



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELO MATEMÁTICO DE UN REACTOR ANAEROBIO  
CON BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS PARA EL  
TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DEL PROCESO DE  
FLOTACIÓN DE UNA PLANTA MINERA**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS**

PRESENTA:

**I.Q. LUIS OJEDA BERRA**

TUTOR:

**PROFA. DRA. ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN  
DOMÍNGUEZ DE BAZÚA**



2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda (Facultad de Química, UNAM)  
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera (Facultad de Química, UNAM)  
Vocal: Dra. Georgina Fernández Villagómez (Facultad de Ingeniería, UNAM)  
1<sup>er</sup> Suplente: M.I. Manuel Vázquez Islas (Facultad de Química, UNAM)  
2<sup>do</sup> Suplente: Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez (Facultad de Química, UNAM)

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio E-301, Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental,  
Facultad de Química, UNAM

Tutor principal

---

Dra. Ing, María del Carmen  
Durán Domínguez de Bazúa

Sustentante

---

I.Q. Luis Ojeda Berra



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**VOTO APROBATORIO**

DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS  
COORDINADOR DEL PROGRAMA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que hemos leído la tesis intitulada

**MODELO MATEMÁTICO DE UN REACTOR ANAEROBIO CON  
BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS PARA EL TRATAMIENTO  
DEL EFLUENTE DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE UNA PLANTA  
MINERA**

para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA en el campo del conocimiento de INGENIERÍA QUÍMICA (PROCESOS), que presenta el alumno con número de cuenta 097569471, Ing. Químico

**OJEDA BERRA LUIS**

Consideramos que, de acuerdo con los requisitos, le otorgamos el voto asentado abajo.

Quedamos enterados(as) de que formaremos parte del jurado en la fecha y hora en que se nos comunicará posteriormente.

Atentamente,  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D.F.

	FIRMA	FECHA	SÍ	NO
Presidente: Dr. Bazúa Rueda Enrique Rodolfo		19 Mayo 08	✓	
Vocal: Dr. Herrera Najera Rafael		10 Junio 08	✓	
Secretario: Dra. Fernández Villagómez Georgina		9/ junio/08	✓	
Primer Suplente: M.I. Vázquez Islas Manuel		19/ mayo/08	✓	
Segundo Suplente: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa		Vi. 23/Abril/08	✓	

c.c.p. SACC de Ingeniería Química

## AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca de posgrado otorgada para la realización de esta investigación

A la mina en estudio por la información, los análisis realizados y las facilidades brindadas

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico DGSCA

Al Ing. Jesús Díaz Barriga Arceo, de la Subdirección de Planeación Académica de la DGSCA

A la Facultad de Química

A la UNAM

A mi tutora la Dra. En Ing. María del Carmen Durán de Bazúa

Al Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

Al Dr. Rafael Herrera Nájera

A la Dra. Gerogia Fernández Villagómez

Al MI Manuel Vázquez Islas

A Elibidú

A la familia

A todos los que me faltó mencionar aquí

En memoria de Luger

懸命の戦いは名誉と、必要なときうまく戦ったり、  
名誉とおよび生きている名誉と、死ぬ戦う!

## ÍNDICE

	Pág.
Jurado Asignado	2
Voto aprobatorio	3
Agradecimientos	4
Índice	5
Índice de tablas	8
Índice de figuras	9
Resumen	12
Abstract	13
Capítulo I	14
Introducción	14
1.1 la industria minera en México	14
1.2 Antecedentes del caso de estudio	15
1.3 Breve descripción del proceso productivo de la mina en estudio	15
1.4 Comparación de tecnologías existentes para disminuir el consumo de agua en la industria minera	18
1.5 Principios del modelado	20
1.5.1 ¿Qué es un modelo?	20
1.5.2 Construcción de un modelo	21
1.5.3 Tipos de modelos según su aplicación	23
1.5.4 Tipos de modelos según sus características	24
1.5.5 Características generales de un modelo	25
1.5.6 Factores y mecanismos controlantes	26
1.6 Justificación de ésta investigación	27
1.7 Hipótesis	28
1.8 Objetivo	28
1.9 Alcances	28
Capítulo II	29
Fundamentos	29
2.1 Proteínas y enzimas	29
2.2 Reacciones enzimáticas, consumo de sustrato	30
2.3 Inhibición enzimática	32
2.4 Inhibición por el pH	35
2.5 Reproducción bacteriana	37
2.6 Ciclo biológico del azufre	38
2.7 Bacterias sulfatorreductoras	40
2.8 Toxicidad del oxígeno sobre las BSR y las BMG	41
2.9 Toxicidad de los compuestos de azufre sobre las BSR	44
2.10 Tratamientos anaerobios, competencia y simbiosis bacteriana	45
2.11 Características “especiales” de los biorreactores	47

2.12 Reactores RALLFA (UASB)	48
2.13 Utilización de los reactores RALLFA	50
2.14 Formación y crecimiento del lodo granular	51
2.15 Sedimentación de los gránulos de lodo	55
2.16 Fluidificación y distribución de las fases en el RALLFA	57
2.17 Coeficiente de difusión de especies sólidas y líquidas en el RALLFA	63
2.18 Viscosidad y densidad de la mezcla en el RALLFA	68
2.19 Transferencia de masa interfacial	72
2.20 Transferencia de calor	76
2.21 Equilibrios de disociación en la mezcla del RALLFA	77
2.22 Equilibrios de precipitación en la mezcla del RALLFA	79
2.23 Equilibrios en condiciones no ideales	82
2.24 Métodos numéricos	83
2.24.1 Ecuaciones diferenciales	84
2.24.2 Métodos de diferencias finitas	84
2.24.3 Métodos de Runge-Kutta	86
2.24.4 Método de líneas	91
2.24.5 Método de Newton-Raphson y de la secante	91
2.25 Consideraciones finales	94
	Pág.
Capítulo III Metodología	95
3.1 Obtención de información bibliográfica y levantamiento de información de campo	95
3.2 Caracterización de muestras del agua residual a tratar	95
3.3 Ensayos con bacterias sulfatorreductoras	98
3.4 Cultivos madre de BSR	98
3.5 Desarrollo del modelo	99
3.5.1 Definición del problema	100
3.5.2 Identificación de los factores y mecanismos controlantes	102
3.5.3 Evaluación de datos	105
3.5.4 Desarrollo de expresiones matemáticas	108
	Pág.
Capítulo IV Resultados y discusión	110
4.1 Expresiones matemáticas y consideraciones alrededor de ellas	110
4.1.1 Balance de materia diferencial para microorganismos activos e inactivos (sólidos)	110
4.1.2 Ecuaciones constitutivas para los sólidos	111
4.1.3 Balance de material diferencial para especies en disolución líquida	118
4.1.4 Ecuaciones constitutivas para las especies líquidas	119

(disueltas en la mezcla del reactor	
4.1.5 Ecuaciones constitutivas para la cinética de los microorganismos	119
4.1.6 Reacciones químicas	123
4.1.7 Ecuaciones de balance de materia para gases	123
4.1.8 Ecuaciones constitutivas para los gases	124
4.1.9 Equilibrios fisicoquímicos	127
4.1.10 Esquema general de cálculos	127
4.2 Resultados de la versión BETA	128
4.2.1 Métodos numéricos utilizados para resolver los balances de materia de bacterias	128
4.2.2 Métodos numéricos utilizados para resolver los balances de materia de los solutos	131
4.2.3 Métodos numéricos para el cálculo del pH	132
4.2.4 Corrida de prueba	133
4.2.4.1 pH	134
4.2.4.2 Bacterias	136
4.2.1.3 Velocidad final, viscosidad, densidad y diámetro de los gránulos de lodo	138
4.2.1.4 Biogás, difusión, retención de gas en el reactor y $K_LA$	140
4.2.1.5 Balances de materia generales	143
4.3 Consideraciones finales	146
4.3.1 Perspectiva del modelo	146
4.3.2 Origen de las ecuaciones planteadas	147
4.3.3 Escalas de tiempo	148
4.3.4 Paquete de reacciones bioquímicas	148
4.3.5 Ecuaciones exponenciales	148
4.4 Discusión final	149
4.4.1 Hasta donde se llegó en esta investigación	149
4.4.2 Cómo llegar a un modelo aplicable, trabajo futuro sobre el modelo	150
4.4.2.1 Solución del modelo	150
4.4.2.2 Verificar la solución del modelo	151
4.4.2.3 Calibrar del modelo	151
4.4.2.4 Validar el modelo	152
4.4.3 Consideraciones para enriquecer la información experimental que mejore las simulaciones del modelo	153
4.4.3.1 Composición bacteriana de la biomasa	153
4.4.3.2 Formación de los gránulos de lodo	153
4.4.3.3 Dinámica de unión y desunión de las bacterias a los gránulos	154
4.4.3.4 Transporte de masa intragranular	155
4.4.3.5 Transporte de masa, interfase y difusión	155
4.4.3.6 Estudio de los equilibrios líquido-gas para	155



	mezclas complejas con electrolitos	
	4.4.3.7 Estudio del cambio del potencial químico en soluciones electrolíticas concentradas	156
	4.4.3.8 Estudio de los equilibrios fisicoquímicos	156
	4.4.3.9 Estudio de los fenómenos de precipitación	157
	4.4.3.10 Cambio de las constantes cinéticas	157
		Pág.
Capítulo V	Conclusiones y recomendaciones	158
	5.1 Conclusiones	158
	5.2 Recomendaciones	159
	5.3 Comentario final	160
		Pág.
Anexos		161
	Apéndice 1 Reacciones químicas	161
	Apéndice 2 Cinética bacteriana	164
	Apéndice 3 Producción y consumo de sustratos en el reactor	168
	Apéndice 4 Equilibrios fisicoquímicos	172
	Apéndice 5 Gráficas de disociación para las diferentes especies consideradas	175
Referencias		179
Nomenclatura		187
Glosario		193
		Pág.
Tablas		
1.1.	Comparación de diversas tecnologías para el tratamiento del efluente del proceso de la empresa minera	19
1.2.	Ejemplos de aplicaciones y objetivos generales de modelos	23
1.3.	Tipos de expresiones matemáticas generalmente encontradas en diferentes tipos de modelos matemáticos	25
2.1.	Compuestos de azufre inorgánicos de relevancia biológica <sup>23</sup>	39
2.2.	Algunas reacciones metabólicas de las BSR y sus cambios de energía libre de Gibbs	41
2.3.	Proteínas involucradas en la defensa contra el oxígeno o especies reactivas a él (solo se muestran proteínas clave estrictamente determinadas)	43
2.4.	Actividades específicas a diferentes concentraciones de oxígeno	44
2.5.	Algunos ejemplos de correlaciones existentes para el cálculo de la retención de gas.	62
2.6.	Ejemplos de correlaciones para calcular la viscosidad de una lechada (lecho fluidificado). <sup>64</sup>	70
2.7.	Expresiones para calcular el coeficiente de transferencia de materia.	76

3.1a.	Análisis de las muestras recolectadas en la mina, realizados por el CIDT el 8 de enero del 2008 (se pone en negritas los resultados de las muestras acidificadas del cárcamo de bombeo)	96
3.1b.	Análisis de las muestras recolectadas en la mina, realizados por el CIDT el 8 de enero del 2008 (se pone en negritas los resultados de las muestras acidificadas del cárcamo de bombeo)	87
3.2.	Composición del medio de cultivo para obtener las BSR con las que se inocularán los reactores anaerobios	99
3.3.	Variación de concentraciones de diferentes iones del agua del efluente del proceso de flotación de la empresa minera.	106
3.4.	Constantes cinéticas encontradas en diferentes fuentes que se usan en el modelo Tabla de constantes cinéticas para la inhibición encontradas en diferentes fuentes que se usan en el modelo	107
3.5.	Constantes cinéticas para la inhibición encontradas en diferentes fuentes que se usan en el modelo	108
3.6.	Información fisicoquímica para los cálculos.	109
4.1.	Valores de los parámetros de las ecuaciones	133
4.2.	Dimensiones del reactor	134
4.3.	Información adicional para el arranque	134
4.4.	Alimentación y salidas del reactor, información para el balance	145
4.5.	Eficiencia del reactor simulado	147
Figuras		Pág.
1.1.	Esquema de proceso simplificado de la mina	16
1.2.	Proceso de construcción de un modelo útil	21
1.3.	Características y/o factores que un modelo toma de la realidad y los errores e imperfecciones que se cometen	27
2.1a.	Inhibición Competitiva Representación del esquema de reacción entre la enzima, el sustrato y el inhibidor.	33
2.1b.	a) Gráfica de Michaelis-Menten b) Gráfica de Lineweaver-Burk, las concentraciones de inhibidor son $1 < 2 < 3$	33
2.1c.	El inhibidor compite con el sustrato por la enzima	33
2.2a.	Inhibición incompetitiva: Representación del esquema de reacción entre la enzima, el sustrato y el inhibidor	34
2.2b.	Inhibición incompetitiva: a) Gráfica de Michaelis-Menten b) Gráfica de Lineweaver-Burk, las concentraciones de inhibidor son $1 < 2 < 3$	34
2.3.	El inhibidor se une al complejo [ES] y no compite en si por la enzima.	34
2.4.	El inhibidor se une al complejo ES y a la enzima E ya la unión del sustrato y la enzima no afecta al inhibidor.	34
2.5a.	Inhibición no competitiva: Representación del esquema de reacción entre la enzima, el sustrato y el inhibidor.	35
2.5b.	Inhibición no competitiva: a) Gráfica de Michaelis-Menten b) Gráfica de Lineweaver-Burk, las concentraciones de inhibidor son $1 < 2 < 3$	35

2.6.	Relación entre la actividad enzimática y el pH para diferentes casos de enzimas, aquí se observa que tanto es afectada su actividad respecto a variaciones del pH.	36
2.7.	Ciclo biológico del azufre	39
2.8.	Actividad total (■), metanogénica (▲) sulfatorreductora (◄), en el ensayo simultáneo par lodo granular (A) y para la biopelícula adherida (B).	46
2.9.	Competencia por el sustrato entre diferentes géneros de bacterias	46
2.10.	Esquema de un RALLFA	49
2.11.	Esquema simplificado de reacciones que se dan en el tratamiento anaerobio de efluentes que contienen tereftalato	51
2.12.	Gránulos de lodo anaerobio, provenientes de una planta de tratamiento para el efluente de una fábrica de papel en Roermond, Holanda	52
2.13.	Formación de los gránulos de lodo	52
2.14.	Comparación de la sedimentación de un lodo granular, floculento y disperso después de 5 minutos de tiempo de sedimentación	53
2.15.	Formas de fluidificación dentro de reactores de lecho.	58
2.16.	Tipo de flujo de acuerdo a la velocidad superficial del gas (relacionada con el espacio volumétrico que ocupa éste en el reactor) y el diámetro del reactor	59
2.17.	Relación que hay entre la retención de sólidos (porosidad del lecho) respecto a la tasa SSV/SST	61
2.18a.	Representación esquemática de un RALLFA y la concentración de sólidos	63
2.18b.	Simplificación del perfil de concentración de sólidos en el RALLFA	63
2.19a.	Perfil de velocidad en una capa de líquido causado por la salida de una burbuja	67
2.19b.	Variación respecto al tiempo del perfil de velocidad en una capa de líquido causado por la salida de una burbuja	67
2.19c.	Perfil de velocidad simplificado en una capa de líquido causado por la salida de una burbuja	67
2.19d.	Diagrama de cuerpo libre de una capa de agua con masa "m".	67
2.20.	Densidad de los gránulos de lodo vs la tasa SSV/SST	71
2.21.	Diámetro del gránulo de lodo vs la relación SSV/SST	72
2.22.	Distribución de diámetro de gránulos de lodo en una muestra de lodo anaerobio	72
2.23.	Transporte del reactivo "i", cambios de su concentración al desplazarse hacia la zona de bacterias activas.	73
2.24.	Transporte del producto gaseoso "i", cambios de su concentración al desplazarse hacia la burbuja	75
2.25.	Diagrama pM vs pA	81
2.26.	Deducción del método de Runge-Kutta	87
2.27.	Interpretación gráfica del método de Runge-Kutta de 4o orden	90
2.28.	Deducción del método de Newton-Raphson <sup>105</sup>	91
2.29a.	La función tiene raíces complejas	93

MODELO MATEMÁTICO DE UN REACTOR ANAEROBIO CON BACTERIAS  
SULFATORREDUCTORAS PARA EL TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DEL PROCESO DE  
FLOTACIÓN DE UNA PLANTA MINERA

---

2.29b.	La raíz de la función es un punto de inflexión, donde la segunda derivada se hace cero	93
2.29c.	Valor inicial muy lejos de la raíz, la función “atrapa” la iteración.	93
3.1.	Pasos sistemáticos para la construcción de modelos	100
4.1.	Esquema de cálculo para “hacer trabajar” las ecuaciones del modelo	129
4.2.	Perfil de valores de pH dentro del RALLFA	135
4.3.	Perfil de concentración de bacterias dentro del RALLFA	136
4.4.	Perfil de concentración de bacterias en escala logarítmica.	137
4.5.	Proporción de los diferentes grupos bacteriales utilizados en la corrida de prueba	137
4.6.	Perfil de la velocidad final de las bacterias	139
4.7.	Perfil de la viscosidad de la mezcla	139
4.8.	Perfil de diámetro de gránulos de lodo	140
4.9.	Perfil de fracciones mol de cada gas	141
4.10.	Perfil de valores del coeficiente de transferencia de masa	142
4.11.	Retención de gas en el reactor	142
4.12.	Perfil de valores del coeficiente de difusión	143
4.13.	Flux de gas en el reactor	144

## RESUMEN

Los efluentes de empresas mineras llevan una gran cantidad de metales disueltos, potencialmente tóxicos. Lo que se busca es estabilizarlos para disminuir el riesgo que representan, consumir menos agua fresca y agregar parte de los metales que estos efluentes contienen, al material extraído de la mina. Para lograr estos fines, esta investigación tuvo como objetivos: Plantear un modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para tratar los efluentes líquidos de estas empresas y sugerir futuras líneas de investigación y/o experimentos que robustezcan el modelo (para investigaciones futuras), estudiando los mecanismos del funcionamiento del reactor anaerobio y realizando una prueba de cálculo del modelo propuesto, que muestre que es posible la obtención de la solución numérica, utilizando paquetes de cómputo. Mediante visitas a una empresa minera cooperante, análisis de laboratorio, una gran búsqueda bibliográfica, consultas a diversos especialistas y simulaciones de prueba, se elaboró un modelo matemático del proceso de tratamiento anaerobio para estos efluentes que incluye el transporte de masa (convección y difusión), reacciones químicas acopladas a la cinética y reproducción bacteriana, las reacciones fisicoquímicas entre las especies químicas presentes y el transporte de masa entre las fases líquida, sólida y gaseosa. Finalmente, se concluye que se hizo un modelo matemático modular, flexible, que representa adecuadamente la dinámica del reactor anaerobio, mismo que es base para el desarrollo de una herramienta de cálculo útil. Se sugirieron líneas de investigación a partir del estudio de los fenómenos ya descritos y se realizó un programa de cómputo de prueba, en Excel, que muestra que sí es posible resolver dicho modelo numéricamente.

Palabras clave: Modelo matemático, reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA

## ABSTRACT

The effluents of mining companies carry a great amount of dissolved metals, potentially toxic. What it is looked for is to stabilize them to diminish the risk represented, to consume less fresh water, and to add part of these metals contained in the effluent to those extracted from the mine. In order to achieve these goals, this investigation objectives were: To raise a mathematical model of an anaerobic reactor with sulphate reducing bacteria to deal with the liquid effluents of these companies, and to suggest future lines of investigation and/or experiments which strengthen the model (for future investigations), studying the mechanics of the operation of the anaerobic reactor and carrying out a test of calculation of the proposed model, that demonstrated that the numerical solution is possible using computer packages. By means of visits to the cooperating mining company, laboratory analyses, a huge bibliographical research, consultations to diverse specialist and test simulations, the mathematical model of the process of anaerobic treatment for these effluents was done. It includes mass transport (convection and diffusion), chemical reactions linked with the kinetic and bacterial growth, physicochemical reactions between the different chemical compounds and the mass transport between the liquid, solid and gaseous phases. Finally, it can be concluded that a flexible mathematical model could be developed that suitably represents the anaerobic reactor dynamics. This model is the foundation to develop a practical and useful tool of calculation. Lines of investigation were suggested from the study of the phenomena already described and a test software was typed in Excel, in order to verify that it is possible to obtain a numerical solution of the model.

Key words: Mathematical model, upflow anaerobic sludge blanket reactor

---

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 LA INDUSTRIA MINERA EN MÉXICO

La industria minera es una de las actividades económicas más importantes en México, directamente contribuye con el 1.5% del PIB nacional y representa el 2.4% de la producción mundial, ocupando el 4to lugar en Latinoamérica y el 9º en el mundo.<sup>1</sup>

También es la base de la industria siderúrgica, de construcción y química entre otras, la producción minera en México se centra en la extracción de metales diversos, siendo los principales el Cu, Zn, Ag y Pb.<sup>2</sup>

Desde la época de la colonia española, esta actividad ha generado una gran cantidad de desechos y de sitios contaminados o al menos, inapropiados para otros tipos de actividades; el número de sitios afectados ha aumentado mucho con el avance tecnológico.

