(i,:);
269     C_neg_hat_z_5(4,:) = C_neg_hat_4(i,:);
270     C_neg_hat_z_5(5,:) = C_neg_hat_5(i,:);
271
272     phi_hat_z_5(1,:) = phi_hat_1(i,:);
273     phi_hat_z_5(2,:) = phi_hat_2(i,:);
274     phi_hat_z_5(3,:) = phi_hat_3(i,:);
275     phi_hat_z_5(4,:) = phi_hat_4(i,:);
276     phi_hat_z_5(5,:) = phi_hat_5(i,:);
277     t_hat_5 = t_C_pos_hat_1(i);
278 end
279 if tiempos_inter(6)-rango <= t_C_pos_hat_1(i) && t_C_pos_hat_1(i) <=
    ↪ tiempos_inter(6)+rango
280
281     C_pos_hat_z_6(1,:) = C_pos_hat_1(i,:);
282     C_pos_hat_z_6(2,:) = C_pos_hat_2(i,:);
283     C_pos_hat_z_6(3,:) = C_pos_hat_3(i,:);
284     C_pos_hat_z_6(4,:) = C_pos_hat_4(i,:);
285     C_pos_hat_z_6(5,:) = C_pos_hat_5(i,:);
286
287     C_neg_hat_z_6(1,:) = C_neg_hat_1(i,:);
288     C_neg_hat_z_6(2,:) = C_neg_hat_2(i,:);
289     C_neg_hat_z_6(3,:) = C_neg_hat_3(i,:);
290     C_neg_hat_z_6(4,:) = C_neg_hat_4(i,:);
291     C_neg_hat_z_6(5,:) = C_neg_hat_5(i,:);
292
293     phi_hat_z_6(1,:) = phi_hat_1(i,:);
294     phi_hat_z_6(2,:) = phi_hat_2(i,:);
295     phi_hat_z_6(3,:) = phi_hat_3(i,:);
296     phi_hat_z_6(4,:) = phi_hat_4(i,:);
297     phi_hat_z_6(5,:) = phi_hat_5(i,:);
298     t_hat_6 = t_C_pos_hat_1(i);
299 end
300 end
301
302
303

```

```

304 %% Gráficos C_pos_hat
305
306 %Los gráficos son comparando el voltaje como leyenda y como título es el
307 %tiempo
308 figure(1)
309 subplot(3,2,1)
310 plot(z_vec,C_pos_hat_z_1(1,:),z_vec,C_pos_hat_z_1(2,:),z_vec,C_pos_hat_z_1(3,:),
      ↪ z_vec,C_pos_hat_z_1(4,:),z_vec,C_pos_hat_z_1(5,:))
311 title(['Concentracion  $\hat{C}_+$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_1)],'Interpreter','latex')
312 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
313 ylabel('Concentracion  $\hat{C}_+$ ','$','Interpreter','latex')
314 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
      ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
      ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
315 lgd = legend;
316 %lgd.NumColumns = 2;
317 lgd.FontSize = 7;
318
319 subplot(3,2,2)
320 plot(z_vec,C_pos_hat_z_2(1,:),z_vec,C_pos_hat_z_2(2,:),z_vec,C_pos_hat_z_2(3,:),
      ↪ z_vec,C_pos_hat_z_2(4,:),z_vec,C_pos_hat_z_2(5,:))
321 title(['Concentracion  $\hat{C}_+$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_2)],'Interpreter','latex')
322 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
323 ylabel('Concentracion  $\hat{C}_+$ ','$','Interpreter','latex')
324 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
      ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
      ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','southeast')
325 lgd = legend;
326 %lgd.NumColumns = 2;
327 lgd.FontSize = 7;
328
329 subplot(3,2,3)
330 plot(z_vec,C_pos_hat_z_3(1,:),z_vec,C_pos_hat_z_3(2,:),z_vec,C_pos_hat_z_3(3,:),
      ↪ z_vec,C_pos_hat_z_3(4,:),z_vec,C_pos_hat_z_3(5,:))
331 title(['Concentracion  $\hat{C}_+$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_3)],'Interpreter','latex')
332 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
333 ylabel('Concentracion  $\hat{C}_+$ ','$','Interpreter','latex')
334 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
      ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
      ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','southeast')
335 lgd = legend;
336 %lgd.NumColumns = 2;
337 lgd.FontSize = 7;
338
339 subplot(3,2,4)
340 plot(z_vec,C_pos_hat_z_4(1,:),z_vec,C_pos_hat_z_4(2,:),z_vec,C_pos_hat_z_4(3,:),
      ↪ z_vec,C_pos_hat_z_4(4,:),z_vec,C_pos_hat_z_4(5,:))
341 title(['Concentracion  $\hat{C}_+$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_4)],'Interpreter','latex')
342 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
343 ylabel('Concentracion  $\hat{C}_+$ ','$','Interpreter','latex')
344 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
      ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',$$$$ 
```