El consumo de agua por la industria minera en México es del 3% respecto al consumo total de agua en el sector industrial,<sup>3</sup> aumentar el reciclaje de agua en esta industria es importante por diversos factores, entre los cuales están:

- El volumen de agua utilizada en la empresa minera puede representar una porción importante de las fuentes de agua locales.
- El transporte y/o producción de agua “fresca” tiene un alto costo.
- Al reciclar el agua es posible disminuir el consumo de los compuestos químicos utilizados en el proceso<sup>5</sup>, reduciendo el costo y el impacto ecológico.
- Las descargas de las operaciones mineras va acompañado de todos los sólidos que se desechan y de una gran cantidad de químicos, aproximadamente entre el 95 y el 98% del material procesado se desecha,<sup>6</sup> junto con los restos de los aditivos usados en el proceso, a las presas de Jales dónde, constituye un severo problema ecológico

Para disminuir el consumo de agua fresca de esta industria, es necesario desarrollar un tren de tratamiento del agua de proceso y del agua presente en la presa de jales, para ello, existen actualmente diversas tecnologías, algunas de ellas son: ósmosis inversa, electrodiálisis, sales de Ba, entre otros.

Una de las tecnologías sugeridas en una investigación anterior a ésta, realizada por el IQ Luis Pacheco<sup>7</sup>, es el uso de reactores anaerobios como parte del tratamiento del agua que sale del proceso de flotación de la mina.

El tratamiento anaerobio, solamente aplica para la fase líquida del efluente de la mina, que tiene una gran cantidad de metales y metaloides disueltos en altas



concentraciones. La fase sólida, descrita en la siguiente sección, es objeto de otros trabajos.<sup>6, 102, 103</sup>

En esta investigación se estudian los mecanismos que se dan en el tratamiento de anaerobio del efluente para proponer un modelo matemático que ayude, en investigaciones futuras, a determinar si esta propuesta es factible.

## 1.2 ANTECEDENTES DEL CASO DE ESTUDIO

La mina que es el objeto de esta investigación se encuentra en el Estado de México, en el Municipio de Zacazonapan, palabra de origen náhuatl, proveniente de 3 vocablos que son: “zacatzontetl”, que significa “césped o pasto”, “atl”, “agua” y “pa”, se traduce como “en”, lo que en conjunto significa “lugar en el agua con césped, pasto o zacates”.

Se localiza al sur de la entidad, las coordenadas geográficas son entre los paralelos 19° 00´ 17” y 19° 16´ 17” de latitud norte y del meridiano 100° 12´ 55” al meridiano 100° 18´ 13” de longitud oeste.<sup>7</sup>

Se ubica a una altura media de 1,470 metros sobre el nivel del mar, limita al norte con el municipio de Otzoloapan, al sur con la municipalidad de Tejupilco; al este con los municipios de Temascaltepec y Valle de Bravo y al oeste con Otzoloapan.

De 1994 al 2007, esta mina ha producido 317,200 toneladas de diversos minerales (principalmente Pb, Cu, Zn) y aproximadamente 7,300,000 toneladas de jales<sup>6,102,103</sup>, término proveniente de la palabra náhuatl “xalli”, que significa “arenas muy finas” y son residuos sólidos conformados por finas partículas minerales fluidificados en agua que incluyen, entre otros materiales, metales y metaloides potencialmente tóxicos en elevadas concentraciones en formas disueltas.

Estos residuos, son depositados en lugares conocidos como “presas de jales”, que son excavaciones en el terreno, con un dique de contención, cuya construcción sigue los mismos principios que las “presas de agua”, sólo que en lugar de contener a este líquido, contienen a los jales, exponiendo a éstos al intemperismo, lo que puede causar un gran daño ecológico en la zona.

La presa de jales donde se deposita tiene un área aproximada de 132,800m<sup>2</sup> y ya está llena y una segunda, en construcción, cuando se realizó este estudio y ahora en operación<sup>6</sup> pues estuvo lista hace unos cuantos meses, ya que se estima que el periodo de explotación de la mina se prolongue por alrededor de 20 años más.<sup>19</sup>

## 1.3 BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PRODUCTIVO DE LA MINA EN ESTUDIO

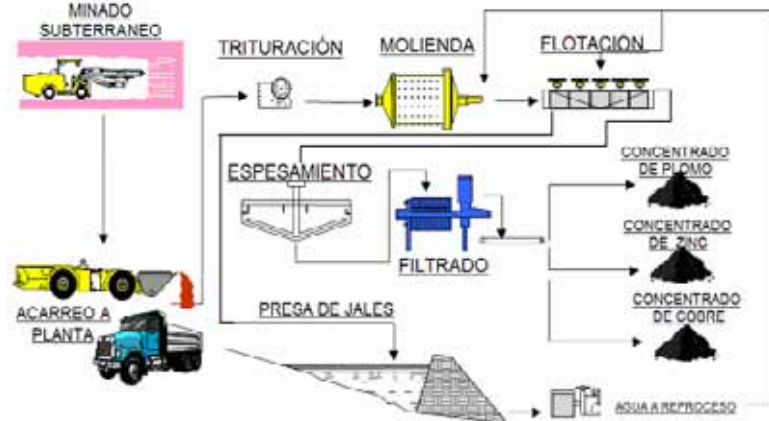
La mina en estudio explota una mena de minerales (sulfuros) de hierro, cobre, plomo y zinc principalmente. Los minerales de estos compuestos son extraídos, concentrados, almacenados y vendidos a las compañías metalúrgicas donde,



mediante la “metalurgia de extracción”, se obtienen los metales puros, mismos que son aprovechados para fabricar una gran variedad de productos (Figura 1.1).

De manera general, la mina opera de la siguiente manera.

- 1.-Extracción de los minerales
- 2.- Trituración
- 3.- Molienda
- 4.- Flotación
- 5.- Espesamiento
- 6.- Filtración



**Figura 1.1** Esquema de proceso simplificado de la mina Tomado de 7

Para lograr separar y concentrar estos minerales, la empresa utiliza procesos físicos y químicos. La tecnología utilizada es la flotación de metales que utiliza una serie de aditivos con funciones específicas. Los residuos de ellos y diversos compuestos de metales están presentes en el efluente del proceso (llamados “colas de zinc”), mismo que se bombea a la presa de jales.

La tecnología utilizada para obtener los minerales que esta mina vende (galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y pirita (FeS<sub>2</sub>), principalmente) es la flotación.

**Trituración:** Tiene tres etapas. En la primaria, los minerales extraídos pasan a una quebradora de quijada en donde se reduce el tamaño del mineral de 0.63-0.66 m a 0.12-0.15 m (25-26” a 5-6”) y se transporta a un almacenamiento temporal de carga gruesa de capacidad de 3,000 toneladas.

Posteriormente, en la trituración secundaria se reduce el tamaño de la carga a 31.75-9.5 mm (1 ¼-3/8”) y pasa por una criba de finos / gruesos. Si la partícula es mayor a 31.75 mm (1 ¼”) pasa por una quebradora giratoria (trituración terciaria) para alcanzar un tamaño de partícula menor a 9.5 mm (3/8”) (eficiencia del 95-97%) juntándose con el primer cribado y almacenándose en 5 silos de almacenamiento (de 2000 toneladas cada uno). Se utilizan aspersores de agua para reducir el polvo generado.<sup>7</sup>

**Molienda:** En esta etapa se usan 2 molinos de bolas rotatorios, con una capacidad de 73 ton/h. Se realiza en base húmeda (80% sólidos) para que la pulpa aunque tenga una densidad elevada fluya a través del molino. Durante el

proceso se adiciona el reactivo 404 (10g/ton) que es el colector de oro. El tamaño de partícula debe disminuir a 53 $\mu$ m (malla 270).

A la salida de cada molino, a la pulpa se adiciona agua y es enviada a tres hidrociclones de 25 cm (10") de diámetro para separar los finos (a malla 270) de los gruesos. Los primeros son enviados por gravedad al circuito de flotación y los gruesos se recirculan a los molinos. Al pasar al sistema de flotación, la pasta tiene 65% de sólidos.<sup>7</sup>

**Flotación:** Aquí, a la pulpa se le agregan diferentes reactivos químicos con el fin de hacer que los distintos minerales de interés, floten de manera selectiva para poderlos recuperar. Los diferentes reactivos que se agregan son:

- **Tensoactivos:** para disminuir la tensión superficial del agua, permitir la formación de burbujas y lograr que las partículas de mineral se puedan adherir a las burbujas.
- **Colectores:** Son sustancias que permiten que las partículas de minerales se adhieran a las burbujas
- **Inhibidores / activadores de flotación:** Que permiten que un mineral disminuya o aumente su respuesta respecto al proceso de flotación selectiva.

En el proceso, primero se obtiene el mineral de plomo, luego hay una etapa donde se obtienen Pb y Cu (de natas y fondos) y, finalmente, el zinc. El agua que se quiere reprocesar es la de las colas de zinc. Actualmente, estas colas son las que se bombean hacia la presa de jales y contienen aproximadamente un 20% de sólidos.<sup>7</sup>

**Espesamiento y filtración:** Esta parte del proceso es simplemente retirar el exceso de agua. Aquí, se les agrega un agente floculante (2g/ton) para ayudar a la sedimentación. Después, el concentrado pasa a unos filtros (especiales para cada mineral) para reducir el agua contenida a menos de 8%.

Todos estos aditivos y/o los productos que se generen a partir de ellos también están presentes en el efluente a tratar. La mayoría se identifican como materia orgánica.

La producción mensual de cada uno de los productos es de 2,000 ton de concentrado de plomo, 4,500 ton de concentrado de zinc y 150 ton de concentrado de cobre.<sup>7</sup>

Como ya se vio, los minerales extraídos, triturados y molidos, para poder ser aprovechados, son sometidos a un proceso que, mediante la adición de reactivos químicos diversos y en las condiciones que se realiza, constituye una atmósfera oxidante para estos minerales (sulfuros de varios metales), los cuales no son removidos por completo y, por ende, se encuentran en el efluente del proceso

como sulfatos (oxidados a partir de sulfuros por las condiciones ambientales), junto con los residuos de todos los aditivos químicos utilizados.

#### 1.4 COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS EXISTENTES PARA DISMINUIR EL CONSUMO DE AGUA EN LA INDUSTRIA MINERA

El I.Q. Luis Pacheco<sup>7</sup> analizó los posibles tratamientos del agua residual para una mina que concentra sulfuros de zinc, plomo y cobre por flotación encontrando que la tecnología que resulta atractiva por su costo y eficiencia es la conversión biológica de los sulfatos metálicos solubles a sulfuros utilizando bacterias sulfato-reductoras (BSR) dispuestas en biorreactores anaerobios, donde los metales se vuelven insolubles y pueden ser recuperados. La comparación de las distintas tecnologías se muestra en la Tabla 1.1.<sup>7</sup>

**Tabla 1.1** Comparación de diversas tecnologías para el tratamiento del efluente del proceso de la empresa minera Tomada de 7

	CaO-CaCO <sub>3</sub>	BaS	SAVMIN	CESR	Bio-reactor
Pretratamiento	No	No	No	No	Si
Agua alimentación (SO <sub>4</sub> mg L <sup>-1</sup> )	3,000	27,500	646	29,100	8,342
Efluente (SO <sub>4</sub> mg L <sup>-1</sup> )	1,219	190	69	190	198
Producción lodo	Elevado	Moderado	Moderado-elevado	Elevado	Baja-moderado
Seguimiento	Moderado-elevado	Elevado	Elevado	Elevado	Moderado-elevado
Mantenimiento	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Moderado
Costo de capital (millones de dólares)	Desconocido (bajo)	0.48 (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	0.31 (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	Desconocido	0.24 (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )
Costo de operación (dólares)	0.1 m <sup>3</sup>	0.26 m <sup>3</sup>	0.17 m <sup>3</sup>	0.70 m <sup>3</sup>	0.27 m <sup>3</sup>
Ventajas	Remoción de metales (barato)	Bajas concentraciones de sulfatos en efluente Recirculación BaS	Bajas concentraciones de sulfatos en efluente Recirculación estricta Remoción de metales	Bajas concentraciones de sulfatos en efluente Remoción de metales	Remoción de metales y recirculación de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub>
Desventajas	Baja remoción de sulfatos Producción de lodos	Baja remoción de metales Producción de lodos	Producción de lodos	Producción de lodos	Costo de fuente de carbón Producción lodos

	Osmosis inversa	SPARRO	Electrodialisis	Intercambio iónico
Pretratamiento	Si	Si	Si	No
Agua alimentación (SO <sub>4</sub> mg L <sup>-1</sup> )	4,920	6,639	4,178	4,472
Efluente (SO <sub>4</sub> mg L <sup>-1</sup> )	113	152	246	<240
Producción lodo	Bajo	Bajo	Bajo	Moderado
Seguimiento	Moderado	Moderado	Moderado	Moderado
Mantenimiento	Elevado	Elevado	Elevado	Moderado
Costo capital (millones de dólares)	0.44- 0.53	0.52	0.56-0.67	0.33-0.37
Costo de operación (dólares)	0.88	0.22	0.48	0.6
Ventajas	Gran calidad de agua	Gran calidad de agua Mejora la vida de la membrana	Gran calidad de agua	Gran calidad de agua
Desventajas	Problemas de escalamiento Baja vida de la membrana	Baja vida de la membrana	Problemas de escalamiento Baja vida de la membrana	Producción de lodo

Las bacterias sulfato-reductoras o BSR degradan un sustrato orgánico, utilizando los iones sulfato suspendidos generados por la oxidación de los minerales disueltos (mismos que se desea extraer y que son, en general, sulfuros metálicos), generando ácido sulfhídrico, éste posteriormente reacciona con los iones metálicos precipitando sulfuros de estos metales.<sup>4</sup>

Estos compuestos, son mucho menos solubles que los sulfatos y pueden ser removidos del efluente de agua de proceso por precipitación y, al eliminar los sulfatos de esa agua de proceso, se evita que éstos interfieran con el proceso de flotación<sup>8</sup> utilizado para extraer los minerales. Al recuperar los sulfuros se incrementaría la cantidad de mineral recuperado útil, aumentando las ganancias de la empresa, disminuyendo el consumo de agua, de energía, de aditivos y, definitivamente, disminuyendo el impacto ecológico de esta actividad productiva.

Existen otros cuatro inconvenientes adicionales a la presencia de sulfatos: al recircular el agua al proceso, la primera es la presencia de compuestos orgánicos, adicionados al proceso de flotación, ya que éstos pueden tener efectos activadores, inhibidores y/o floculantes en partes del proceso donde no se desean.<sup>7</sup> La segunda es la presencia de compuestos inorgánicos que, de manera general, pueden formar precipitados que afectan la selectividad en el proceso de flotación, disminuyendo la calidad del producto. La tercera es la acumulación de agentes colectores, que pueden descomponerse o formar dímeros, los cuales, también pueden afectar la selectividad del proceso y, por ende, disminuir la calidad de los productos. La cuarta es que la actividad microbiana puede causar cambios mayores en el pH (de 9.5 a <3) y en Eh (de 400mV a -200mV), en periodos de almacenamiento de 4 a 40 días y, en algunos casos, en tiempos menores.

Los 4 aspectos anteriores quedan fuera de este estudio; sin embargo, se mencionan aquí para que se tenga conciencia de ellos y, si se desean revisar aspectos de ellos con más detalle, se sugiere revisar la tesis del IQ Luis Pacheco<sup>7</sup> para una visión más amplia y publicaciones especializadas para más detalles.<sup>110, 111,112</sup>

Para el caso de esta empresa minera, la opción que parece ser más adecuada para eliminar los sulfatos y así ayudar a obtener un agua con propiedades adecuadas para ser reutilizada es la utilización de biorreactores anaerobios continuos.<sup>7</sup>

De ahí que es de interés determinar si esta opción es realmente posible dadas las características del agua a reciclar.

Este proceso probablemente será parte de todo un tren de tratamiento ya que es imposible que una sola operación permita la reutilización del agua de las “colas de zinc” en cuestión pero, una vez determinadas las características del tratamiento

anaerobio, se podrá proceder a acoplarlo con otras tecnologías. Esto último no se contempla en el presente estudio.

## 1.5 PRINCIPIOS DEL MODELADO

El hacer modelos es una de las actividades principales en la ingeniería de procesos. Su importancia se refleja de varias formas y una de ellas es que es la actividad principal de la mayoría de las grandes compañías de ingeniería en el mundo, en áreas como el diseño, la optimización y el control de procesos.<sup>87</sup> Es parte integral del manejo y administración de riesgos, particularmente en el análisis de consecuencias de eventos de riesgo como la pérdida de contención de fluidos de proceso. Es un tema frecuente en simposios y conferencias sobre sistemas e ingeniería de procesos y es motivo de cursos especializados para estudiantes universitarios y de posgrado.

Actualmente existen muchos libros que pueden consultarse, que tratan sobre el desarrollo de modelos y cómo darles solución. Algunos de ellos son muy buenos como el de Himmelblau<sup>82</sup>, el de Davies<sup>83</sup> o el de Rice<sup>84</sup> que se enfocan más en las técnicas para resolverlos. Algunos otros profundizan más sobre un tema o modelos en particular como el de Aris<sup>85</sup> o el de Denn.<sup>86</sup>

Finalmente, existen pocos textos, como es el caso del de Hangos<sup>87</sup> y el de Walas<sup>88</sup>, que se ocupan de cómo abordar el problema de definir, construir, analizar y probar un modelo.

### 1.5.1 ¿Qué es un modelo?

No más que una imitación de la realidad. Es tomar una parte de ella para que la represente y ayude a obtener un fin en particular. Un modelo matemático es una forma particular de expresar un modelo en el que se traslada esa parte de la realidad o del problema que se tiene en un problema matemático equivalente, el cual se resuelve y cuyos resultados se interpretan.

En su libro, Aris considera que la base del concepto de “modelo” es el “cambio de escala”<sup>85</sup> y, dada la cantidad de modelos que cambian la escala del problema, conservando sus principales características para obtener soluciones, es necesario que después haya que interpretar y adaptar esas soluciones a la realidad.

La tarea de hacer un modelo consiste en hacer un vínculo entre el propósito “P” con un sistema “S” mediante un conjunto de expresiones (matemáticas) “M” que, con la ayuda de una serie de experimentos “S”, puedan responder a preguntas claramente determinadas y que tienen relación directa con “P”, sobre el sistema “S”. Adaptado de 87

Para lograr esto, se necesita que el modelo al menos tenga las características siguientes:

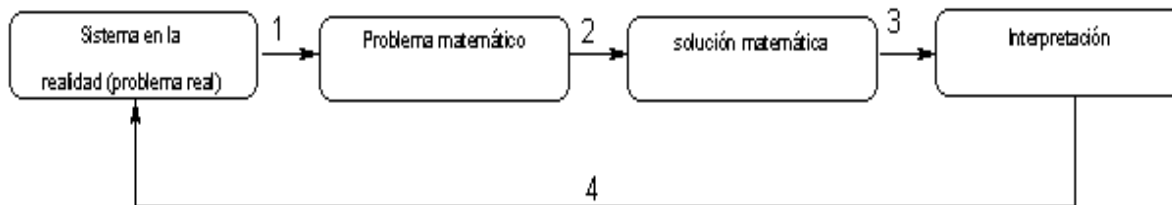
- Una respuesta de las salidas según los cambios en las entradas que al menos tenga el mismo comportamiento del sistema.
- Una estructura que represente correctamente la conexión entre las entradas, las salidas y las variables internas.
- Un comportamiento adecuado para el plazo de tiempo de interés, corto y/o largo.

A partir de lo anteriormente expuesto, se hace evidente que un modelo tiene una región determinada donde es aplicable, que se puede empezar a delimitar al construirlo y que, finalmente, se acaba de definir al compararlo con la realidad que pretende representar.

La siguiente definición de modelo se deriva de Minsky<sup>87</sup> que dice: “Un modelo M para un sistema S y un experimento E es cualquier cosa en donde E pueda ser aplicado para responder preguntas sobre S”.

### 1.5.2 Construcción de un modelo

De manera general, existen cuatro pasos importantes al hacer un modelo, mismos que se muestran en la Figura 1.2.



**Figura 1.2** Proceso de construcción de un modelo útil<sup>Tomado de 87</sup>

#### De la realidad a las Matemáticas (paso 1 de la Figura 1.2)<sup>87</sup>

En este paso, se tiene el problema de traducir o expresar el sistema o problema del mundo real en términos matemáticos, algunos aspectos claves a considerar son:

- Lo que realmente se entiende sobre el problema o sistema del mundo real.
- El propósito del modelo a construir.
- Los mecanismos gobernantes y fenómenos que ocurren en el sistema
- La forma del modelo que se necesita o se quiere.
- La manera de estructurar y documentar el modelo a construir.
- La precisión y exactitud del modelo (los resultados que da).
- La información disponible sobre el sistema ¿Cuál se puede conseguir y qué calidad y precisión tiene ésta?
- Las entradas de información del modelo, los estados internos, las salidas y las perturbaciones o problemas de él.