```

    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northeast')
345 lgd = legend;
346 %lgd.NumColumns = 2;
347 lgd.FontSize = 7;
348
349 subplot(3,2,5)
350 plot(z_vec,C_pos_hat_z_5(1,:),z_vec,C_pos_hat_z_5(2,:),z_vec,C_pos_hat_z_5(3,:),
    ↪ z_vec,C_pos_hat_z_5(4,:),z_vec,C_pos_hat_z_5(5,:))
351 title(['Concentracion $\hat{C}_+$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_5)],'Interpreter','latex')
352 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
353 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_+)$','Interpreter','latex')
354 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northeast')
355 lgd = legend;
356 %lgd.NumColumns = 2;
357 lgd.FontSize = 7;
358
359 subplot(3,2,6)
360 plot(z_vec,C_pos_hat_z_6(1,:),z_vec,C_pos_hat_z_6(2,:),z_vec,C_pos_hat_z_6(3,:),
    ↪ z_vec,C_pos_hat_z_6(4,:),z_vec,C_pos_hat_z_6(5,:))
361 title(['Concentracion $\hat{C}_+$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_6)],'Interpreter','latex')
362 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
363 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_+)$','Interpreter','latex')
364 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northeast')
365 lgd = legend;
366 %lgd.NumColumns = 2;
367 lgd.FontSize = 7;
368
369 %% Figura C_neg_hat
370 figure(2)
371 subplot(3,2,1)
372 plot(z_vec,C_neg_hat_z_1(1,:),z_vec,C_neg_hat_z_1(2,:),z_vec,C_neg_hat_z_1(3,:),
    ↪ z_vec,C_neg_hat_z_1(4,:),z_vec,C_neg_hat_z_1(5,:))
373 title(['Concentracion $\hat{C}_-$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_1)],'Interpreter','latex')
374 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
375 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_-)$','Interpreter','latex')
376 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
377 lgd = legend;
378 %lgd.NumColumns = 2;
379 lgd.FontSize = 7;
380
381 subplot(3,2,2)
382 plot(z_vec,C_neg_hat_z_2(1,:),z_vec,C_neg_hat_z_2(2,:),z_vec,C_neg_hat_z_2(3,:),
    ↪ z_vec,C_neg_hat_z_2(4,:),z_vec,C_neg_hat_z_2(5,:))
383 title(['Concentracion $\hat{C}_-$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_2)],'Interpreter','latex')
384 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
385 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_-)$','Interpreter','latex')

```