**Solución matemática<sup>87</sup> (paso 2 de la Figura 1.2)**

Una vez que se ha generado una descripción matemática del problema o sistema, es necesario resolverla para encontrar el valor de las variables desconocidas que representan el sistema. Aquí los puntos importantes son:

- Definir las variables que se deben incorporar en el modelo para satisfacer los grados de libertad.
- ¿Es posible resolverlo?
- Definir el tipo de solución que debe utilizarse (analítica o numérica).
- ¿La estructura del modelo se presta para aumentar la velocidad de solución o hacer a este proceso (el de solución) más robusto?
- Definir la representación más adecuada para mostrar los resultados.
- Determinar la sensibilidad de las salidas respecto a la variación de los parámetros del sistema y a la variación de las entradas.

**Interpretando los resultados<sup>87</sup> (paso 3 de la Figura 1.2)**

En esta etapa es donde se necesitan procedimientos y pruebas para revisar si el modelo ha sido correctamente implementado y comprobar si es que él imita a la realidad deseada con la precisión y exactitud adecuadas para el objetivo o fin propuestos, los puntos clave aquí son:

- Definir cómo se va a verificar la implementación del modelo.
- Definir qué tipo de validación es apropiada y factible para el caso.
- Determinar qué nivel de validación es el necesario y si la validación debe ser estática o dinámica.
- Definir el nivel de precisión apropiado en la validación.
- ¿Qué calidad y cantidad de datos son necesarios para la validación y para la estimación de parámetros?
- De acuerdo con el resultado de la validación ¿Qué se le debe agregar, quitar o modificar al modelo?
- ¿Qué nivel de simplificación es justificado?
- ¿El modelo resultante se puede identificar?
- Conocer y estudiar los parámetros del sistema, datos de entrada y perturbaciones para asegurar que el modelo pueda hacer predicciones útiles.

**Utilización de los resultados en el mundo real (paso 4 de la Figura 1.2)**

En este paso es donde los resultados del modelo se utilizan en la realidad para el fin deseado desde el principio. Algunos aspectos a cuidar son:

- El modelo debe de ser tan sencillo como sea posible, especialmente si la aplicación del modelo es “en línea”, ya que, en este caso, la rapidez es esencial, por lo que vale la pena determinar hasta qué punto se puede reducir la complejidad del modelo.
- La forma en la que se pueda actualizar el modelo y lo que se necesita para hacerlo.

- ¿Quién utilizará los resultados del modelo? ¿Cuál es la mejor manera de entregarlos? (la pregunta “para qué” es la que define el propósito del modelo y se plantea desde el principio).
- ¿Cómo será mantenido el modelo.?
- ¿Qué tipo y nivel de documentación es necesario?

La generación de un modelo es mucho más que generar simplemente ecuaciones, incluye especificarlo, el establecimiento claro de hipótesis y supuestos, generación de expresiones coherentes con lo anterior, calibración, validación, uso, mantenimiento, actualizaciones en todos los sentidos y documentación.

### 1.5.3 Tipos de modelos según su aplicación

A continuación, en la Tabla 1.2 se da una referencia sobre áreas donde los modelos se desarrollan y utilizan como herramienta.

**Tabla 1.2** Ejemplos de aplicaciones y objetivos generales de modelos

Área de aplicación	Uso y objetivo del modelo
Diseño de procesos	Análisis de factibilidad de nuevos diseños
	Evaluación técnica, económica y ambiental
	Efecto de cambios en parámetros de proceso sobre el desempeño
	Disminución en la generación de residuos
	Análisis de interacciones de proceso
Control de procesos	Prueba y examen de estrategias de control y regulación
	Análisis dinámico para cambios en los valores objetivo de operación ( <i>setpoints</i> )
	Optimizar estrategias de control para diversos fines (operaciones por lotes, de multiproductos, de paro y arranque, etc.)
Solución de problemas	Identificar causas probables para problemas de calidad
	Identificar causas probables para desviaciones de proceso
Seguridad de proceso	Detección de regímenes de operación peligrosos
	Estimación de eventos accidentales de liberación de sustancias de proceso
	Estimación de las consecuencias de escenarios de riesgo (fuego, explosiones, liberación de sustancias tóxicas, etc.)
Capacitación de operadores	Arranques y paros desde operaciones normales.
	Capacitación para respuesta a emergencias
	Entrenamiento para operaciones de rutina
Impacto ecológico	Cuantificar la tasa de emisiones para un diseño en particular (de planta, de equipo, etc.)
	Predicciones de dispersión para la liberación de sustancias al agua, al suelo y al aire
	Caracterizar y determinar el impacto social y económico
	Estimar efectos agudos de accidentes (fuego, explosiones, etc.)



### 1.5.4 Tipos de modelos según sus características

Dependiendo del criterio que se use para identificarlos, se pueden tener muchas clasificaciones. Dependiendo de la forma en que se desarrolla la construcción del modelo, se puede determinar que tipo de soluciones pueden, una vez terminado el diseño, aplicársele. Conocer esto de antemano ayuda a evitar errores en el camino. La siguiente clasificación ayuda a identificar las características que puede tener un modelo y a ligarlo a su posible origen y solución. <sup>Adaptado de 87</sup>

1. **Fenomenológicos o mecanísticos:** Son aquéllos que se derivan de los mecanismos y fenómenos ocurridos, por ejemplo, el transporte de materia o energía en un reactor. Gracias a que se conoce el mecanismo de transferencia de ambos es posible describirlos.
2. **Empíricos:** Son el resultado de la observación y experimentación. Normalmente no se conocen los principios básicos ni los mecanismos que se llevan a cabo o no con suficiente profundidad para dar una descripción satisfactoria al nivel que el modelo pretende representar. Estos modelos se pueden comparar con una caja negra con entradas y salidas ya que simplemente no se sabe o se ve que pasa adentro.
3. **Modelos estocásticos:** Estos modelos se dan cuando hay elementos en él con variaciones al azar (o de formas desconocidas), típicamente representados por distribuciones de probabilidad. Usualmente se da en variables o situaciones en las que no se logra determinar una causa y un efecto o en las que se prefiere proceder por similitudes y probabilidades.
4. **Modelos determinísticos:** Son en los que sí se logra determinar una causa y un efecto.
5. **Modelos no espaciales:** Son en los que los valores de las variables no dependen de la posición.
6. **Modelos de distribución espacial:** Son en los que los valores de las variables sí dependen de la posición.
7. **Modelos lineales:** Son relativamente sencillos y aplica en ellos el principio de superposición.
8. **Modelos no lineales:** Son relativamente sencillos y aplica en ellos el principio de superposición.
9. **Modelos continuos:** O de variable continua, ya que éstas están definidas sobre el continuo espacio-tiempo.
10. **Modelos discretos:** O de variable discreta, ya que los valores de estas variables no están definidas a lo largo de todo el continuo espacio-tiempo y sólo pueden tener valores determinados (valores discretos o individuales).

Es muy común que los modelos utilizados en ingeniería contengan características híbridas, ya que los procesos reales son muy complejos. Por ejemplo, es común que para determinar la transferencia de masa en un reactor se recurra a la fenomenología ayudada con correlaciones empíricas simples pero útiles.

Dependiendo de qué tipo de modelo se trate se puede asociar con alguna forma en particular de ecuaciones. En la Tabla 1.3 se puede ver esta relación.

**Tabla 1.3** Tipos de expresiones matemáticas generalmente encontradas en diferentes tipos de modelos matemáticos <sup>Adaptado de 87</sup>

Tipo de modelo	Tipos de expresiones	
	Problema en estado estacionario	Problema dinámico
Determinístico	Álgebra no lineal	Ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales
Estocástico	Álgebra, ecuaciones de diferencias	Ecuaciones diferenciales ordinarias estocásticas o ecuaciones de diferencias
No espaciales	Álgebra	Ecuaciones diferenciales ordinarias lineales
De distribución espacial	Ecuaciones diferenciales. En algunos casos también se utilizan las ecuaciones diferenciales elípticas	Ecuaciones diferenciales. En algunos casos también se utilizan las ecuaciones diferenciales elípticas
Lineal	Álgebra lineal	Ecuaciones diferenciales ordinarias lineales
No lineal	Álgebra no lineal	Ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales
Continuo	Álgebra	Ecuaciones diferenciales ordinarias
Discreto (separado en español)	Ecuaciones de diferencias	Ecuaciones de diferencias

### 1.5.5 Características generales de un modelo <sup>Adaptado de 87</sup>

Finalmente, se consideran varias características generales que posee todo modelo que podrían tomarse en cuenta en su construcción y en su análisis. Los modelos

1. Se pueden desarrollar por jerarquías, se pueden tener varios de ellos para diferentes propósitos o tareas variando la complejidad en términos de su estructura y área de aplicación.
2. Tienen una precisión relativa, que afecta cómo y dónde se utilizan.
3. Obligan a pensar y a identificar parámetros y variables clave en el sistema.
4. Pueden servir para dirigir y plantear experimentos futuros e investigaciones más profundas.
5. Son imperfectos siempre y todos (“Todos los modelos están equivocados, algunos son útiles” frase de George E. Box reconocido estadístico).
6. Necesitan que se estime una serie de parámetros y constantes.
7. Generalmente se trasladan de un campo a otro y de una disciplina a otra.
8. Deben mostrar el principio de parsimonia (ver glosario de términos).
9. Deben ser identificables en términos de sus variables y parámetros internos.

10. Una vez desarrollados, generalmente, pueden y en ocasiones deben ser simplificados o reducidos de orden para ser herramientas útiles.
11. Pueden ser muy difíciles o imposibles de validar adecuadamente.
12. Pueden ser muy difíciles o imposibles de resolver numéricamente.
13. Y, finalmente, al hacer un modelo, se debe considerar, además de lo ya expuesto, el costo en recursos, esfuerzo y tiempo.

### 1.5.6 Factores y mecanismos controlantes

El modelo, al imitar a la realidad, copia o toma de ella elementos que deben ser los clave para cumplir adecuadamente con su objetivo.

Dependiendo de éste y los recursos disponibles se construye el modelo con ciertas características que harán que se requiera tomar diferentes factores y detalle en ellos.

En esta empresa se consideran los siguientes aspectos:

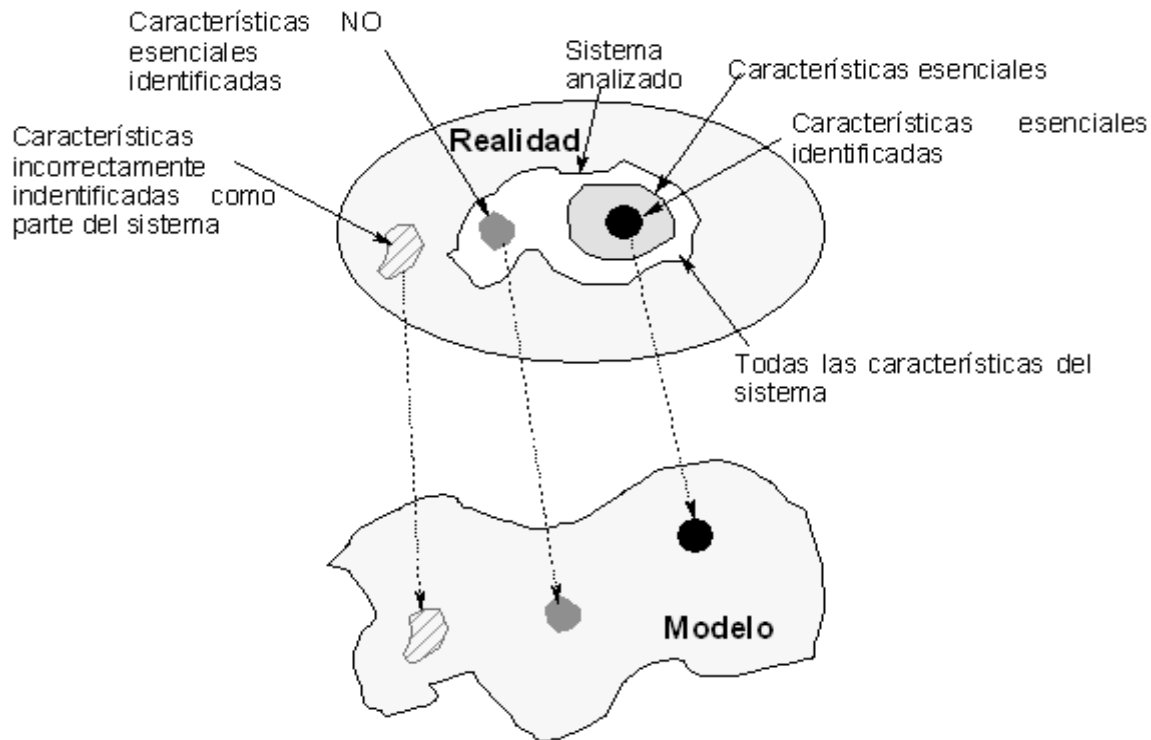
1. Siempre habrá una serie de características en la realidad que nunca serán identificadas, al menos no totalmente.
2. Solamente se identifica e incluye un subgrupo de características esenciales (que deben de ser las suficientes para el objetivo buscado), por lo que puede haber otro subgrupo de características esenciales que no se encuentren presentes en el modelo.
3. Siempre se incluyen en el modelo una serie de características no esenciales que únicamente incrementan la complejidad, el orden y el tamaño del modelo, (si este punto se exagera, el modelo se vuelve impráctico), por lo que siempre un modelo es susceptible de mejoras y simplificaciones.
4. Algunas veces se identifican incorrectamente características o factores que se incluyen en el modelo cuando realmente no son parte del sistema, proceso o problema delimitado.

Los puntos anteriores son muy dependientes de lo que los que construyen el modelo, entienden del sistema que es modelado. Generalmente son difíciles y complicados de resolver ya que requieren que los autores “cambien” la manera en que ven al sistema, al modelo y su interacción.

Por eso la cooperación multidisciplinaria, la buena comunicación, la organización, la disciplina, una clara metodología y el no perder de vista el objetivo ni la realidad son las mejores herramientas para enfrentar estos problemas.

En la Figura 1.3 se ejemplifica lo antes mencionado. Debe notarse cómo la “forma” del sistema en la realidad y del modelo no son exactamente iguales, haciendo alusión a que en estricto sentido, el modelo no se comporta como la realidad.

Al fijarse un objetivo y detallar qué características debe de tener un modelo, es como si se hiciera “un molde” al cual el modelo debe embonar.



**Figura 1.3** Características y/o factores que un modelo toma de la realidad y los errores e imperfecciones que se cometen <sup>Adaptado de 87</sup>

## 1.6 JUSTIFICACIÓN DE ESTA INVESTIGACIÓN

El efluente a tratar, muy abundante por las características del proceso de flotación para extraer y concentrar los minerales de interés, no debiera ser reutilizado en el proceso ya que tiene efectos adversos en él. Una de las causas de estos efectos adversos es la alta concentración de sulfatos que contiene.<sup>8</sup>

Con el objetivo general de tener un proceso económica y ecológicamente sustentable, es necesario reducir el consumo de agua en las empresas mineras, tanto para aprovechar mejor los recursos minerales, como para bajar los costos y para generar menos desechos.

Además de las mejoras que se hagan al proceso de flotación en sí, (producto de otras investigaciones), también es necesario desarrollar un esquema de tratamiento del efluente, para reducir los efectos adversos de recircular el agua del efluente al proceso productivo, para poder reutilizar la mayor cantidad de agua y, con ello, reducir el consumo de energía eléctrica, la generación de desechos (jales) y la necesidad de las presas de jales, que en sí mismas, constituyen un problema ecológico.

Como ya se expuso anteriormente, existen muchas tecnologías que pueden ayudar a este fin y una de las que parece ser adecuada es el tratamiento biológico con bacterias sulfatorreductoras, BSR.

Para poder determinar la viabilidad de esta opción, se recopilará la información de todos los aspectos más importantes sobre cómo funciona el tratamiento anaerobio, específicamente para este caso. Se construirá un modelo matemático que lo represente adecuadamente para que éste ayude a mostrar y, posteriormente, a demostrar si el tratamiento con bacterias sulfatorreductoras (BSR) en reactores anaerobios es viable.

Al lograr lo anterior se habrá dado un paso importante hacia el desarrollo de una industria más eficiente y hacia la disminución de todos los problemas ecológicos relacionados.

### 1.7 HIPÓTESIS

Es posible representar, mediante expresiones matemáticas, la dinámica de un proceso anaerobio que tiene lugar en un reactor de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA o UASB por sus siglas en inglés), tomando en cuenta el transporte de masa (convección y difusión), las reacciones químicas acopladas a la cinética y la reproducción o “crecimiento” bacteriano, así como las reacciones fisicoquímicas entre las especies químicas presentes en la fase líquida y en los casos que sea necesario, el equilibrio entre la especie presente en fase líquida con ella misma presente en la fase gaseosa o sólida.

### OBJETIVOS

1. Proponer un modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera.
2. Sugerir futuras líneas de investigación y/o experimentos que, para una investigación futura, investigando los mecanismos del funcionamiento del reactor anaerobio robustezcan el modelo.
3. Realizar una prueba de cálculo del modelo propuesto, que muestre que es posible la obtención de la solución numérica del modelo propuesto, incluso en el estado dinámico, utilizando un paquete o herramienta de cómputo.

### 1.9 ALCANCES o DELIMITACIONES

- Este estudio considerará únicamente al reactor anaerobio conocido como RALLFA (reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente RALLFA o UASB por sus siglas en inglés).
- Este estudio se limitará a la recopilación de información y análisis de los fenómenos que ocurren dentro del reactor y el desarrollo de ecuaciones con sus respectivas suposiciones y limitantes.
- Esta investigación no incluye fase experimental (arranque, operación y seguimiento de un RALLFA a nivel de laboratorio, precipitación de metales, efectos del agua tratada en el proceso de flotación, entre otros)

---

## CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS

Con objeto de simular lo que ocurre en el interior de un biorreactor en el que los reactivos, los catalizadores y los productos dependen de organismos vivos es importante conocer algunos términos que servirán para la modelación. A continuación se presentan estos temas.

### 2.1 PROTEÍNAS Y ENZIMAS

Las proteínas son moléculas orgánicas muy abundantes en las células vivas (incluyendo a las bacterias en general), comprenden entre el 30 y el 70% del peso seco de ellas, son componentes importantes de la célula y son sintetizadas a partir de la información genética, son parte importante de la construcción celular e intervienen, en mayor o menor grado, en el metabolismo.<sup>51</sup>

Su peso molecular va desde 5,000 hasta 40 millones, se componen de unidades llamadas  $\alpha$ -aminoácidos (existen 20  $\alpha$ -aminoácidos comunes). Éstos se unen mediante enlaces peptídicos para formar cadenas polipeptídicas (polímeros grandes no ramificados).

El peso molecular promedio de un aminoácido es de 138, al estar dentro de una proteína es de 120 ya que en el enlace peptídico se pierde una molécula de agua.

Hay proteínas simples, que solamente las forman una secuencia de aminoácidos, y conjugadas, que contienen, además, otros grupos y se clasifican de acuerdo a la composición química del grupo prostético. Por ejemplo, las lipoproteínas contienen lípidos, las nucleoproteínas contienen un ácido nucleico, las glicoproteínas contienen carbohidratos, etc.

La composición elemental promedio en peso de las proteínas simples es 50% de carbono, 7% de hidrógeno, 23% de oxígeno, 16% de nitrógeno y 3% de azufre.<sup>51</sup>

La estructura y, en consecuencia, la función de las proteínas está determinada, no sólo, por la secuencia de aminoácidos que la forma, sino por su estructura tridimensional característica, ésta dependerá de muchos factores adicionales como: los enlaces formados, los grupos funcionales que tenga, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones polares entre otros.

Hay dos conformaciones principales de proteínas<sup>51</sup>, las fibrosas y las globulares, las primeras son más fuertes físicamente e insolubles en agua, forman fibras y generalmente se les encuentra como componentes estructurales (en cilios, flagelos, membranas, etc.), las globulares en cambio, son solubles, más pequeñas, se difunden con rapidez y su conformación generalmente es esférica, la mayoría de las enzimas y proteínas de transporte son globulares.

Para entender un poco más a las proteínas y su importancia, se han identificado 4 niveles de estructura que son:

1. Estructura primaria: Es la secuencia de aminoácidos unidos por enlaces peptídico.
2. Estructura secundaria: Se refiere a la forma de la extensión o torsión helicoidal de las cadenas primarias, en las proteínas fibrosas se debe principalmente al establecimiento de puentes de hidrógeno entre los aminoácidos
3. Estructura terciaria: Se refiere al doblamiento y curvatura para formar estructuras tridimensionales más complejas, como una esfera en el caso de las proteínas globulares, debido a enlaces disulfuro covalentes, puentes de hidrógeno o enlaces salinos e interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas
4. Estructura cuaternaria: Es la forma en que las cadenas individuales se reúnen para formar una proteína multimérica debido a mecanismos mencionados en el punto 3.

Una enzima es un catalizador biológico, la mayoría de las que existen son de carácter proteínico y participan en el metabolismo de los seres vivos al hacer posible las reacciones bioquímicas que permiten la vida, sus principales características son:

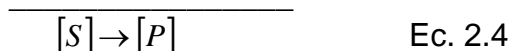
1. Alto poder catalítico
2. Son específicas (solo trabajan con un o unos sustratos determinados)
3. Su actividad puede ser regulada (controlada o inhibida) por diversos compuestos.