```

386 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
387 lgd = legend;
388 %lgd.NumColumns = 2;
389 lgd.FontSize = 7;
390
391 subplot(3,2,3)
392 plot(z_vec,C_neg_hat_z_3(1,:),z_vec,C_neg_hat_z_3(2,:),z_vec,C_neg_hat_z_3(3,:),
    ↪ z_vec,C_neg_hat_z_3(4,:),z_vec,C_neg_hat_z_3(5,:))
393 title(['Concentracion $\hat{C}$-$ en $\hat{t}=$$ ', num2str(t_hat_3)],'Interpreter','latex')
394 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
395 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_{-})$','Interpreter','latex')
396 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
397 lgd = legend;
398 %lgd.NumColumns = 2;
399 lgd.FontSize = 7;
400
401 subplot(3,2,4)
402 plot(z_vec,C_neg_hat_z_4(1,:),z_vec,C_neg_hat_z_4(2,:),z_vec,C_neg_hat_z_4(3,:),
    ↪ z_vec,C_neg_hat_z_4(4,:),z_vec,C_neg_hat_z_4(5,:))
403 title(['Concentracion $\hat{C}$-$ en $\hat{t}=$$ ', num2str(t_hat_4)],'Interpreter','latex')
404 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
405 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_{-})$','Interpreter','latex')
406 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
407 lgd = legend;
408 %lgd.NumColumns = 2;
409 lgd.FontSize = 7;
410
411 subplot(3,2,5)
412 plot(z_vec,C_neg_hat_z_5(1,:),z_vec,C_neg_hat_z_5(2,:),z_vec,C_neg_hat_z_5(3,:),
    ↪ z_vec,C_neg_hat_z_5(4,:),z_vec,C_neg_hat_z_5(5,:))
413 title(['Concentracion $\hat{C}$-$ en $\hat{t}=$$ ', num2str(t_hat_5)],'Interpreter','latex')
414 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
415 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_{-})$','Interpreter','latex')
416 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'],
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
417 lgd = legend;
418 %lgd.NumColumns = 2;
419 lgd.FontSize = 7;
420
421 subplot(3,2,6)
422 plot(z_vec,C_neg_hat_z_6(1,:),z_vec,C_neg_hat_z_6(2,:),z_vec,C_neg_hat_z_6(3,:),
    ↪ z_vec,C_neg_hat_z_6(4,:),z_vec,C_neg_hat_z_6(5,:))
423 title(['Concentracion $\hat{C}$-$ en $\hat{t}=$$ ', num2str(t_hat_6)],'Interpreter','latex')
424 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
425 ylabel('Concentracion $(\hat{C}_{-})$','Interpreter','latex')

```

```

426 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northwest')
427 lgd = legend;
428 %lgd.NumColumns = 2;
429 lgd.FontSize = 7;
430
431
432 %% Gráfico del potencial eléctrico
433 figure(3)
434 subplot(3,2,1)
435 plot(z_vec,phi_hat_z_1(1,:),z_vec,phi_hat_z_1(2,:),z_vec,phi_hat_z_1(3,:),z_vec,
    ↪ phi_hat_z_1(4,:),z_vec,phi_hat_z_1(5,:))
436 title(['Potencial Electrico $\Phi$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_1)],'Interpreter','latex')
437 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
438 ylabel('Potencial Electrico $\Phi$','Interpreter','latex')
439 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northeast')
440 lgd = legend;
441 %lgd.NumColumns = 2;
442 lgd.FontSize = 7;
443
444 subplot(3,2,2)
445 plot(z_vec,phi_hat_z_2(1,:),z_vec,phi_hat_z_2(2,:),z_vec,phi_hat_z_2(3,:),z_vec,
    ↪ phi_hat_z_2(4,:),z_vec,phi_hat_z_2(5,:))
446 title(['Potencial Electrico $\Phi$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_2)],'Interpreter','latex')
447 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
448 ylabel('Potencial Electrico $\Phi$','Interpreter','latex')
449 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northeast')
450 lgd = legend;
451 %lgd.NumColumns = 2;
452 lgd.FontSize = 7;
453
454 subplot(3,2,3)
455 plot(z_vec,phi_hat_z_3(1,:),z_vec,phi_hat_z_3(2,:),z_vec,phi_hat_z_3(3,:),z_vec,
    ↪ phi_hat_z_3(4,:),z_vec,phi_hat_z_3(5,:))
456 title(['Potencial Electrico $\Phi$ en $\hat{t}=$ ', num2str(t_hat_3)],'Interpreter','latex')
457 xlabel('Distancia ($\chi$)','Interpreter','latex')
458 ylabel('Potencial Electrico $\Phi$','Interpreter','latex')
459 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
    ↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]',
    ↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter','latex','Location','northeast')
460 lgd = legend;
461 %lgd.NumColumns = 2;
462 lgd.FontSize = 7;
463
464 subplot(3,2,4)
465 plot(z_vec,phi_hat_z_4(1,:),z_vec,phi_hat_z_4(2,:),z_vec,phi_hat_z_4(3,:),z_vec,
    ↪ phi_hat_z_4(4,:),z_vec,phi_hat_z_4(5,:))

```

```

466 title(['Potencial Electrico  $\Phi$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_4)],'Interpreter','latex')
467 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
468 ylabel('Potencial Electrico  $\Phi$ ','Interpreter','latex')
469 legend({' $K_m=\$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]'$  ', [' $K_m=\$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'$ 
    ↪ ], [' $K_m=\$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'$ '], [' $K_m=\$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'$ '],
    ↪ [' $K_m=\$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'$ ]},'Interpreter','latex','Location','northeast')
470 lgd = legend;
471 %lgd.NumColumns = 2;
472 lgd.FontSize = 7;
473
474 subplot(3,2,5)
475 plot(z_vec,phi_hat_z_5(1,:),z_vec,phi_hat_z_5(2,:),z_vec,phi_hat_z_5(3,:),z_vec,
    ↪ phi_hat_z_5(4,:),z_vec,phi_hat_z_5(5,:))
476 title(['Potencial Electrico  $\Phi$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_5)],'Interpreter','latex')
477 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
478 ylabel('Potencial Electrico  $\Phi$ ','Interpreter','latex')
479 legend({' $K_m=\$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]'$  ', [' $K_m=\$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'$ 
    ↪ ], [' $K_m=\$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'$ '], [' $K_m=\$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'$ '],
    ↪ [' $K_m=\$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'$ ]},'Interpreter','latex','Location','northeast')
480 lgd = legend;
481 %lgd.NumColumns = 2;
482 lgd.FontSize = 7;
483
484 subplot(3,2,6)
485 plot(z_vec,phi_hat_z_6(1,:),z_vec,phi_hat_z_6(2,:),z_vec,phi_hat_z_6(3,:),z_vec,
    ↪ phi_hat_z_6(4,:),z_vec,phi_hat_z_6(5,:))
486 title(['Potencial Electrico  $\Phi$  en  $\hat{t}=\$ ', num2str(t_hat_6)],'Interpreter','latex')
487 xlabel('Distancia ( $\chi$ )','Interpreter','latex')
488 ylabel('Potencial Electrico  $\Phi$ ','Interpreter','latex')
489 legend({' $K_m=\$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]'$  ', [' $K_m=\$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'$ 
    ↪ ], [' $K_m=\$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'$ '], [' $K_m=\$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]'$ '],
    ↪ [' $K_m=\$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'$ ]},'Interpreter','latex','Location','northeast')
490 lgd = legend;
491 %lgd.NumColumns = 2;
492 lgd.FontSize = 7;
493
494 %% Gráfico de Tasa de reacción
495
496 r_1 = zeros(length(t_C_pos_hat_1),1);
497 r_2 = zeros(length(t_C_pos_hat_1),1);
498 r_3 = zeros(length(t_C_pos_hat_1),1);
499 r_4 = zeros(length(t_C_pos_hat_1),1);
500 r_5 = zeros(length(t_C_pos_hat_1),1);
501 t_r = zeros(length(t_C_pos_hat_1),1);
502
503
504
505 for i=1:(length(t_C_pos_hat_1))
506     r_1(i) = (P.Vmax * C_pos_hat_1(i,1)) / ((Km_2/P.C_b) + C_pos_hat_1(i,1));
507     r_2(i) = (P.Vmax * C_pos_hat_2(i,1)) / ((Km_2/P.C_b) + C_pos_hat_2(i,1));
508     r_3(i) = (P.Vmax * C_pos_hat_3(i,1)) / ((Km_3/P.C_b) + C_pos_hat_3(i,1));
509     r_4(i) = (P.Vmax * C_pos_hat_4(i,1)) / ((Km_4/P.C_b) + C_pos_hat_4(i,1));$$$ 
```