Las enzimas se encuentran conformadas entre 100 y 2500 aminoácidos y muchas de ellas necesitan de un cofactor, que se define como un componente no proteínico para poder llevar a cabo su actividad.<sup>51</sup> Los cofactores más frecuentes son:

1. Los iones metálicos como el  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , etc.
2. Compuestos orgánicos, a muchos de éstos los conocemos como vitaminas (especialmente las del complejo "B"), en ocasiones llegan a estar fuertemente unidos a las enzimas llegando a ser grupos prostéticos

## 2.2 REACCIONES ENZIMÁTICAS, CONSUMO DE SUSTRATO

A principios del siglo XX, se propuso el siguiente modelo de Michaelis-Menten para explicar como es que en los microorganismos se efectúan las reacciones químicas metabólicas.<sup>16</sup>





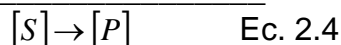
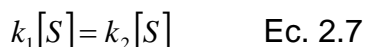
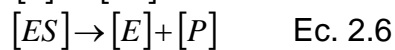
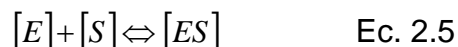
donde E representa a la enzima, S al sustrato y P al producto.

El mecanismo es simple, la enzima, específica para el sustrato a metabolizar, se combina con el éste, esta reacción es reversible. En la segunda etapa se lleva a cabo la transformación química en el sitio activo de la enzima, el sustrato se convierte en el producto y, finalmente, el producto es liberado por la enzima y ésta queda lista para repetir el ciclo.

Para desarrollar el modelo matemático, se hicieron las siguientes consideraciones<sup>16</sup>:

- La reacción del paso 1 llegan rápidamente al equilibrio (Ecuación 2.1)
- El paso 2 y 3 (Ecuaciones 2.2 y 2.3) se simplifican en uno solo y éste, es la etapa controlante (etapa más lenta), es decir, la velocidad total del proceso “ $r_s$ ” se puede describir por la velocidad de este paso.

De lo anterior se deduce el “nuevo” esquema de reacciones (ecuaciones 2.5 y 2.6) y sus correspondientes ecuaciones cinéticas



donde  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son las constantes de velocidad cinética.

Ahora, se pondrá el modelo en términos de cantidades medibles, ya que el intermediario “ES” no lo es, la concentración del complejo “ES” no se acumula cuando el sistema está en estado estacionario (en este caso el sistema está en el interior de la célula bacteriana), por lo que se puede plantear la reacción siguiente.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \quad \text{Ec. 2.9}$$

En la ecuación anterior el término de enzima libre aún es difícil de medir, para eliminarlo se usa el balance de enzima global, donde “ $E_o$ ” es la concentración total de enzima. El balance de la concentración de la enzima se expresa como:

$$[E_o] = [E] + [ES] \quad \text{Ec. 2.10}$$

Al sustituir la ecuación 2.10 en la 2.9 y despejar la concentración del complejo enzima sustrato [ES] se tiene la ecuación 2.11.

$$[ES] = \frac{k_1[E_o][S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} \quad \text{Ec. 2.11}$$



Sustituyendo la ecuación 2.11 en la 2.8 y dividiendo el numerador y el denominador entre  $k_1$  se tiene una expresión para la velocidad de reacción en términos de cantidades medibles.

$$r_{SU} = \frac{k_3 [E_0] [S]}{\frac{(k_2 + k_3)}{k_1} + [S]} \quad \text{Ec. 2.12}$$

“ $k_3[E_0]$ ” puede interpretarse como la velocidad máxima posible ya que es como si el total de la enzima disponible participara en la reacción de control y  $(k_2+k_3/k_1)$  puede ser renombrado como  $K_m$ , rescribiendo la expresión con las consideraciones se obtiene la típica expresión para la cinética enzimática de Michaelis y Menten<sup>16</sup>

$$r_{SU} = \frac{r_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$r_{SU}$  = Tasa de utilización del sustrato (masa/(volumen por tiempo) o g(sustrato)/L\*t).

La constante  $K_m$  está relacionada con la concentración de sulfato  $[s]$  a la cual se tiene la mitad de la velocidad máxima “ $r_{max}$ ”, (al ser  $K_m=S$  entonces  $S/(K_m+S) = 1/2$ ).

La ecuación 2.13 puede reacomodarse de diferentes maneras para expresarla como una línea recta y así, determinar las constantes cinéticas necesarias para cada caso ( $r_{max}$  y  $K_m$ ).

### 2.3 INHIBICIÓN ENZIMÁTICA

A la enzima activa con su cofactor se le conoce como “holoenzima” y a la que no lo está como “apoenzima”.

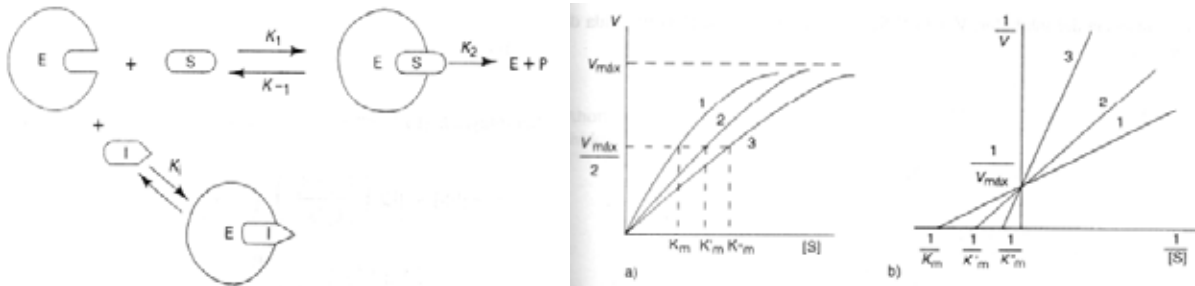
La acción de las enzimas se puede modificar por la presencia de ciertos compuestos, diferentes al sustrato y a los cofactores, denominados efectores, si el efector promueve la actividad enzimática se le denomina “activador” mientras que si la disminuye o detiene es “inhibidor”.

Existen 3 tipos de inhibición principales:

1. Competitiva
2. Incompetitiva
3. No competitiva

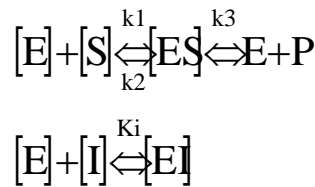
#### Inhibición competitiva

Se da cuando una sustancia tiene una estructura química y espacial análoga a la del sustrato, esta sustancia, se une al sitio activo de la enzima impidiendo la unión de esta con el sustrato (Figuras 2.1.a-c).<sup>52</sup>



**Figura 2.1a.** Inhibición Competitiva **Figura 2.1b.** a) Gráfica de Michaelis-Representación del esquema de Menten b) Gráfica de Lineweaver-Burk, las reacciones entre la enzima, el sustrato y concentraciones de inhibidor son  $1 < 2 < 3$  <sup>52</sup> el inhibidor <sup>51</sup>

Para deducir una expresión que tome en cuenta a este efecto, se sigue exactamente el mismo procedimiento que el visto en la sección 2.2 pero con el esquema de reacciones ya planteado y que se puede observar a continuación en la Figura 2.1c



**Figura 2.1c.** El inhibidor compite con el sustrato por la enzima

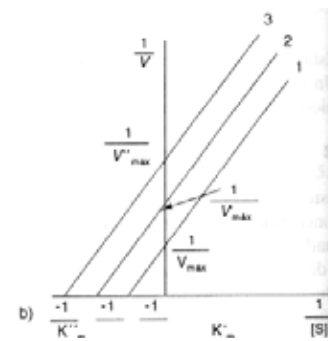
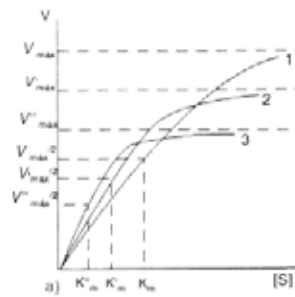
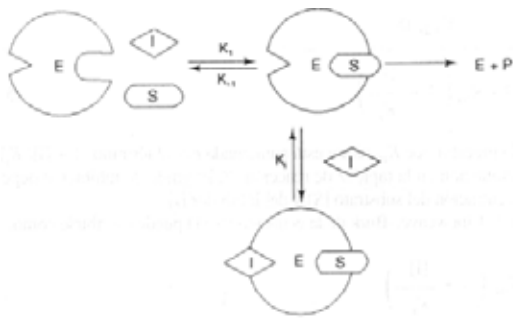
La ecuación que toma en cuenta la inhibición competitiva, que se obtiene es la siguiente:

$$r_{SU} = \frac{r_{max} [S]}{K_m \left[ 1 + \frac{[I]}{K_i} \right] + [S]} \quad \text{Ec. 2.14}$$

donde [I] es la concentración del inhibidor competitivo y  $K_i$  es la constante de equilibrio del complejo [EI] (formación y destrucción). <sup>51</sup>

### Inhibición incompetitiva

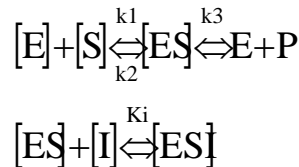
En este caso, el inhibidor se une al complejo ES pero no a la enzima libre y, por lo tanto, aunque la concentración del sustrato sea saturante, la enzima se distribuirá entre el complejo formador del producto ES y el complejo que contiene el inhibidor EIS, incapaz de dar el producto P (Figuras 2.2a y b).



**Figura 2.2a. Inhibición incompetitiva:** Representación del esquema de reacción entre la enzima, el sustrato y el inhibidor<sup>51</sup>

**Figura 2.2b. Inhibición incompetitiva:** a) Gráfica de Michaelis-Menten b) Gráfica de Lineweaver-Burk, las concentraciones de inhibidor son  $1 < 2 < 3$ <sup>51 y 52</sup>

El esquema de reacciones se presenta en la Figura 2.3



**Figura 2.3.** El inhibidor se une al complejo [ES] y no compite por la enzima

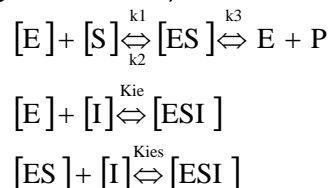
Para obtener una expresión que incluya a este fenómeno, se sigue el mismo razonamiento que en la sección anterior pero con el esquema de reacciones presentado en la Figura 2.4, el resultado se presenta a continuación

$$r_{SU} = \frac{r_{max} [S]}{\left[ 1 + \frac{[I]}{K_i} \right] + K_m} \quad \text{Ec. 2.15}$$

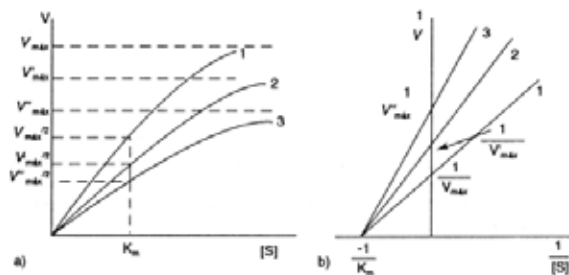
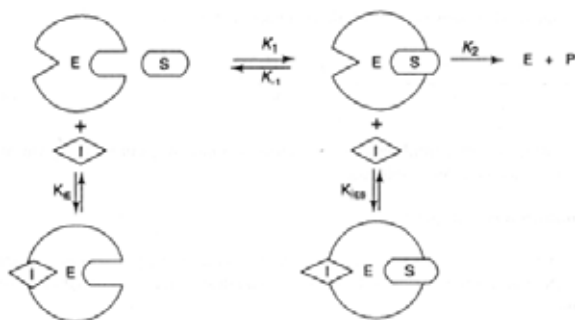
donde [I] es la concentración del inhibidor competitivo y  $K_i$  es la constante de equilibrio del complejo [ESI] (formación y descomposición).<sup>51</sup>

### Inhibición no competitiva

Para este caso, un inhibidor se puede unir a la enzima libre E y al complejo ES para formar EI e EIS, EIS no se puede descomponer para dar la enzima E, el producto P y el inhibidor I (Figuras 2.5a,b).



**Figura 2.4.** El inhibidor se une al complejo ES y a la enzima E y la unión del sustrato y la enzima no afecta al inhibidor



**Figura 2.5a.** Inhibición no competitiva Representación del esquema de reacción entre la enzima, el sustrato y el inhibidor<sup>51</sup>

**Figura 2.5b.** Inhibición no competitiva a) Gráfica de Michaelis-Menten b) Gráfica de Lineweaver-Burk, las concentraciones de inhibidor son  $1 < 2 < 3$  51 y 52

De la misma manera que en las secciones anteriores, se puede deducir expresiones que tomen en cuenta el esquema de reacción de las Figuras 2.5a,b, el resultado son las dos ecuaciones siguientes.

$$r_{SU} = \frac{r_{max} [S]}{K_m + [S]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \quad \text{Ec. 2.16}$$

$$r_{SU} = \frac{r_{max} [S]}{K_m \left( 1 + \frac{[I]}{K_{ie}} \right) + [S] \left( 1 + \frac{[I]}{K_{ies}} \right)} \quad \text{Ec. 2.17}$$

En esta ecuación se supone que  $K_{ie}=K_{ies}$  (concentraciones iguales en equilibrio).

En esta ecuación  $K_{ie}$  no es igual a  $K_{ies}$

En organismos más complejos, la cinética enzimática es más compleja y muchas enzimas no siguen el modelo descrito. Muchas enzimas encontradas en microorganismos trabajan sobre uno a tres sustratos y, sin embargo, la cinética de estas enzimas sigue el comportamiento descrito aquí, tanto que, como se verá en la sección siguiente, su reproducción se describe de manera análoga.<sup>51</sup>

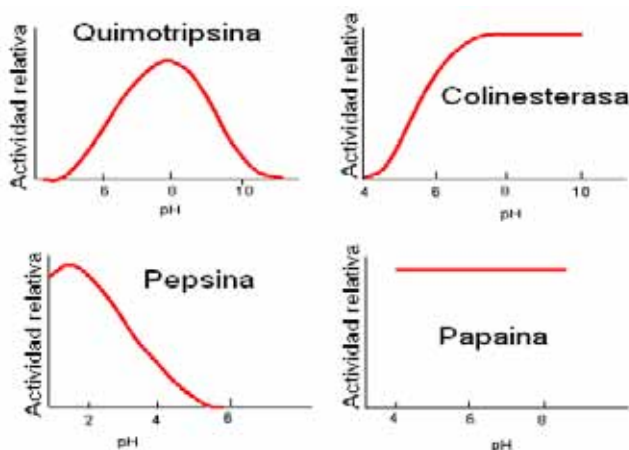
## 2.4 INHIBICIÓN POR pH

El efecto que tiene el pH sobre las bacterias es muy complejo, ya que éste afecta a las concentraciones de especies, a los equilibrios de disociación, a las proteínas y enzimas de estos microorganismos, a las rutas metabólicas y catabólicas.

El conocimiento real que se tiene sobre sus efectos es muy particular, es decir, sobre una especie particular en un ambiente controlado pero, cuando se trata de “consorcios” bacterianos y/o sustratos muy complejos, como es el caso de un RALLFA, lo que se sabe al respecto es más bien empírico que teórico.

Diferentes autores han observado en qué intervalo de valores de pH es que un grupo de bacterias se comporta, siempre ligado su reproducción a la conversión

del sustrato a tratar, como ya se mencionó, la concentración de protones libres en el medio en sí puede reaccionar como un inhibidor (y en algunos casos como activador) no competitivo, es decir, reaccionar con el sustrato y con la enzima y con el sustrato ES, varios autores, de manera empírica, han construido funciones que “sustituyen” el segundo término del lado derecho de la Ec 2.16 ( $1/(1+I/K_i)$ ). No obstante, su influencia es más compleja ya que puede desencadenar, frenar o parar toda una cadena de reacciones dentro de la célula, por esta razón se hace necesaria la observación del grupo bacteriano y su actividad para determinar los parámetros de estas funciones (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Relación entre la actividad enzimática y el pH para diferentes casos de enzimas. Aquí se observa qué tanto es afectada su actividad respecto a variaciones del pH Editado de 52

Para el caso de los microorganismos con los se trabaja (por ejemplo BSR o BMG), la forma en que se ha observado que reacciona su actividad y su reproducción respecto al cambio de pH, es como una distribución normal (esquina superior izquierda de la Figura 2.6). Con el fin de modular a la reproducción bacteriana la Dra. Angelidaki (1993) trabajó en una función de distribución normalizada que pueda emular este comportamiento, basada en la cinética enzimática de Michaelis-Menten, ésta se plantea a continuación:

$$F_{(pH)} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{pH - pH_{UL}} + 10^{pH_{LL} - pH}} \quad \text{Ec. 2.18}$$

donde pH es el valor de pH que hay en el medio,  $pH_{LL}$  = es el pH bajo (ácido) en donde ha disminuido al 50% la actividad modulada,  $pH_{UL}$  es el pH alto (básico) al cual ha disminuido al 50% la actividad modulada, el valor de pH óptimo (donde la función será “1”), es el punto medio de los límites.

## 2.5 REPRODUCCIÓN BACTERIANA

La reproducción de las bacterias, como todas las poblaciones de seres vivos, depende de la concentración de sustrato disponible y de la cantidad de BSR presentes, esto se representa como sigue:

$$\frac{d[X]}{dt} = \mu[X] \quad \text{Ec. 2.19}$$

Ahora bien, el crecimiento tiene como base la asimilación enzimática del sustrato, o sea, la conversión de éste en moléculas necesarias para la obtención de energía o como elementos estructurales de la célula, por lo que la tasa específica de crecimiento, denotada aquí como “ $\mu$ ” tiene un desarrollo análogo al del modelo de Michaelis Menten (Ec. 2.13), sustituyendo la Ec. 2.20 (que es la ecuación de Monod, quien trabajó en ella entre 1942 y 1947) en la 2.19, se obtiene la 2.21:

$$\mu_s = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{Ec. 2.20} \quad \frac{d[X]}{dt} = r_g = \frac{\mu_{\max} [S][X]}{K_m + [S]} \quad \text{Ec. 2.21}$$

$\mu$  = tasa específica de proliferación o “crecimiento” del microorganismo, con unidades de tiempo<sup>-1</sup>

$\mu_{\max}$  = tasa específica máxima de crecimiento del microorganismo, con unidades de tiempo<sup>-1</sup>

[S] = concentración en la solución del sustrato limitante del crecimiento, masa/unidad de volumen

$K_m$  = constante de velocidad media, concentración del sustrato en la mitad de la velocidad máxima de crecimiento, masa/unidad de volumen

[X] = es la concentración de microorganismos (células vivas), masa por unidad de volumen

$r_g$  = tasa de crecimiento bacterial, masa/unidad de volumen \*tiempo

Ahora, como el proceso es continuo y con sustrato finito (así se plantearon las ecuaciones anteriores)<sup>20</sup>, hay que tomar en cuenta la muerte de los microorganismos, a ésta se le conoce como metabolismo endógeno:

$$r_d = -k_d X \quad \text{Ec. 2.22}$$

$k_d$  = coeficiente de decaimiento endógeno, tiempo<sup>-1</sup>

[X] = concentración de células, masa/unidad de volumen

La ecuación 2.22 se suma a la 2.21 para tener una expresión que tome en cuenta estos factores

$$r'_g = \frac{\mu_{\max} [S][X]}{K_m + [S]} - k_d [X] \quad \text{Ec. 2.23}$$

Relacionando la utilización del sustrato y el desarrollo bacteriano, se ha observado que éste varía dependiendo de las características de este último, por lo que se tiene la siguiente ecuación, cuyo factor de proporcionalidad es conocido como “Y”<sup>18</sup>. En el Apéndice 1 están las reacciones químicas y bioquímicas y en el Apéndice 2 están las ecuaciones utilizadas para los diferentes grupos bacterianos seleccionados.

$$r'_g = -Yr_{SU} - k_d[X] \quad \text{Ec. 2.24}$$

$r'_g$ = Tasa neta de crecimiento bacterial, masa/unidad de volumen \*tiempo

Y= Coeficiente máximo de reproducción bacteriana, mg/mg (definido como la relación de la masa de células formadas en comparación con la masa consumida de sustrato, medida durante cualquier periodo de crecimiento finito dentro de la etapa de crecimiento logarítmico)

$r_{SU}$ = Tasa de utilización del sustrato, masa/unidad de volumen\*tiempo

Los efectos de la respiración endógena hacen que la producción de microorganismos que se observa se vea afectada. Este término se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Y_{OBS} = \frac{r'_g}{r_{SU}} \quad \text{Ec. 2.25}$$

### Efecto de la temperatura

La temperatura no sólo influye en la actividad metabólica de la población bacteriana, sino que tiene un efecto profundo en factores tales como la transferencia de gas y las características de asentamiento de sólidos biológicos. El efecto en la tasa de reacción de un proceso biológico se expresa generalmente de la siguiente forma<sup>18</sup>

$$r_T = r_{20} \theta^{T-20} \quad \text{Ec. 2.26}$$

$r_T$ = tasa de reacción a T (°C)

$r_{20}$ = tasa de reacción a 20°C

$\theta$ = coeficiente de actividad de la temperatura

T= temperatura, en °C

Los valores de  $\theta$  para los procesos biológicos varían desde cerca de 1.02 a 1.09, siendo característicos 1.04 (para bacterias metanogénicas). Estas ecuaciones corrigen a la  $r_g$ ,  $r'_g$  y  $r_{su}$ .