```

510     r_5(i) = (P.Vmax * C_pos_hat_5(i,2)) / ((Km_5/P.C_b) + C_pos_hat_5(i,2));
511     t_r(i) = t_C_pos_hat_1(i);
512 end
513
514 % r_1 = [];
515 % t_1 = [];
516 % i = 1;
517 % while C_pos_hat_1(i,1) <= 20
518 %     r_1_actual = (P.Vmax * C_pos_hat_1(i,1)) / ((Km_1/P.C_b) + C_pos_hat_1(i,1)
↪ );
519 %     t_1_actual = t_C_pos_hat_1(i);
520 %     r_1(end+1) = r_1_actual;
521 %     t_1(end+1) = t_1_actual;
522 %     i = i + 1 ;
523 % end
524
525 figure(4)
526 plot(t_r,r_1,t_r,r_2,t_r,r_3,t_r,r_4,t_r,r_5)
527 title('Tasa de reaccion $r_+(\hat{C}_+(\chi = 0, \hat{t}))$', 'Interpreter', 'latex')
528 ylabel('Tasa de Reaccion $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$', 'Interpreter', 'latex')
529 xlabel('Tiempo $\hat{t}$', 'Interpreter', 'latex')
530 legend({'$K_m=$ ', num2str(Km_1), ' [mol/L]' }, ['$K_m=$ ', num2str(Km_2), ' [mol/L]'
↪ ], ['$K_m=$ ', num2str(Km_3), ' [mol/L]'], ['$K_m=$ ', num2str(Km_4), ' [mol/L]' ],
↪ ['$K_m=$ ', num2str(Km_5), ' [mol/L]'],'Interpreter', 'latex', 'Location', 'northwest')

```


Anexo E