## 2.6 CICLO BIOLÓGICO DEL AZUFRE

Como elemento, el azufre está presente en pequeñas cantidades en todos de los organismos, aproximadamente en un 1%, en múltiples formas químicas orgánicas

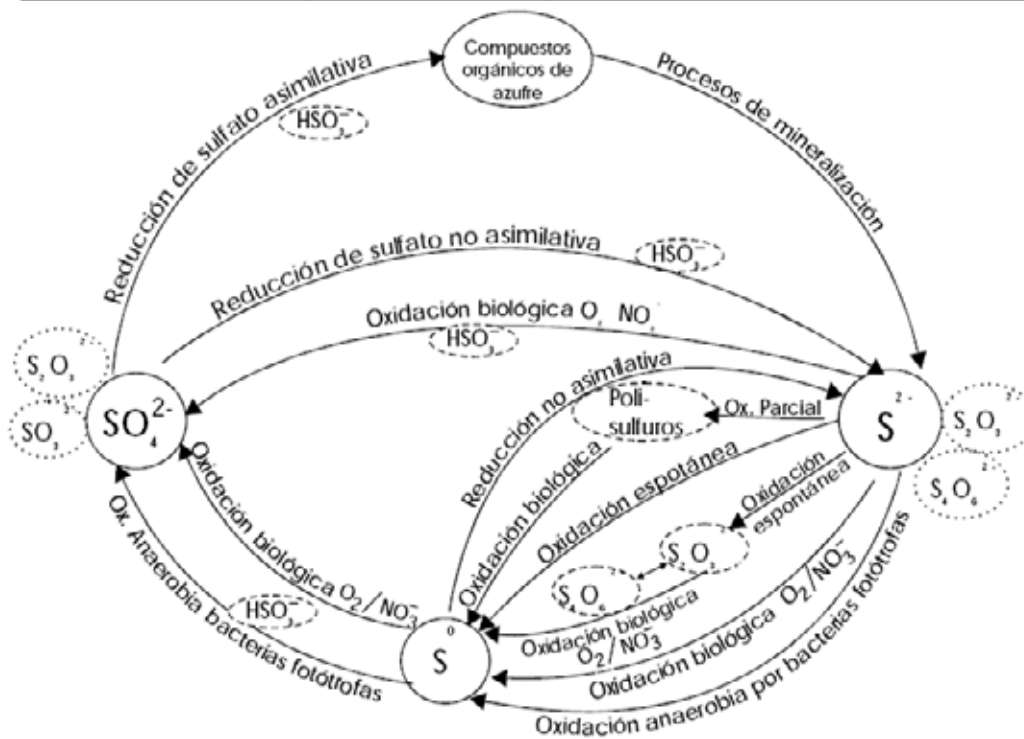


como son aminoácidos, (poli) péptidos, cofactores enzimáticos, lípidos, carbohidratos y antibióticos. Estos compuestos tienen también múltiples funciones muy importantes, como las catalíticas, estructurales y reguladoras.<sup>9</sup>

En contraste, los compuestos inorgánicos tienen un papel más restringido, sirven como fuente de asimilación e incorporación del azufre a los compuestos orgánicos o se emplean como donadores y/o receptores de electrones en el transporte no asimilativo de los mismos (ver la Tabla 2.1). En la naturaleza, existe un “ciclo del azufre”, que básicamente es un esquema de las transformaciones que sufre este elemento en las reacciones biológicas y como resultado del intemperismo, en la figura siguiente se resume el ciclo del azufre (ver la Figura 2.7).

**Tabla 2.1.** Compuestos de azufre inorgánicos de relevancia biológica<sup>23</sup>

Compuesto	Fórmula química	Estado de oxidación del azufre
Sulfuro	$\text{HS}^-$	-2
Polisulfuros	$\text{S}(\text{S}_n)\text{S}^-$	-1 (S terminal) / 0 (S interno)
Tiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-1 (S sulfano) / +5 (S sulfona)
Politionatos	$\text{O}_3\text{S}(\text{S})_n\text{SO}_3^-$	0 (S interno) / +5 (S sulfona)
Azufre elemental	Anillos $\text{S}_n$	0
Bisulfito	$\text{HSO}_3^-$	+4
Sulfato	$\text{SO}_4^{2-}$	+6



El ciclo biológico del azufre, intermediarios (----), substratos alternos (.....);

**Figura 2.7.** Ciclo biológico del azufre<sup>22</sup>



Bajo condiciones anaerobias, en ausencia de nitratos, el sulfuro es la forma energética más estable, mientras que en aerobias lo es el sulfato.<sup>10</sup>

Una de las reacciones en la que se basa este estudio es la reducción no asimilativa del sulfato (a sulfuro) realizada las BSR. En ella, éstas utilizan el  $\text{SO}_4^{-2}$  como receptor de electrones bajo condiciones estrictamente anaerobias.<sup>10</sup>

## 2.7 BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS

Las BSR se encuentran bien distribuidas en la naturaleza, en suelos, sedimentos, mantos freáticos, intestinos de animales etc, son organismos quimioheterótrofos y al estar en presencia de sulfatos, pueden utilizar varios intermediarios como fuentes de electrones, energía y carbono, como sustrato, se ha encontrado que son capaces de utilizar múltiples compuestos, como el hidrógeno, formiato, propanoato, lactato, azúcares, alcoholes, alcanos y compuestos aromáticos.<sup>10</sup>

Las BSR, durante mucho tiempo se han considerado como “estrictamente anaerobias”, están presentes en muchos ambientes donde el proceso de reducción de sulfatos es parte importante de la mineralización.<sup>34</sup>

Las BSR son constituidas por diversas especies procariontes, morfológica y metabólicamente muy diversas, capaces de utilizar una gran variedad de compuestos orgánicos de bajo peso molecular como ácidos alifáticos mono y dicarboxílicos, alcoholes, compuestos aromáticos polares e hidrocarburos, estas bacterias obtienen su energía mediante la oxidación de estos sustratos (y en ocasiones también el hidrógeno  $\text{H}_2$ ) aunado con la reducción de sulfatos  $\text{SO}_4$  a sulfuros ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ).<sup>35</sup>

La reducción disimilatoria es su proceso bioenergético principal, la producción de altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  indica la actividad y presencia de estos organismos, la conformación de colonias de bacterias depende en gran medida de los sustratos orgánicos, ya sea por sedimentación o producidos directamente (por otras especies o el intemperismo), dado que los sustratos “energéticos” se consumen rápidamente, éstos no llegan a capas profundas de sedimentos, por esto último las colonias de bacterias donde hay BSR son más abundantes en capas superficiales de sedimentos.<sup>36</sup>

Las BSR comprenden géneros como *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*, *Thermodesulfobacterium*, *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus* y *Desulfonema* entre otros. Se distinguen 2 grandes grupos según su metabolismo, uno es el que oxida sus sustratos hasta acetato y el otro que los oxida (incluyendo el acetato) hasta  $\text{CO}_2$ .<sup>10</sup>

Las BSR que oxidan completamente sus sustratos crecen más lento que las que no lo hacen, además de las heterótrofas existen BSR autótrofas, que pueden utilizar el  $\text{CO}_2$  como fuente de carbono, también hay que resaltar que varias

especies de BSR pueden sobrevivir con sustratos pobres o ausentes de sulfato sustituyéndolos por materia orgánica.<sup>13</sup>

En la Tabla 2.2 se muestran las principales especies de BSR y reacciones metabólicas con su correspondiente energía libre de Gibbs a partir de fuentes de carbono particulares, usadas en el laboratorio.

**Tabla 2.2.** Algunas reacciones metabólicas de las BSR y sus cambios de energía libre de Gibbs<sup>21</sup>

Reacción	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/reacción)	Género representativo
$2\text{LA}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HA}^- + 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$	-160.1	<i>Desulfovibrio, Desulfotomaculum</i>
$3\text{LA}^- \rightarrow 2\text{PA}^- + \text{HA}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	nd	<i>Desulfobulbus</i>
$2\text{LA}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 6\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	-255.3	<i>Desulfobacter</i>
$4\text{PA}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HA}^- + 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	-150.6	<i>Desulfobulbus</i>
$4\text{PA}^- + 7\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 12\text{HCO}_3^- + 7\text{HS}^- + 2\text{H}^+$	-340.99	<i>Desulfococcus, Desulfobacterium</i>
$\text{HA}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47.6	<i>Desulfobacter, Desulfobacterium</i>

LA<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CHOHCOO<sup>-</sup> (lactato); PA<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> (propionato); HA<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (acetato); nd, no determinado

Nota: En el Apéndice 1 se muestran las reacciones químicas utilizadas por las BSR y otras bacterias presentes en el reactor

## 2.8 TOXICIDAD DEL OXÍGENO SOBRE LAS BSR Y LAS BMG

La actividad de las BSR en zonas óxicas de numerosos ambientes, como los lechos de sedimentos de mares y ríos, es frecuentemente más elevada que la de las zonas anóxicas vecinas.<sup>37</sup>

Un buen ejemplo de que la sulfatorreducción puede coexistir con condiciones óxicas se da en esteras cianobacteriales donde se observa fotosíntesis, producción de H<sub>2</sub>S a partir de la reducción de sulfatos y oxidación de sulfuros, todos estos procesos sobrepuestos, creando gradientes de oxígeno y H<sub>2</sub>S que varían con el transcurso del día y la noche, las estaciones y la nubosidad.<sup>38</sup>

La actividad sulfatorreductora medida en estas colonias durante el día (condiciones óxicas) frecuentemente exceden a las observadas durante la noche (condiciones anóxicas), al estudiar la conformación de las esteras se observa que diferentes especies de BSR se localizan en diferentes niveles, por ejemplo en una estera estudiada en Baja California, México, se encontraron *Desulfococcus* y

Desulfovibrio en la parte superior de la zona fotóxica mientras que las especies Desulfobacter y Desulfobacterium están restringidas a capas más profundas.<sup>39</sup>

En el estudio anterior y otros realizados en esteras de otras partes del mundo se ha encontrado un alto número de BSR en condiciones óxicas, estos organismos pueden lidiar con exposiciones temporales al oxígeno con concentraciones hasta de 1.5mM.<sup>40</sup>

La toxicidad de las BSR al oxígeno se debe principalmente a:

1. Las enzimas que participan en el metabolismo energético (respiración, sulfatorreducción) que tienen son inactivadas por el oxígeno cuando están en su fase reducida activa<sup>41</sup>
2. Las enzimas utilizadas en la degradación de sustratos orgánicos son sensibles al oxígeno<sup>42</sup>
3. Diversas proteínas que integran a la bacteria (membrana, organelos etc.) empiezan a sufrir cambios en su estructura química después de exponerse cierto tiempo al oxígeno (una hora con un ambiente con un 1% de oxígeno)<sup>43</sup>
4. Se interfiere con la síntesis de ácidos nucleicos (cambios en proteínas y procesos biosintéticos)<sup>43</sup>
5. Se interfiere e incluso detiene la división celular (interferencia en síntesis de ciertas proteínas y enzimas clave)<sup>43</sup>

Formas de defensa de las BSR ante la exposición al oxígeno.

1. **Formación de consorcios bacterianos:** Las BSR no sólo forman consorcios para asimilar mejor un sustrato, sino también para protegerse de la toxicidad del oxígeno, al mezclarse con otros organismos que lo utilizan, evitan exponerse por mucho tiempo a él y logran que las exposiciones sean en dosis menores<sup>40</sup>
2. **Migración de BSR en respuesta a las concentraciones de oxígeno:** Dependiendo de las condiciones y de la actividad de otras especies y géneros de bacterias, la cual ayuda a disminuir la exposición de las BSR al oxígeno, se ha observado que las BSR son capaces de moverse a posiciones diferentes cuando la concentración de oxígeno es alta (la concentración neta a la que se exponen, misma que es proporcional a la concentración total). La movilidad es cíclica y se ha comprobado también que al menos algunas especies de BSR han desarrollado un quimiorreceptor sensible a concentraciones de oxígeno o a potencial de oxidorreducción<sup>34</sup>
3. **Enzimas capaces de reducir el oxígeno:** En algunas especies de BSR se han encontrado enzimas capaces de reducir el oxígeno, dependiendo del sustrato orgánico disponible como donador de electrones, lo cual permite a las BSR aumentar su resistencia a este gas; sin embargo, aún no se ha observado una adaptación de las BSR al O<sub>2</sub> (no son aerobias) sino sólo un mecanismo más de defensa ante una exposición relativamente corta a éste.<sup>34</sup> En la Tabla

2.3 se observa un resumen de enzimas encontradas en las BSR capaces de reducir el O<sub>2</sub>

4. **Almacenamiento de componentes que sirven de donadores de electrones:** En algunas especies de BSR (*Desulfovibrio gigas* y *Desulfovibrio salexigens*) se ha encontrado que son capaces de almacenar dentro de sí, poliglucosa, obtenida durante la fase anaerobia de sulfatorreducción<sup>44</sup>
5. **Mecanismos para “reducir” el potencial de oxidorreducción exterior próximo:** Se ha visto en varias especies (*Desulfovibrio*) que tienen enzimas y citocromos que participan en la eliminación del oxígeno al reducirlo (a agua) y en un mecanismo que disminuye el potencial de oxidorreducción en las cercanías de las bacterias<sup>45</sup>, esta defensa se magnifica al formar aglomerados y consorcios bacterianos ya que crea, al interior del conglomerado, un ambiente mas adecuado para la vida de las BSR.

Nota: Algunas de las enzimas encontradas en las BSR útiles para resistir exposiciones al oxígeno también han sido halladas en otras bacterias anaerobias.<sup>34</sup>

Actualmente se está investigando mas sobre el tema ya que existen muchos aspectos de estos mecanismos que se desconocen o inclusive, se sospecha que hay otras formas en las que las BSR y otras especies anaerobias, han desarrollado para sobrevivir a ambientes óxicos.

**Tabla 2.3.** Proteínas involucradas en la defensa contra el oxígeno o especies reactivas a él (solo se muestran proteínas clave estrictamente determinadas, adaptada de 54)

	Proteína clave	Ubicación	Localización en <i>D. Vulgaris</i>
<b>Reducción de oxígeno</b>			
Citoplásmico	Oxidoreductasa Rubredoxina	Citoplasma soluble	DVU3185
	Oxidasa Citocromo c	Unión de membrana, lado del citoplasma	DVU1812-1815
	Reductasa de oxígeno citocromo bd	Unión de membrana, lado del citoplasma	DVU3270-3271
Periplasmático	Hydrogenasa (Fe)	Periplasma soluble	DVU1769-1770
<b>Desintoxicación de especies Reactivas al Oxígeno</b>			
<b>Superóxidos</b>			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dismutasa de superóxidos	Periplasma	DVU2410
	Reductasa de superóxidos	Citoplasma	DVU2410
NADH peroxidasa	Catalasa	Citoplasma	DVU2410
	Rubrerithrin 1	Citoplasma	DVU2410
	Rubrerithrin 2	Citoplasma	DVU2410
	Nigerythrin	Citoplasma	DVU2410
Peroxidasas específicas de tioles	Peroxidasa de etilo	Citoplasma	DVU2410
	BCP	Citoplasma	DVU2410

En pruebas realizadas en reactores anaerobios para el tratamiento de efluentes con compuestos de azufre, se ha medido la resistencia a la toxicidad del oxígeno, obteniendo valores de  $IC_{50}$  e  $IC_{100}$  (concentración a la cual se reduce al 50% y al 100% la actividad respectivamente) encontrando valores, para la actividad metanogénica individual, de aproximadamente 4.9  $mgO_2/L$  y 12.4  $mgO_2/L$ , respectivamente, el  $IC_{50}$  corresponde a una presión parcial relativa de 0.24.<sup>10</sup> Mientras que los resultados para la actividad sulfatorreductora y metanogénica, llevadas conjuntamente, mostraron que la actividad sulfatorreductora es más resistente al oxígeno y que la actividad metanogénica conjunta también lo es respecto a la actividad metanogénica individual. Estos resultados se ven en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Actividades específicas a diferentes concentraciones de oxígeno <sup>Tomado de 10</sup>

ACTIVIDAD ESPECÍFICA (gDQO/gSSV-día)							
O <sub>2</sub> disuelto inicial (mg/L)	% O <sub>2</sub> inicial	Metanogénica		Sulfatorreductora		Total	
		Lodo Granular	Biopelícula adherida	Lodo Granular	Biopelícula adherida	Lodo Granular	Biopelícula adherida
5.4	20	0.36	0.41	0.51	0.65	0.84	1.0
10.7	40	0.30	0.42	0.51	0.65	0.81	1.1
16.0	60	0.30	0.38	0.47	0.64	0.77	1.0
21.5	80	0.30	0.36	0.50	0.65	0.80	1.0
26.8	100	0.28	0.30	0.47	0.66	0.75	0.96

## 2.9 TOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE SOBRE LAS BSR

Este tema, no ha sido lo suficientemente estudiado aún, la literatura sobre él es confusa y a veces contradictoria,<sup>10</sup> sin embargo, de manera muy general, se cree que la forma inhibitoria del azufre para las BSR y las bacterias metanogénicas (BMG) es el "H<sub>2</sub>S<sub>Líquido</sub>", ya que es capaz de:

- 1) Traspasar su membrana por gradientes osmóticos
- 2) Desnaturalizar las proteínas formando puentes "sulfuro" o "polisulfuro".
- 3) Interferir con las coenzimas A y M formando uniones sulfuro
- 4) Interferir con la acetil coenzima A para fijar el CO<sub>2</sub> (común para las BSR y las BM)
- 5) Afectar el pH interno de la célula
- 6) Combinarse con la ferredoxina presente en los citocromos u otros compuestos esenciales que contienen hierro, causando que el transporte de electrones se suspenda (posiblemente otras formas de sulfuro puedan tener una acción parecida, dependiendo de muchos otros factores).

Otro factor es el pH, ya que éste está intrínsecamente ligado a muchos fenómenos fisicoquímicos de las células y a la disociación de especies en solución, el sulfuro de hidrógeno es un ácido débil y se disocia en HS<sup>-</sup> y H<sup>+</sup> con una  $k_a=1.0 \times 10^{-7}$ ,

teniendo una segunda disociación ( $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ ) con una  $k_a=1.0 \times 10^{-14}$ , en el intervalo de pH de 8.0 a 9.0 prácticamente todo el sulfuro disuelto está ionizado, cuando el pH es cercano a 7.0 entre el 20 y 50% del sulfuro no está ionizado, dependiendo de la temperatura.<sup>10</sup>

Estudios realizados en cultivos de especies puras de BSR (*Desulfovibrio desulfuricans*) y con un cultivo mixto anaerobio han mostrado que la inhibición por la presencia de sulfuros sobre las BSR no es competitivo y puede ser reversible<sup>14</sup>

Se ha encontrado que la sensibilidad de las BSR respecto a los sulfuros también varía con el sustrato alimentado y a la forma en la que la biomasa (las BSR) se encuentren, siendo las BSR en los filtros anaerobios más resistentes que los reactores en suspensión.<sup>15</sup>

Se sabe también que las BMG son más sensibles a la inhibición y a la toxicidad de los sulfuros que las BSR y que estos efectos también son función de la concentración de sulfuros presentes, sobre todo con un pH mayor a 7.2, sin embargo, otros autores reportan lo contrario, como Koster en 1986, Celis-García (2004) dice al respecto que posiblemente ella obtuvo resultados contrarios a este último autor por el largo periodo de aclimatación de las BSR que utilizó, con concentraciones totales de sulfuros de más de 600mg/L.<sup>10</sup>

Otros autores, reportan que el efecto inhibitor sobre las BSR está en función de la concentración de sulfuro total más que en función de la de  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>13</sup>

Celis-García<sup>10</sup>, en 2004, también midió el efecto inhibitor de la concentración de sulfuro total en reactores anaerobios. Con una concentración de 500mg/L se observó una inhibición importante de la actividad total ( $\text{IC}_{50}$ ) siendo mayor en proporción la inhibición de la actividad metanogénica que la sulfatorreductora, en concentraciones iguales o mayores a 1500mg/L de sulfuro total la actividad total casi se detuvo, con concentraciones entre 1,500 y 2,000mg/L disminuye hasta detenerse en este último valor siendo la actividad total prácticamente igual a la sulfatorreductora (la actividad metanogénica en este intervalo ha sido casi totalmente inhibida, Figura 2.8).<sup>10</sup>

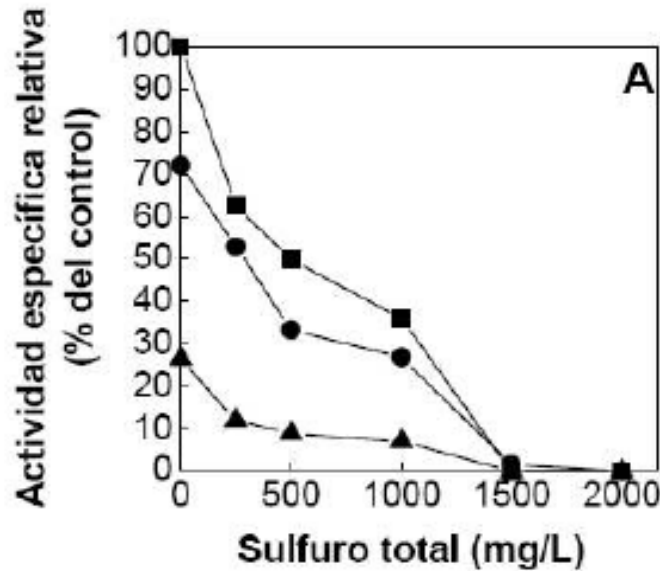
## 2.10 TRATAMIENTOS ANAEROBIOS, COMPETENCIA Y SIMBIOSIS BACTERIANA

Generalmente las bacterias forman “consorcios”, es decir, poblaciones donde hay más de una especie de bacterias, gracias a ello pueden adaptarse y sobrevivir mejor, al existir cantidades finitas de sustratos y especies de bacterias que aunque con rutas metabólicas diferentes, pueden coincidir en el consumo de uno o más sustratos, por naturaleza se da una competencia entre ellas.

La competencia entre diferentes tipos de bacterias ha sido revisada por varios autores como Lens y colaboradores (1998), Hulshoff Pol y colaboradores (2001) entre otros<sup>10</sup>, comparadas las BSR con las BMG (bacterias metanogénicas), las

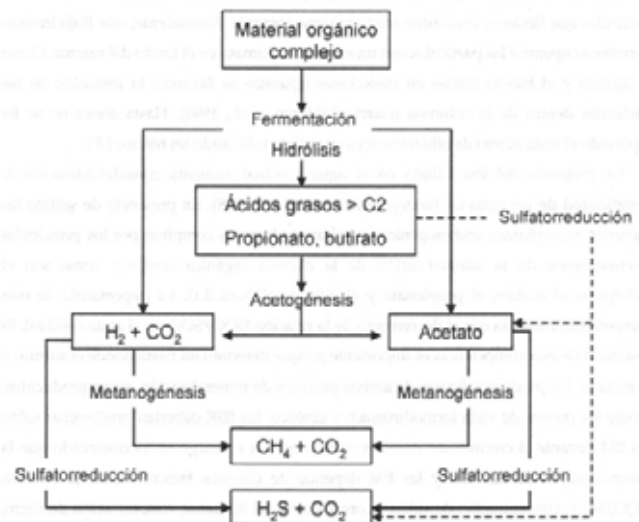


primeras son más versátiles en la utilización de sustratos orgánicos, son menos afectadas por agentes tóxicos como el H<sub>2</sub>S y el oxígeno y en muchos casos, pueden ganar más energía al consumir el mismo sustrato.<sup>48</sup>



**Figura 2.8.** Actividad total (■), metanogénica (▲) sulfatorreductora (●), en el ensayo simultáneo para lodo granular (A) y para la biopelícula adherida (B).<sup>10</sup>

Así como se da una competencia (Figura 2.9) natural por los sustratos orgánicos, también existe una simbiosis, que permite una mejor adaptación a los cambios, una defensa más efectiva contra agentes tóxicos, y también una cadena en donde los desechos de una especie le sirven a otras como sustratos permitiendo una mayor flexibilidad del consorcio respecto a las especies o géneros individuales.



**Figura 2.9.** Competencia por el sustrato entre diferentes géneros de bacterias<sup>10,13</sup>



Un aspecto importante que favorece la competencia entre géneros bacterianos es la relación de  $SO_4/DQO$  presente en el efluente. Al disminuir esta relación, la competencia se hace más importante y, teóricamente, las BSR deberán predominar sobre las BMG. Sin embargo, influye también la concentración total de sulfatos, composición del agua a tratar, tipo de inóculo, tiempo de retención celular, presencia de micronutrientes (como el Fe), pH, temperatura, propiedades de inmovilización de las bacterias, dinámica de inhibidores (generación y eliminación) entre otros.<sup>30</sup>

La importancia de conocer las variables que afectan a estos consorcios, (en aspectos como la competencia y la simbiosis entre otros) es que ayuda a controlar los procesos de tratamiento de efluentes en su defecto a predecir algunos resultados de interés, como la cantidad de gases producidos, la cantidad de materia orgánica removida, la cantidad de sulfatos reducidos, los cambios en el pH y la capacidad del sistema de amortiguar esos cambios entre otros.

En los tratamientos industriales reales para efluentes, generalmente se utilizan estos “consorcios de bacterias, lo que hace que se adapten mejor a las condiciones cambiantes de un efluente industrial real, incluso puede haber varios géneros de bacterias, como las sulfato reductoras, las metanogénicas y las fermentativas para el objeto de este estudio<sup>11</sup>, se considera indispensable que en el consorcio bacteriano exista una población adecuada de BSR.

En la mayoría de las tecnologías que se basan en las reacciones del ciclo del azufre, se llevan a cabo en 2 etapas, en la primera se reducen los sulfatos a sulfuros, mientras que en la segunda parte, el sulfuro se oxida a azufre elemental que se puede separar fácilmente. En este estudio el interés es sólo de llegar al sulfuro ya que en esta forma, los metales pueden recuperarse y aprovecharse, pues la empresa minera los vende como minerales (sulfuros). La reducción de los metales a su forma elemental se hace en otros complejos industriales con procesos que no se verán aquí.

El aspecto importante para el fin aquí planteado, en la primera etapa (la de interés) es la capacidad de las BSR de ganar el sustrato a las bacterias metanogénicas y la sensibilidad del consorcio bacteriano a la toxicidad de los sulfuros, por lo que, en el caso del efluente que se quiere tratar, se hace necesario un periodo de adaptación.

## 2.11 CARACTERÍSTICAS “ESPECIALES” DE LOS BIORREACTORES

Los biorreactores se utilizan hoy en día para muchos propósitos, para el tratamiento de un efluente industrial, la producción de alguna medicina, etc., y los hay también de muchas clases, como los aerobios, los anaerobios, continuos, por lotes, etc.<sup>31</sup>

Un biorreactor o reactor biológico es generalmente un recipiente cuyas características particulares se detallan para:

- a) Ser un lugar dónde las reacciones bioquímicas y químicas ocurran para lograr el fin deseado
- b) Mantener el proceso aislado del medio ambiente, por motivos ecológicos, de seguridad y de control
- c) Para lograr el control del proceso mediante la medición y manipulación de diversas variables para optimizar el proceso (sea cual sea), hacerlo seguro y evitar que las perturbaciones en el sistema influyan de manera negativa en él.

Desde el punto de vista de tratamiento formal, no hay diferencias apreciables, del mismo modo que para los reactores químicos o “convencionales” en el análisis de los reactores biológicos se parte de ecuaciones de diseño, es decir las ecuaciones derivadas del balance de masa correspondiente y cuando es necesario, las ecuaciones de balance de energía, en ellas se introduce un término de producción (o consumo) que se obtiene a partir de la cinética.

El proceso matemático es análogo y el propósito del mismo, éste es generalmente maximizar la conversión y/o la selectividad del producto deseado y optimizar los valores de las variables de operación (temperaturas, presiones, flujos etc.) generalmente, respecto a la obtención de ganancias.

Lo que hace a los reactores biológicos diferentes a los convencionales simplemente es el uso de microorganismos en vez de catalizadores químicos, esto propicia que existan cambios en:<sup>16</sup>

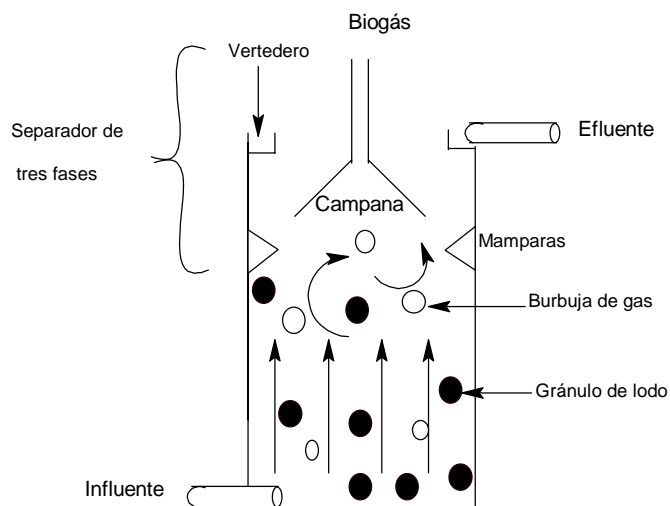
1. Las ecuaciones cinéticas, las cuales parten de la bioquímica, ya que la manera que tienen los seres vivos en general de llevar a cabo las reacciones necesarias para mantener sus funciones biológicas son de carácter enzimático
2. La biomasa, que funciona como catalizador para las reacciones, crece, lo que hace necesario considerar un balance adicional
3. El manejo de la biomasa exige cuidados diferentes a los catalizadores químicos, dependiendo del tipo de microorganismos utilizados, éste puede variar.

## 2.12 REACTORES RALLFA (UASB)

Se seleccionó este reactor ya que es uno de los más eficientes para lograr el tratamiento deseado. A continuación se dará información sobre su historia y su diseño.

El RALLFA (o *UASB*), es un reactor en el que se lleva a cabo un proceso anaerobio mediante un lecho de lodos biológicos y con una alimentación de agua residual en la parte inferior provocando un flujo ascendente (o *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB*) creado para tratar aguas residuales de “alta

carga". Este reactor fue el primero que utilizó este concepto. Como se puede ver en la Figura 2.10, un reactor RALLFA es un diseño muy simple y barato, el agua a tratar generalmente entra por la parte inferior y el flujo lleva a los sustratos hacia arriba, a través de la cama de lodos, compuesta por los microorganismos que llevan a cabo las reacciones químicas de interés. Estos microorganismos forman gránulos de entre 0.1 y 2mm de diámetro con velocidades de sedimentación relativamente grandes, lo que impide que salgan del sistema, incluso con flujos hidráulicos elevados.



**Figura 2.10.** Esquema de un RALLFA adaptado de de 32

Como resultado del proceso de degradación, se producen diversos gases (como el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}_2$ ) que al desprenderse de la biomasa, ayudan a provocar una turbulencia en el líquido, junto con el flujo ascendente, que mantiene un nivel de mezclado adecuado sin utilizar partes mecánicas.

En la parte superior del reactor hay un separador de 3 fases (separador gas-líquido-sólido) que comúnmente es una salida de gas con un sedimentador. Debajo de él se colocan deflectores de burbujas (baffles) para asegurarse que todo el gas producido salga por esta parte. Al haber poco espacio entre el sedimentador, los deflectores y un vertedero en la parte superior, el diseño evita que los sólidos salgan del sistema, permite colectar los gases formados y que el agua tratada salga.<sup>32</sup>

El RALLFA fue desarrollado por el Dr. Gatzke Lettinga y sus colaboradores a finales de la década de los 70 del siglo XX en la Universidad de Wageningen (Holanda), tomando como base los trabajos del Dr. Perry McCarty (de la Universidad de Stanford, en EEUU).

Lettinga y su equipo experimentaban con un filtro anaerobio, donde la biomasa está inmovilizada en un soporte, en los experimentos se observó que una gran porción de biomasa había formado gránulos “libres”, más tarde, durante un viaje a la ciudad de Gatze (Sudáfrica), Lettinga observó en una planta de tratamiento de vinazas de vino, un “clari-digestor” considerado hoy en día como el antecesor del RALLFA dónde había lodo granular y un clarificador pero no un colector de gas propiamente.<sup>33</sup>

El concepto moderno del RALLFA nació al reconocer que el material de soporte no es estrictamente necesario para retener altas concentraciones de biomasa en el reactor, ya que muchos organismos anaerobios forman lodos floculentos y/o granulares con velocidades de sedimentación elevadas, por lo que Lettinga enfatizó la necesidad de utilizar este tipo de lodos en vez de los lodos “dispersos” utilizados en algunos experimentos para garantizar un régimen de flujo adecuado y para poder separar exitosamente las 3 fases.<sup>32</sup>

Después de los primeros experimentos de Lettinga, el RALLFA se convirtió rápidamente en una tecnología, la primera planta piloto fue instalada en una planta de azúcar de remolacha en los Países Bajos a finales de los años 1970, la primera publicación internacional es de 1980.<sup>33</sup>

En principio, el diseño de estos reactores, originalmente hechos para el tratamiento de aguas residuales de agroindustrias, se puede aplicar al tratamiento de efluentes mineros ricos en sulfatos, debido a que conceptualmente no hay diferencias entre ellos.<sup>30</sup>

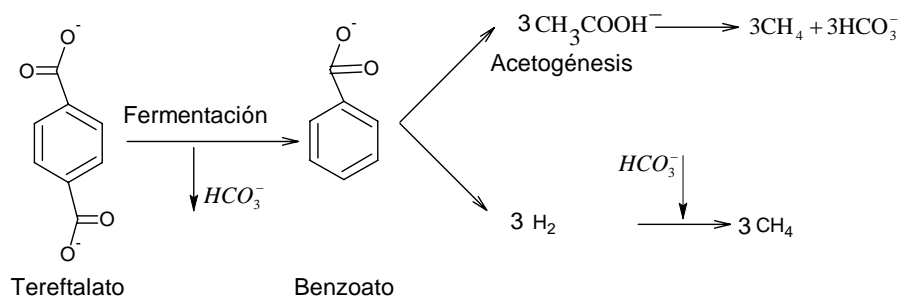
### 2.13 UTILIZACIÓN DE LOS REACTORES RALLFA

Actualmente, este tipo de reactores (y otros desarrollados posteriormente con el mismo principio que el RALLFA) se utilizan para aplicaciones muy diversas, las cuales se resumen en

1. **Tratamiento de aguas negras (municipales):** Se busca eliminar los contaminantes orgánicos, generalmente son parte de una planta de tratamiento, los reactores anaerobios producen pocos lodos y biogás (que es una mezcla de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , principalmente).
2. **Tratamiento de efluentes industriales:** Muchos procesos industriales generan efluentes con características muy particulares y muchas empresas incluyen dentro de sus instalaciones, plantas para tratar sus efluentes y cumplir con las disposiciones legales y contaminar menos al medio ambiente. Estos reactores se han instalado en destilerías, cerveceras, ingenios azucareros, algunas plantas petroquímicas, etc. Actualmente, se han documentado más de 2,500 plantas completas que cuentan con esta tecnología.<sup>33</sup>
3. **Proceso de desnitrificación:** Consiste en convertir los nitritos y nitratos presentes en el efluente a tratar, en nitrógeno atmosférico ( $\text{N}_2$ ). Estos procesos pueden estar incluidos como una etapa más de los procesos citados en el

número 2. Al eliminar estos compuestos se evita la eutrofización de los cuerpos de agua receptores del efluente ya tratado.

4. **Eliminación de otros contaminantes peligrosos:** Algunos efluentes industriales contienen sustancias muy tóxicas que son convertidas en otras menos tóxicas o en algunos casos, mineralizadas en plantas que incluyen estos reactores, algunos ejemplos de esta aplicación son la deshalogenación de hidrocarburos policlorados y el tratamiento de efluentes de plantas de PET (Poli[etil tereftalato]), plástico utilizado principalmente envases de refrescos (Figura 2.11).



**Figura 2.11.** Esquema simplificado de reacciones que se dan en el tratamiento anaerobio de efluentes que contienen tereftalato<sup>32</sup>

5. **Reducción de sulfatos:** Utilizando las bacterias sulfatorreductoras, BSR, es posible reducir los sulfatos y sulfitos de un efluente rico en ellos (como el descrito en este trabajo) a sulfuros ya que los sulfatos y sulfitos pueden aceptar electrones en el proceso de degradación anaerobia, generando  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>30</sup>
6. **Precipitación de metales:** Ligado al punto anterior, la producción biogénica de  $\text{H}_2\text{S}$  en efluentes con concentraciones de metales, forma sulfuros de éstos, que en su mayoría son muy poco solubles, al precipitarse pueden recuperarse y reutilizarse en la industria.
7. **Remoción y recuperación de azufre ( $\text{S}^0$ ):** Los sulfuros biogénicos pueden ser parcialmente oxidados a azufre elemental por bacterias quimiotróficas en condiciones micro aerobias, el azufre elemental precipitado se separa y se puede reutilizar en la industria.<sup>33</sup>

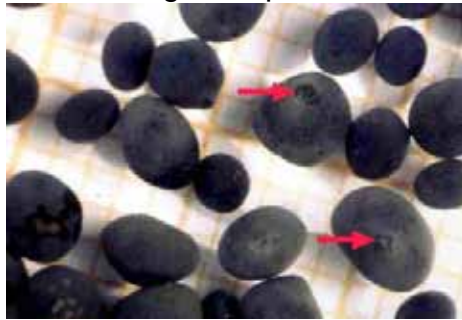
## 2.14 FORMACIÓN Y DESARROLLO DEL LODO GRANULAR

El lodo granular es el corazón de los reactores de lecho de lodos, como el RALLFA, un gránulo de lodo es un agregado de microorganismos formado durante el tratamiento del efluente deseado con una velocidad de flujo ascendente (régimen hidráulico).

Al no haber un medio al cual estar fijos, las condiciones de flujo crean un ambiente selectivo en el cual sólo aquellos microorganismos capaces de agregarse unos a otros, sobreviven y prosperan<sup>32</sup>. Con el tiempo, los agregados se transforman en biopelículas densas y compactas conocidos como gránulos (Figura 2.12), debido su gran tamaño (0.1 a 2mm de diámetro), los gránulos resisten el arrastre hacia

fuera del reactor, incluso con cargas hidráulicas altas y, además, los gránulos permiten altas concentraciones de microorganismos activos y por tanto pueden tratar corrientes con altas cargas orgánicas.

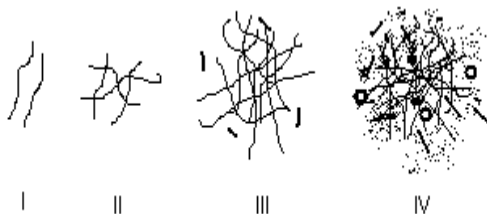
Un gramo de lodo granular (peso seco) puede catalizar la conversión de 0.5 a 1g de DQO por día a metano. En términos simples, el lodo granular, puede procesar al día, su propio peso en sustrato orgánico presente en la corriente a ser tratada.<sup>32</sup>



**Figura 2.12.** Gránulos de lodo anaerobio, provenientes de una planta de tratamiento para el efluente de una fábrica de papel en Roermond, Países Bajos. En el fondo se observa un papel milimétrico para hacer notar el tamaño de los gránulos, las flechas rojas indican puntos donde el biogás sale<sup>91</sup>

**Descripción simplificada de la formación de los gránulos:** Este proceso es una de los enigmas más interesantes y crípticos que hay cuando se pretende entender las bases y fundamentos del lodo granular anaerobio. El tema ha sido el objeto de muchas tesis de doctorado y existen varias teorías, desde “limos” formados por polisacáridos extracelulares hasta formaciones de calcio como factores clave para la iniciación del proceso.

Sin embargo, la teoría del “spaghetti”, (Figura 2.13) propuesta por el Dr. W. Wiegant<sup>46</sup>, es más aceptada que las descritas en el párrafo anterior. De manera simple, consiste en considerar pequeños microorganismos filamentosos que se enredan con otro similar para formar pequeños gránulos. Estos gránulos iniciales (o bolas de spaghetti) sirven de superficie de “agarre” o soporte para otros microorganismos involucrados en el proceso. Para la unión de otros tipos de microorganismos y en la evolución de cada “bola de spaghetti” la formación de limos formados por polisacáridos extracelulares o por proteínas conformadas por varios minerales (metales), etc., juegan un papel muy importante.



**Figura 2.13.** Formación de los gránulos de lodo<sup>32</sup>

- I) Bacterias metanogénicas dispersas
- II) Flóculo formado por el entrelazado
- III) Formación de las “bolas de spaghetti”
- IV) Gránulos maduros con la unión de otros organismos anaerobios



Cada gránulo se puede comparar con una gran metrópoli de microorganismos con miles de millones de organismos individuales y quizá con miles de especies diferentes.

**Propiedades de sedimentación del lodo granular:** De acuerdo con lo antes expuesto, el lodo granular tiene excelentes propiedades de sedimentación que lo hacen adecuado para los reactores de lecho de lodos. La velocidad de sedimentación (velocidad descendente) se obtiene a partir de un análisis de fuerzas sobre una partícula inmersa en un líquido en flujo laminar, con números de Reynolds menores a 2, que es la zona de flujo donde operan estos reactores.<sup>33</sup> Este análisis será expuesto con mayor detalle en una sección posterior y fue realizado por primera vez por Stokes en el siglo XIX.

Gracias a esta propiedad, que permite altas cargas hidráulicas, los tratamientos de aguas negras y de efluentes industriales con cargas bajas como de algunos pocos cientos de miligramos de DQO por litro son posibles. Como se ve en la Figura 2.14, el lodo granular se sedimenta rápidamente y el agua arriba de él está completamente clara, comparado con el lodo disperso (usado en digestores) que aún no se ha sedimentado y el lodo floculento que es el punto intermedio entre los dos anteriores.