Gráficos de Superficie del Modelo Original

E.1. Configuración de Referencia

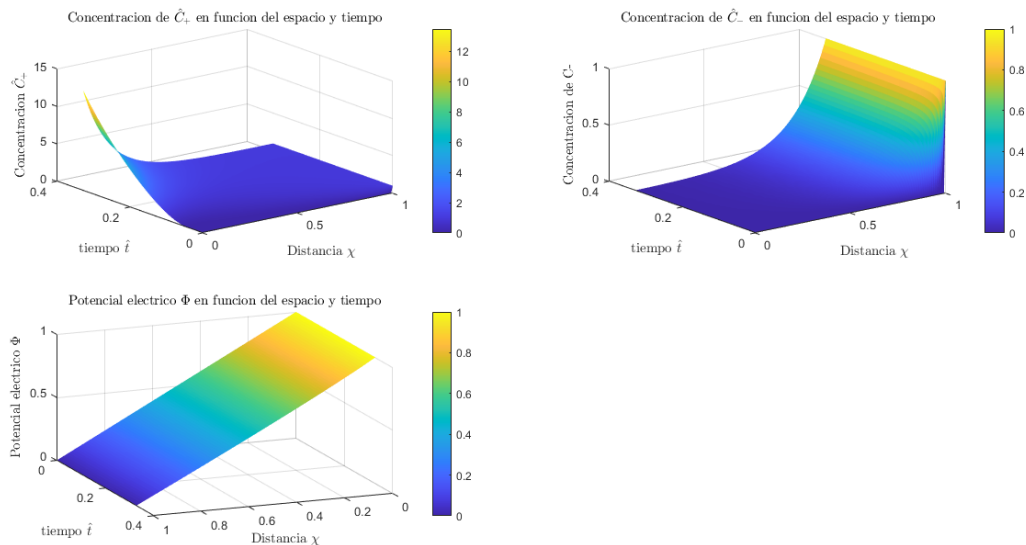


Figura E.1: Gráficos de superficie de las concentraciones \hat{C}_+ , \hat{C}_- y el potencial eléctrico Φ utilizando los datos de la configuración de referencia. Elaboración Propia.

E.2. Errores de divergencia

Se presentan dos gráficos de superficie que representan simulaciones que conllevan una divergencia. Esto se traduce a obtener un valor extremadamente alto de cationes, para luego dar un salto a valores negativos o que no tienen sentido físico luego de ese punto.

Estas divergencias se dan con mayor rapidez con valores altos de C_b y V_0 .

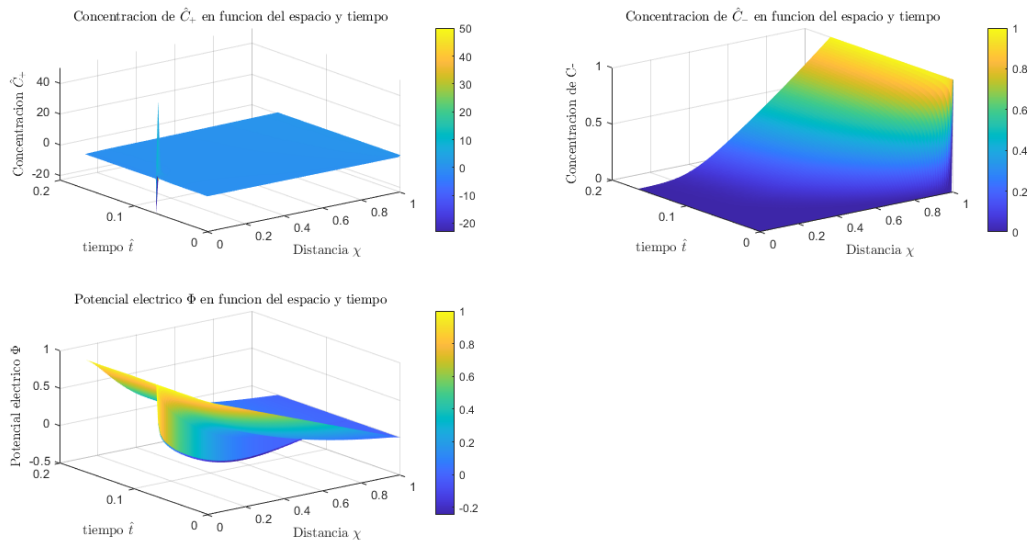


Figura E.2: Gráficos de superficie de las concentraciones \hat{C}_+ , \hat{C}_- y el potencial eléctrico Φ utilizando $C_b = 0, 1$ [mol/L]. Elaboración propia

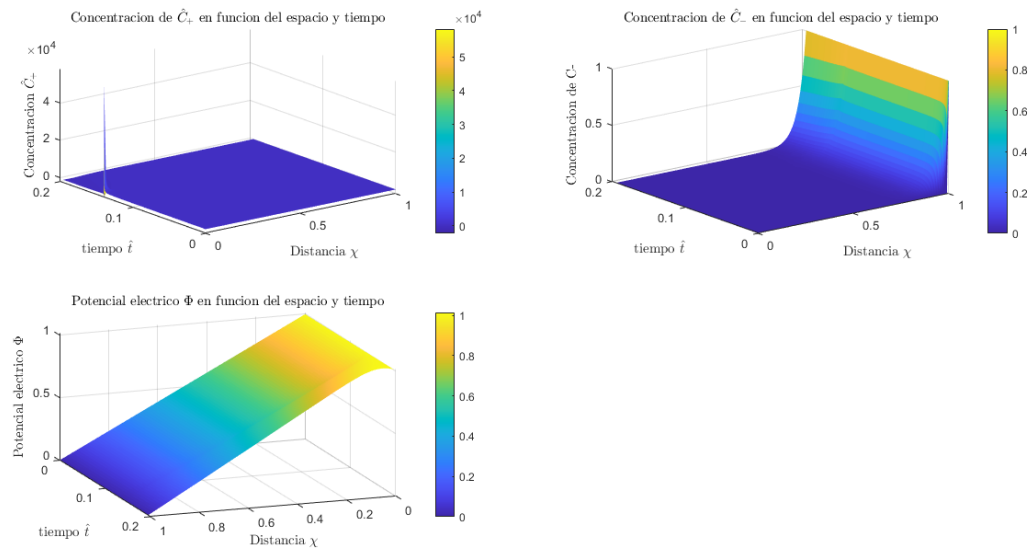


Figura E.3: Gráficos de superficie de las concentraciones \hat{C}_+ , \hat{C}_- y el potencial eléctrico Φ utilizando $V_0 = -0, 5$ [V]. Elaboración propia.