**Figura 2.14.** Comparación de la sedimentación de un lodo granular, floculento y disperso después de 5 minutos de tiempo de sedimentación<sup>32</sup>

Como se verá más adelante, el diámetro de los gránulos de lodo es importante y está relacionado con las propiedades de la mezcla, mismas que influyen en la bioquímica y en la transferencia de masa.

Una forma de evaluar este diámetro parte de la suposición de que un gránulo de lodo es esférico. Por tanto, su volumen se define como sigue:

$$V_{GR} = \frac{\pi}{6} d_{GR}^3 \quad \text{Ec. 2.27}$$

donde  $V_{GR}$  es el volumen de un gránulo de lodo y  $d_{GR}$  es su diámetro.  $\pi$  es 3.1416. Ahora se deriva la ecuación respecto al tiempo ya que se desea obtener el cambio del valor de esta variable a través del paso del tiempo, el resultado es el siguiente:



$$\frac{dV_{GR}}{dt} = \frac{\pi \cdot d^2}{2} \frac{d(d_{GR})}{dt} \quad \text{Ec. 2.28}$$

Las variables tienen la misma notación que el caso anterior, siendo “t” el tiempo.

Despejando la derivada del diámetro del gránulo, se obtiene la siguiente expresión (las variables son las mismas que en el caso anterior):

$$\frac{d(d_{GR})}{dt} = \frac{2}{\pi \cdot d_{GR}^2} \left( \frac{dV_{GR}}{dt} \right) \quad \text{Ec. 2.29}$$

Ahora se debe estimar una forma de calcular la variación del volumen de un gránulo de lodo. Al analizar un pequeño volumen del reactor, se considera que el incremento de los “N” gránulos en él cambian por igual, por lo que el crecimiento “total” de esta sección entre “N” debe dar como resultado la estimación que se necesita:

$$\frac{dV_{GR(z,t)}}{dt} = \frac{d_{GR(z,t)}^2 \cdot \int_Z^{Z+\Delta Z} \sum_k (R_{G(k,z,t)} - R_{LI(k,z,t)}) \cdot ST \cdot dz}{\rho_{GR} \cdot N_{GR}} \quad \text{Ec. 2.30}$$

donde  $d_{GR}$  es el diámetro del gránulo,  $V_{GR}$  es su volumen,  $R_G$  es la tasa de crecimiento de la bacteria “k”,  $R_{LI}$  es la tasa de destrucción de la bacteria “k”,  $N_{GR}$  es el número de gránulos en la sección analizada,  $\rho_{GR}$  es la densidad del gránulo,  $ST$  es la sección transversal del reactor, todo esto dado a una posición vertical “z” y un tiempo “t”.

La ecuación anterior considera lo que pasa sólo adentro del gránulo, por lo que la difusión y convección del sistema solamente influyen en cuanto al transporte de nutrientes y dispersión de productos, también se considera que no hay problemas de transporte significativos dentro del gránulo (en sí las constantes cinéticas de los microorganismos ya incluyen estos factores al ser obtenidas experimentalmente), por lo que es razonable decir que solamente el crecimiento neto bacteriano es responsable del aumento de tamaño de la esfera (gránulo).

Para calcular cuántos gránulos hay en el espacio analizado, simplemente se divide la masa total de microorganismos presentes en él entre el volumen de una esfera (el volumen del gránulo).

$$N_{GR} = \frac{\int_Z^{Z+\Delta Z} \sum_k m_{ST(k,z,t)} \cdot ST \cdot dz}{\frac{\pi}{6} d_{z,t}^3} \quad \text{Ec. 2.31}$$

donde la  $m_{ST}$  es la masa total de microorganismos en la sección analizada, “d” es el diámetro del gránulo, ST es la sección transversal del reactor y “ $N_{GR}$ ” es la cantidad de gránulos en la sección analizada.

Finalmente, las dos ecuaciones previas se sustituyen en la 2.29 para obtener la siguiente. Todas las variables que se ven ya han sido descritas:

$$\frac{d(d_{GR})}{dt} = \frac{d_{GR} \cdot \int_Z^{Z+\Delta Z} \sum_k (R_{G(k,z,t)} - R_{LI(k,z,t)}) \cdot ST \cdot dz}{3 \cdot \int_Z^{Z+\Delta Z} \sum_k m_{ST(k,z,t)} \cdot ST \cdot dz} \quad \text{Ec. 2.32}$$

Esta ecuación se utiliza para calcular el cambio del diámetro de cada gránulo con respecto al tiempo, tomando en cuenta la rapidez de reproducción de las bacterias y su muerte o decaimiento.

## 2.15 SEDIMENTACIÓN DE LOS GRÁNULOS DE LODO

La sedimentación de los gránulos de lodo se analiza utilizando las leyes clásicas formuladas por Newton y Stokes, la fuerza que arrastra a la partícula hacia abajo es su propio peso que se define como<sup>20</sup>:

$$F_g = \rho_s g V_{SOL} \quad \text{Ec. 2.33}$$

donde

$F_g$  = Fuerza ejercida por la gravedad sobre el gránulo

$\rho_s$  = Densidad del gránulo (cuerpo sólido).

$g$  = Constante de aceleración gravitatoria (98.4dm/s<sup>2</sup>)

$V_{sol}$  = Volumen del cuerpo sólido (gránulo de lodo bacteriano, considerado como una esfera =  $1/6\pi d^3$ )

La fuerza de flotación, es decir, la que impulsa el sólido hacia arriba se define como<sup>20</sup>:

$$F_f = \rho_L g V_s \quad \text{Ec. 2.34}$$

donde

$F_f$  = Fuerza de flotación o que impulsa a la partícula hacia arriba

$\rho_L$  = Densidad del líquido (se considera la del agua).

El resto de las letras fueron descritas para la ecuación 2.33.

La fuerza de fricción que genera el gránulo al desplazarse es igual al producto del área transversal, que es normal al vector velocidad de flujo del gránulo, por la densidad y viscosidad del fluido (agua). Se define con la siguiente expresión<sup>18</sup>:

$$F_A = \frac{C_D A_S V_{sed}^2}{2} \quad \text{Ec.2.35}$$

donde

$F_A$  = Fuerza de arrastre o fricción

$C_D$  = Coeficiente fricción

$A_S$  = Área transversal del sólido, normal a  $V_{sed}$

$V_{sed}$  = Velocidad de sedimentación.

Al sumar las fuerzas anteriores se obtiene una expresión para el cambio de velocidad del gránulo al momento de moverse hacia el fondo del reactor

$$F_g - F_F - F_A = \frac{dV_{sed}}{dt} \quad \text{Ec.2.36}$$

Al observar el fenómeno de la sedimentación ocurrido en los RALLFA se tiene un régimen de flujo laminar y no se ve aceleración en el movimiento de las partículas. Para simplificar la ecuación 2.36 se considera que la derivada de la velocidad de sedimentación respecto al tiempo igual a cero. Reacomodando la expresión anterior y considerando a los gránulos como esferas (sólo para efectos de cálculo) se obtiene la ley de Newton para la sedimentación<sup>20</sup>

$$V_{sed} = \left[ \frac{4g(\rho_s - \rho_L)d_s}{3C_D\rho_L} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 2.37}$$

El coeficiente de arrastre es, en realidad, una función del número de Reynolds (Re), que se ve influido por la forma de la partícula. La ecuación general que lo describe es:

$$C_D = \frac{F_A}{\rho_L \left( \frac{V_{sed}}{2} \right) A_S} \quad \text{Ec. 2.38}$$

Empíricamente se ha encontrado que, para flujos laminares ( $Re < 2$ ), como el que impera en el RALLFA, el  $C_D$  se puede calcular de la siguiente forma<sup>47</sup>

$$C_D = \frac{24}{Re} \left( 1 + 2.1 \frac{r_{sol}}{r_{reactor}} \right) \quad \text{Ec.2.39}$$

donde

$r_{sol}$  = radio de la partícula sólida (del lodo granular)

$r_{reactor}$  = radio del RALLFA

que, como se puede deducir, el radio del reactor es mucho más grande que el de cada gránulo de lodo (se puede tomar el cociente de  $r_{sol}/r_{reactor}$  como cero).

El número de Reynolds es adimensional y su valor es una relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas<sup>47</sup> y, para este caso, se define como se muestra a continuación:

$$Re = \frac{d_s V_{sed} \rho_L}{\eta_L} \quad \text{Ec. 2.40}$$

donde:

Re = Número de Reynolds, adimensional

$d_s$  = Diámetro del sólido

$V_{sed}$  = Velocidad de sedimentación (para este caso)

$\rho_L$  = Densidad del líquido (agua presente en el RALLFA).

Substituyendo las dos ecuaciones anteriores en la 2.37 se obtiene una expresión adecuada para estimar la velocidad de sedimentación de cada gránulo de lodo formado.

$$V_{sed} = \frac{g(\rho_s - \rho_L)d_s^2}{18\eta} \quad \text{Ec. 2.41}$$

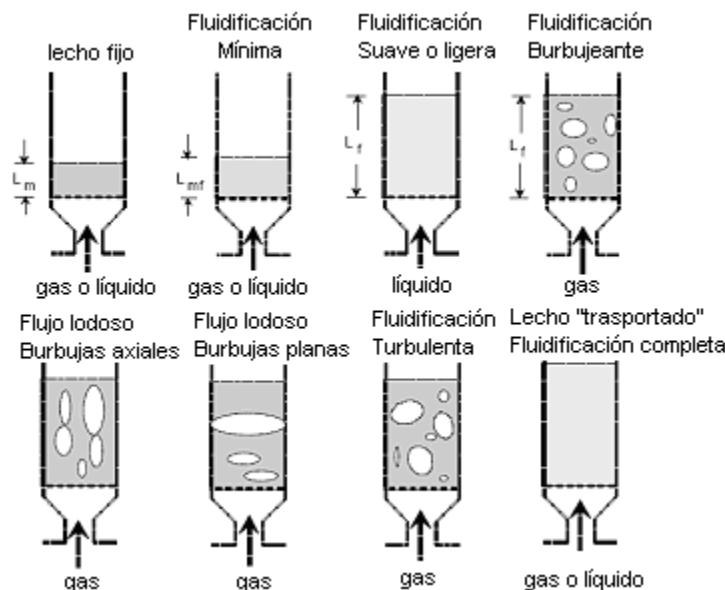
A la ecuación anterior se le conoce como la Ley de Stokes<sup>47</sup>, para obtener una velocidad de sedimentación que refleje mejor la realidad, es necesario tomar en cuenta el cambio de las propiedades que sufre la mezcla en el reactor por la presencia de los sólidos. Esto se aborda en la sección 2.18.

## 2.16 FLUIDIFICACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LAS FASES EN EL RALLFA

La fluidificación es el proceso mediante el cual partículas sólidas (como los gránulos de lodo), inmersas en un fluido, se comportan como de manera similar al fluido donde están inmersas, es decir, se les hace fluir junto con el fluido que los envuelve.<sup>71</sup>

Históricamente el primer reactor de lecho fluidificado fue el utilizado por Winkler en un gasificador de carbón en 1926, que producía monóxido de carbono a partir del carbón. Este sistema se usaba para elaborar varios productos en su planta. Años más tarde, en los años 1940, el desarrollo del *cracking* catalítico (para obtener combustibles de mejor octanaje) es cuando la fluidificación se dio como tal. Desde entonces, se han empleado reactores de lecho fluidificado para muchos propósitos, en la Figura 2.15 se observan las diversas formas de fluidificación que existen en general.

A los reactores en donde la fluidificación se lleva a cabo con burbujas de gas, se les conoce con el nombre genérico de reactores de columna de burbujas. Estos se utilizan hoy en día para producir una gran cantidad de productos, una parte de ellos, de tipo biológico como enzimas, metabolitos de plantas, ácidos orgánicos, anticuerpos, etc.



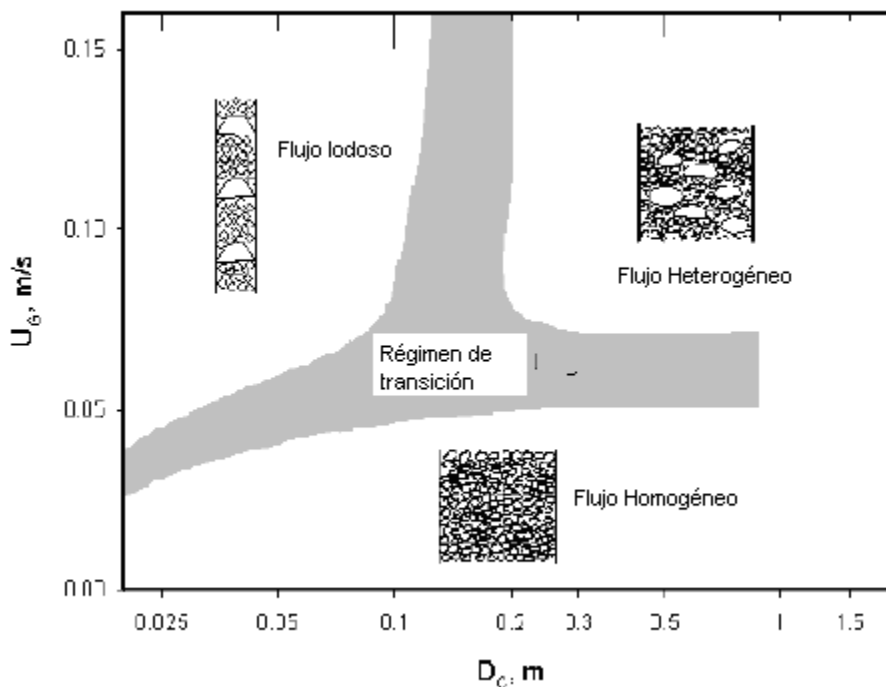
**Figura 2.15.** Formas de fluidificación dentro de reactores de lecho móvil<sup>71</sup>

La hidrodinámica de reactores de columna de burbujas dependen del tipo de régimen de flujo que se dé en el reactor. Existen básicamente 3 tipos de flujos posibles:<sup>64</sup>

- 1.- Flujo homogéneo:** Donde se observan pequeñas burbujas que se distribuyen uniformemente y de tamaño uniforme en general.
- 2.-Flujo heterogéneo:** Aquí se observan burbujas más grandes y un flujo no uniforme de ellas, el mezclado promovido por el gas es mayor y por consiguiente la fluidificación del lecho es mayor.
- 3.- Flujo "viscoso":** Hay grandes burbujas se mueven ocupando todo el diámetro de la columna o reactor, creando recirculaciones del líquido y mezclado reverso.

Dependiendo de la cantidad de gas, de la velocidad superficial del gas presente en el reactor ( $m^3/m^2s$ ) y del diámetro del reactor, se favorecerá alguno de estos tres flujos. En la Figura 2.16 se observa una relación general entre la velocidad del gas y el diámetro del reactor.

Los principios de hidrodinámica que se observan en los reactores de columna de burbujas, son los mismos que se observan en un RALLFA y en otros reactores de lecho, solamente que las burbujas de gas son producidas por los microorganismos y no por aireadores o difusores (principalmente), llevando al RALLFA a un régimen de flujo homogéneo simple (ubicado en la esquina inferior izquierda de la gráfica de la Figura 2.16), con una cantidad de gas en el sistema relativamente pequeña.



**Figura 2.16.** Tipo de flujo de acuerdo a la velocidad superficial del gas (relacionada con el espacio volumétrico que ocupa éste en el reactor) y el diámetro del reactor<sup>64</sup>

A los RALLFA se les puede considerar, para fines de este estudio, como reactores heterogéneos de tres fases: de lecho de gránulos (creciente), de columna de burbujas con reacción química biocatalizada, mayoritariamente autofluidificados por la acción mezcladora de la difusión provocada por el biogás producido.

### Retención de fase en el reactor ( $\epsilon_F$ )

Es un parámetro adimensional importante para los reactores de tres fases. En ellos, la cantidad y distribución de gas es importante para el intercambio de materia y de energía y se define de una forma diferente a la de las otras fases<sup>67</sup>.

Para el caso de la fase sólida y la fase líquida, la retención es considerada simplemente como el volumen que ocupa cada una, para el caso de los sólidos (la biomasa), se puede calcular el volumen  $V_{SOL}$  que ocupan a partir de su masa, utilizando la definición física, que tiene la siguiente expresión:

$$V_{SOL} = \epsilon_S = \frac{m_S}{\rho'_S} = \frac{m_{Stot}}{\rho_{GR}} \quad \text{Ec. 2.42}$$

En donde  $\rho_s$  es la densidad del sólido (en general),  $m_s$  es la masa del sólido (en general),  $m_{sTot}$  es la masa total de lodo,  $\rho_{GR}$  es la densidad de los gránulos.

Algunos autores prefieren trabajar con cantidades adimensionales por lo que obtienen la retención de sólidos adimensional “ $\varepsilon_S$ ” en el RALLFA al dividir  $V_{SOL}$  entre el volumen total del reactor  $V_T$

$$\varepsilon_S = \frac{V_{SOL}}{V_T} \quad \text{Ec. 2.16.2}$$

También se acostumbra utilizar, en vez de la masa de los microorganismos, su concentración  $X$ , por lo que se obtiene una  $\varepsilon_S$  sin unidades

$$\varepsilon_S = \frac{X}{\rho_{GR}} \quad \text{Ec. 2.16.3}$$

### Porosidad del lecho fluidificado de lodos ( $\varepsilon_{PO}$ )

Se define la porosidad del lecho de lodos fluidificado como el espacio ocupado por los “poros”, en otras palabras, el espacio libre entre los gránulos de lodo que forman el lecho fluidificado del RALLFA o de la sección que se quiera analizar dentro del propio reactor.

Generalmente, para el caso de la porosidad, se trabaja con cantidades adimensionales, por lo que se divide el volumen libre (poros) entre el volumen total del RALLFA (o de la sección analizada de él):

$$\varepsilon'_{PO} = \frac{\text{Volumen del espacio libre}}{\text{Volumen total}} \quad \text{Ec. 2.44}$$

La expresión que desarrollaron Elmaleh y Grasmick en 1985 para calcular la porosidad (considerando que el valor oscila entre cero y 1), respecto al volumen  $\varepsilon'_{PO}$  del lecho y es la siguiente:

$$\varepsilon'_{PO} = \left[ \frac{18Re + 2.7Re^{1.69}}{Ar} \right]^{1/4.7} \quad \text{Ec. 2.45}$$

$$Re = \frac{\rho_L V_{AS} d_{GR}}{\eta} \quad \text{Ec. 2.46}$$

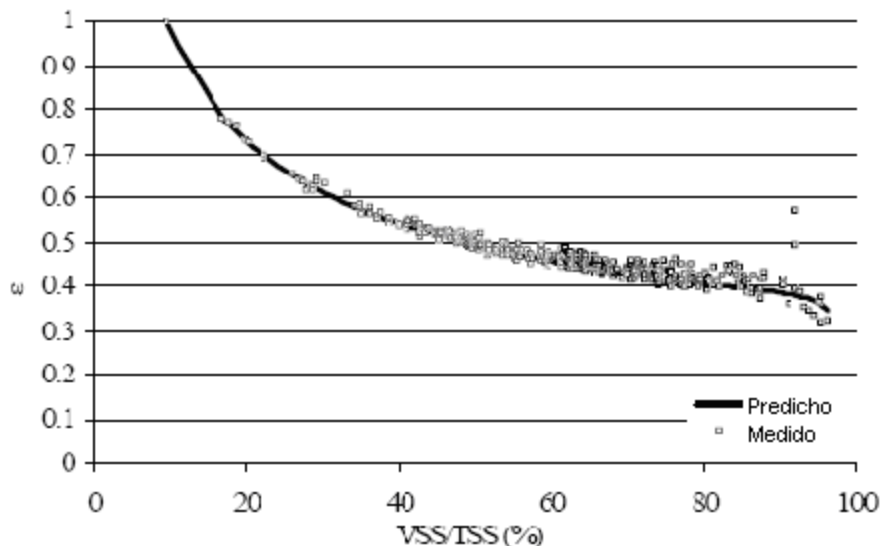
$$Ar = \frac{\rho \cdot g (\rho_{GR} - \rho_L) d_{GR}^3}{\eta^2} \quad \text{Ec. 2.47}$$

donde  $Re$  es el número de Reynolds,  $Ar$  es el número de Arquímedes,  $\rho_L$  es la densidad del líquido (agua,  $\text{kg/dm}^3$ ),  $\rho_{GR}$  es la densidad de los gránulos de lodo (en  $\text{kg/dm}^3$ ) la  $V_{AS}$  es la velocidad de flujo ascendente (m/s),  $d_{GR}$  es el diámetro de



los agregados de lodo,  $\eta$  es la viscosidad del líquido (o la viscosidad de la mezcla en kg/ms).

En la Figura 2.17 se muestra la porosidad del lecho fluidificado en relación con la tasa de gránulos totales respecto de los organismos activos (a estos últimos se les conoce como sólidos suspendidos volátiles, SSV y a la masa total de sólidos se le conoce como sólidos suspendidos totales, SST), SSV/SST.



**Figura 2.17.** Relación que hay entre la porosidad del lecho respecto a la tasa de sólidos suspendidos volátiles con respecto de los sólidos suspendidos totales, SSV/SST

### La retención de la fase gaseosa $\epsilon'_g$

Se define como la fracción del gas, respecto al volumen total del RALLFA (o de una sección de él) en que se encuentran las burbujas del reactor. NO es la fracción que ocupa todo el gas en el reactor, aunque en muchas ocasiones la diferencia entre ambos conceptos es muy pequeña y, para el caso de los reactores como el RALLFA, es aún más pequeña.<sup>66</sup>

Este concepto se relaciona con la cantidad de gas presente, con su distribución, con la hidrodinámica del reactor, con su fluidificación y con la transferencia de masa y energía dentro de él (ya que la fuerza de flotación de las burbujas de gas, su distribución en el tiempo, el espacio y de sus tamaños, ayuda a proporcionar energía para el mezclado de las diferentes especies disueltas en el líquido y facilitar la llegada de las especies químicas reaccionantes y la salida de los productos a los gránulos de lodo o conglomerados de bacterias que actúan como catalizadores biológicos).<sup>66</sup>

Resumiendo, muchos de los estudios realizados en condiciones parecidas a las que se dan en un RALLFA (presión atmosférica, gran cantidad de sólidos con una

densidad un poco mayor a la del agua, isotérmicos, principalmente), se puede decir, de manera general que la retención de gases se incrementa con la velocidad superficial del gas “q”, se incrementa con la presión de operación (altura de la columna de agua en este caso) y que disminuye con el aumento de viscosidad de la lechada y con el aumento de retención de sólidos, cuando la relación de la altura y el diámetro del reactor es mayor a 5 su efecto es despreciable.<sup>66,68</sup>

Para calcular la retención de gases para un reactor con las características del RALLFA, existen muchas correlaciones, todas empíricas y parten de la proporción de la siguiente proporción:

$$\varepsilon_g \propto (q)^n \quad \text{Ec. 2.48}$$

donde  $\varepsilon'_g$  es la retención del gas (normalizada a 1 respecto al volumen total del reactor o de la sección analizada de él) y “q” es la velocidad superficial del gas, definida como el flujo volumétrico de gas que pasa por una sección transversal del reactor (ver la ecuación 2.72) y “n” depende de las propiedades del líquido.

En la Tabla 2.5 se muestran algunas correlaciones para obtener la retención de gases que pueden servir para el RALLFA. (régimen de fluidificación homogéneo, poco gas, presión atmosférica, etc.).

**Tabla 2.5.** Algunos ejemplos de correlaciones existentes para el cálculo de la retención de gas

Autor	Correlación	Ecuación
Smith <sup>72</sup>	$\varepsilon'_g = \left[ 2.25 + \frac{0.379}{q} \left( \frac{\rho_L \text{ o } \rho_{Lec}}{72} \right)^{0.31} \cdot (\mu_L \text{ o } \mu_{Lec})^{0.016} \right]^{-1}$	2.49 usar eq. 2.80 para $\mu$
Schumpe <sup>69</sup>	$\varepsilon'_g = 0.2 \left( \frac{d_{Rea}^2 d_L g}{\sigma_L} \right)^{-0.13} \left( \frac{g d_{Rea}^3 d_L}{\eta_{eff}^2} \right)^{0.11} \left( \frac{q}{\sqrt{g} d_{Rea}^2} \right)^{0.54}$	2.50
Reilley <sup>73</sup>	$\varepsilon'_g = 0.009 + 296q^{0.44} (\rho_L \text{ o } \rho_{Lec}) \sigma^{-0.16} \rho_g$	2.51
Joshi <sup>74</sup>	$\varepsilon'_g = \frac{q}{0.3 + q} \quad (\text{celda de recirculación}).$	2.52

donde q es la velocidad superficial de gas ( $m^3$  de gas que pasan a través de una sección transversal del reactor),  $\varepsilon_g$  es la retención de gas del reactor,  $\rho_L$  y  $\rho_{Lec}$  representan a las densidades del líquido (agua) y de la lechada respectivamente,  $\sigma_L$  representa la tensión superficial del líquido,  $\eta_{eff}$  es la viscosidad efectiva de la lechada,  $\eta_L$  es la viscosidad del líquido (agua), “g” es la aceleración de la gravedad,  $d_{rea}$  es el diámetro del reactor.

Para los reactores de columna de burbujas y algunos casos de reactores de lecho fluidificado de columna de burbujas, el cálculo de  $\varepsilon_g$  es mucho más complejo. Incluso se tienen expresiones para calcular cuánto volumen de gas hay en burbujas de diferentes tamaños y se calcula su distribución, etc. Por no ser necesarios, estos aspectos no se revisarán aquí.

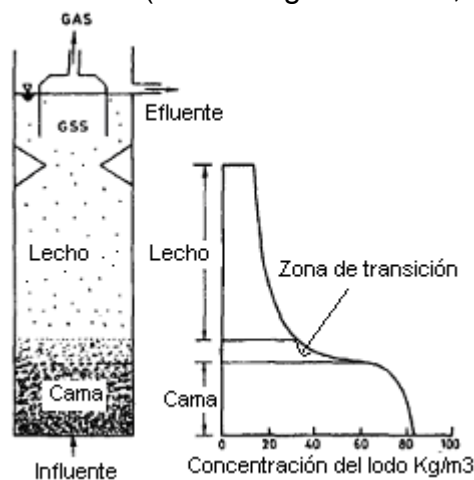
El cálculo de la retención de la fase líquida puede obtenerse al conocer a las otras dos y generalmente no se utiliza en los cálculos hidrodinámicos de este tipo de reactores.

Dado que en los RALLFA el volumen de los gases es relativamente pequeño (representa aproximadamente entre el 1% y el 5% del volumen total).<sup>65</sup> Por esta razón es que la retención de sólidos en el reactor cobra más importancia.

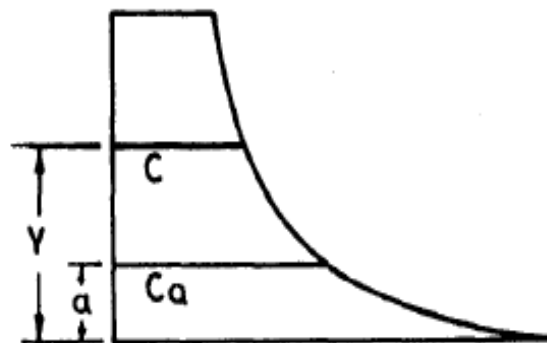
## 2.17 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE ESPECIES SÓLIDAS Y LÍQUIDAS EN EL RALLFA

Como ya se mencionó antes, en las características del RALLFA, éste se encuentra en la zona de flujo homogéneo, ya que el gas que hay en él es producto de la cinética bacteriana y el espacio que ocupa el gas en él es relativamente poco, además, los diámetros utilizados en su diseño son lo suficientemente grandes como para que las burbujas producidas no causen un flujo distinto.

Los reactores RALLFA dependen principalmente de dos mecanismos para lograr formar el lecho de lodos que se encuentra sobre la cama de éstos, uno es el flujo de entrada de la corriente a tratar (generalmente puesta en la parte más baja del reactor) y otra es la liberación de gases (como el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ ). Estos dos mecanismos propician la granulación del lodo e incrementan la eficiencia del RALLFA.<sup>50</sup> (ver las Figuras 2.18a,b).



**Figura 2.18a.** Representación esquemática de un RALLFA y la concentración de sólidos<sup>49</sup>



**Figura 2.18b.** Simplificación del perfil de concentración de sólidos en el RALLFA<sup>49</sup>

Dado que los gases se producen en el interior de los gránulos de lodo (al menos el mayor volumen), la masa de gas (burbuja) no tendrá la suficiente fuerza para salir del gránulo hasta que obtenga un tamaño adecuado, incluso al estar afuera del gránulo, en la cama de lodos, necesitará juntarse con otras burbujas para crecer lo suficiente y salir.

Una burbuja de gas de diámetro suficiente se moverá a velocidades mayores ya que tiene una fuerza de flotación mayor. Este movimiento induce a los gránulos de lodo a moverse. Si la producción de gas (burbujas de gas) es uniforme en una sección transversal del RALLFA, entonces, “n” número de burbujas subirán, provocando que parte de la cama de lodos suba y que secciones superiores, con menos burbujas, bajen.

Parte de los lodos subirán más formando el lecho fluidificado característico de estos reactores. Esta dispersión causada por los gases más la fuerza de arrastre del agua entrando al reactor (carga hidráulica) se equilibrará, en estado estacionario, con la fuerza de gravedad, que como se vio en la sección 2.15 hará que los sólidos se sedimenten.

Una burbuja con un diámetro entre 1 y 4mm se moverá entre 0.1 y 0.4 mm/s ( $130 < Re < 1200$ ), creará una turbulencia alrededor de ella lo suficientemente grande para separarse por completo del gránulo de lodo y éste se sedimentará.<sup>49</sup>

Este movimiento a su vez, provoca que los gránulos liberen más fácilmente el gas formado y que así, tengan mas área de superficie para “seguir trabajando” y facilitará a las nuevas bacterias adherirse al gránulo, haciéndolo más eficiente y facilitando el aumento de tamaño del gránulo o su “crecimiento”.<sup>50</sup>

En el lecho de lodos fluidificado, se dan los dos fenómenos al mismo tiempo (flotación y sedimentación) como ya se dijo. Dadas la reproducción bacteriana y la entrada constante del agua a tratar al RALLFA, los cambios en el perfil de concentraciones de lodo, en un periodo de tiempo relativamente corto (días, semanas, en algunos casos meses, dependiendo del reactor) puede suponerse constante.

### Deducción del coeficiente de difusión

Garde y Raju en 1977 propusieron la siguiente ecuación para describir la distribución de sólidos en un RALLFA<sup>50</sup> (la siguiente deducción se adaptó del texto tomado de la literatura<sup>50</sup>):

$$(V_{Sed} - V_{As})C_{Sol} + D \frac{dC_{sol}}{dz} = 0 \quad \text{Ec. 2.53}$$

$V_{sed}$  = Velocidad de sedimentación

$V_{as}$  = Velocidad ascendente (carga hidráulica)

$C_{sol}$  = Concentración de sólidos

$D$  = Coeficiente de difusión

Si “L” es la altura promedio a la cual los gránulos de lodo se elevan y “ $U_p$ ” es la velocidad promedio inducida por las burbujas de gas que suben, el movimiento de los sólidos, la difusión vertical de ellos y por ende el coeficiente “D” debe ser proporcional a su producto (de L y  $U_p$ )

$$D = \beta L U_p \quad \text{Ec. 2.54}$$

Si se considera que la distancia que recorre un gránulo de lodo es a su vez proporcional a la velocidad proporcionada por las burbujas ascendentes y se sigue el mismo razonamiento del párrafo anterior, entonces la ecuación anterior se puede escribir como:

$$D = \beta U_p^2 \quad \text{Ec. 2.55}$$

donde  $\beta$  es la constante de proporcionalidad, diferente a la primera ya que incluye la constante propia de escribir a L como “ $\beta U_p$ ”.

Cuando los gránulos se mueven hacia arriba, el agua alrededor de ellos también se mueve, por lo que la velocidad promedio de ascensión de los sólidos es igual a la velocidad promedio de la masa de agua. (llamada aquí “U”)

$$U = U_p \quad \text{Ec. 2.56}$$

Por lo que en la ecuación 2.55 se puede escribir la “U” en vez de la “ $U_p$ ”.

$$D = \beta U^2 \quad \text{Ec. 2.57}$$

Por lo tanto, la velocidad del agua moviéndose a lo largo de la ascensión será una función (también) del número de burbujas por unidad de área “n”, de la velocidad media (de ascensión) de las burbujas “ $V_b$ ” y del diámetro medio de ellas “ $d_b$ ”

$$u = f(n, V_b, d_b) \quad \text{Ec. 2.58}$$

Para obtener la velocidad de las burbujas se sigue el mismo razonamiento que el que se usó en la ecuación 2.37 sólo que con la densidad del gas y la velocidad  $V_b$  es hacia arriba, al considerar que la diferencia de densidades entre el líquido y el gas es prácticamente igual a la del líquido, se obtiene una expresión que permite calcular dicha velocidad y que se muestra a continuación:

$$V_b = \sqrt{\frac{4d_b g}{3C_D}} \quad \text{Ec. 2.59}$$

El diámetro promedio de las burbujas realmente no va a variar ya que la diferencia de presiones que existe entre los dos extremos del reactor no es significativa, por lo que la velocidad ascendente de las burbujas, en realidad, tampoco va a variar ya que se conocen todas las variables y ninguna varía.

Con lo anterior puede decirse que la velocidad promedio del agua que rodea a las burbujas y/o sólidos es en realidad una función del “numero de burbujas por unidad de área”, representado aquí como “n”. Como “n” es directamente proporcional a la cantidad de gas producida por unidad de área, entonces la expresión 2.57 se puede describir de la siguiente manera:

$$D = \beta(F(q))^2 \quad \text{Ec. 2.60}$$

La producción de gas por unidad de área en el RALLFA está directamente relacionado con la asimilación de materia orgánica y la respiración de las bacterias anaerobias, por lo que el coeficiente de difusión “D” finalmente depende de estos factores.<sup>50</sup>

El esfuerzo de corte debido a la viscosidad del líquido, actuando sobre una masa de espesor finito en una sección transversal determinada se expresa como.

$$\tau = \eta \frac{dU}{dx} \quad \text{Ec.2.61}$$

donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad dinámica y  $dU/dx$  es el gradiente de velocidad, por la similitud del perfil en varias secciones sobre la ruta del movimiento de las burbujas, se puede escribir la siguiente expresión (ver Figuras 2.19a,b)

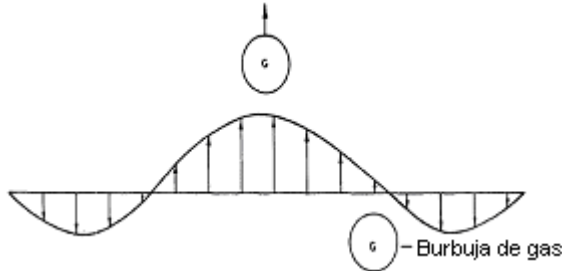
$$\frac{dU}{dx} \propto u - (-u') \quad \text{o} \quad \frac{dU}{dx} \propto (u + u') \quad \text{Ecs. 2.62}$$

Dado que la cantidad de agua que se mueve hacia abajo es igual a la que se mueve hacia arriba, la tasa de movimiento en ambas direcciones también será la misma por lo que las dos velocidades son al menos proporcionales (“u” es la velocidad hacia arriba y “u’ ” es la velocidad hacia abajo, ver Figuras 2.19c,d)

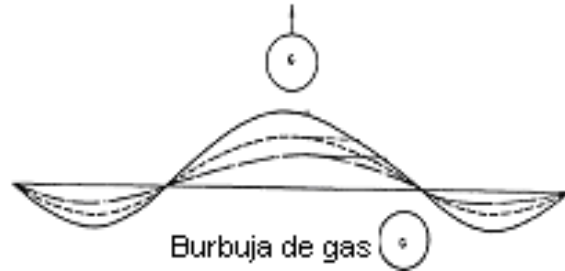
$$u' \propto u \quad \text{Ec. 2.63}$$

De las ecuaciones 2.61 a 2.63 se puede deducir que el esfuerzo cortante es proporcional al gradiente de velocidades y a la velocidad ascendente

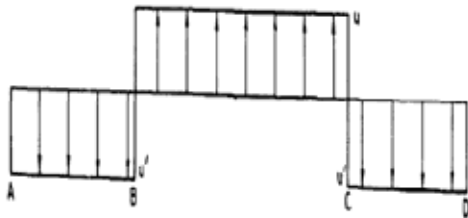
$$\tau \propto \frac{du}{dx} \propto u \quad \text{Ec. 2.64}$$



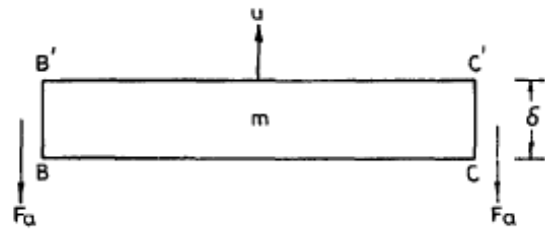
**Figura 2.19a.** Perfil de velocidad en una capa de líquido causado por la salida de una burbuja



**Figura 2.19b.** Variación respecto al tiempo del perfil de velocidad en una capa de líquido causado por la salida de una burbuja



**Figura 2.19c.** Perfil de velocidad simplificado en una capa de líquido causado por la salida de una burbuja



**Figura 2.19d.** Diagrama de cuerpo libre de una capa de agua con masa "m"

Ahora, con esta relación, la fuerza de corte  $F_c$ , debido a la viscosidad es proporcional a la velocidad ascendente de las burbujas y se puede expresar como. (k es una constante de proporcionalidad)

$$F_c = ku \quad \text{Ec. 2.65}$$

Partiendo de la Figura 2.19d se puede expresar un balance de movimiento que se muestra en la siguiente ecuación:

$$m \frac{du}{dt} + ku = 0 \quad \text{Ec. 2.66}$$

Rearreglando la ecuación anterior para integrarla queda:



$$\int_{u_a}^u \frac{du}{u} = -\int_0^t \frac{k}{m} dt \quad \text{Ec. 2.67}$$

Ya integrada la ecuación 2.67 queda:

$$u = u_a e^{-\frac{k}{m}t} \quad \text{Ec. 2.68}$$

donde la “u” representa la velocidad promedio de la masa de agua después de la salida de la burbuja en cualquier tiempo “t”, “u<sub>a</sub>” es la velocidad de la masa de agua inmediatamente después de que la burbuja sale, “m” es esa masa de agua del elemento analizado y “k” es una constante de proporcionalidad entre la fuerza de corte y la velocidad ascendente de la burbuja “u”.

El intervalo de tiempo (T) entre una burbuja y otra se define como:

$$T = \frac{1}{n} \quad \text{Ec. 2.69}$$

La velocidad promedio del cuerpo de agua en el tiempo “T” se describe como:

$$u = \frac{\int_0^T u dt}{T} \quad \text{Ec 2.70}$$

Sustituyendo la ecuación 2.68 en la anterior, integrándola y reorganizándola se obtiene la ecuación siguiente

$$u = nA' \left( 1 - e^{-\frac{B'}{n}} \right) \quad \text{Ec. 2.71}$$

donde  $A' = u_a m / k$  y  $B' = k / m$ , ambas son constantes propias para un sistema especificado.

La cantidad de burbujas producidas se define como el volumen total de gas producido que atraviesa una sección transversal “q” entre el volumen promedio de una burbuja “V<sub>bu</sub>”.

$$n = \frac{q}{V_{BU}} \quad \text{Ec 2.72}$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.72 y 2.71 en la ecuación 2.70 se obtiene una expresión para el coeficiente de difusión basado en la producción de gas debido a la asimilación de la biomasa y a la respiración por parte de las bacterias anaerobias:

$$D = A \left( q \left[ 1 - e^{-\frac{B}{q}} \right] \right)^2 \quad \text{Ec. 2.73}$$

donde  $A = \beta A'^2 / V_{BU}$  y  $B = B' V_{BU}$  y también son constantes propias para un sistema analizado.

## 2.18 VISCOSIDAD Y DENSIDAD DE LA MEZCLA EN EL RALLFA

### Viscosidad

La cantidad de sólidos presentes en el RALLFA afecta de manera importante a la hidrodinámica de éste, como ya se dijo, los sólidos se encuentran suspendidos en la mezcla para formar un lecho fluidificado, que dependiendo de la velocidad ascendente del flujo y de la producción del gas, se fluidifican, cambiando significativamente las propiedades del líquido, principalmente la densidad y la viscosidad.<sup>55</sup>

El aumento de la viscosidad en la zona del lecho y del lecho fluidificado favorece la disminución del espacio volumétrico del gas formado y la formación de burbujas mas grandes, éstas logran a su vez, una mayor velocidad ascendente y fuerza de flotación lo que ayuda a la difusión de los sólidos (y a formar el lecho fluidificado), lo que en si, disminuye la concentración de sólidos y a reducir la viscosidad, este proceso, tiende a un equilibrio que se relaciona de manera muy intrincada con la temperatura, la cinética bacteriana, la producción de gases y los equilibrios entre las diferentes especies.<sup>56</sup>

Por la complejidad que resulta de las características de cada caso particular y por la necesidad real de estimar esta propiedad, es que a lo largo de la historia, diferentes investigadores y autores, han propuesto diferentes expresiones empíricas para los casos complicados, como es el éste.

En la Tabla 2.6 se muestran algunas expresiones empíricas que existen para el cálculo de la viscosidad de una mezcla compleja como la existente en los RALLFA.

### Densidad

Uno de los factores clave para evaluar la velocidad de sedimentación es la densidad de los gránulos de lodo, a si mismo, la densidad y la distribución de tamaños de gránulo están muy relacionadas con el metabolismo de las bacterias.

**Tabla 2.6.** Ejemplos de correlaciones para calcular la viscosidad de una lechada (lecho fluidificado)<sup>64</sup>

Autor y referencia	Correlación propuesta	# Ec
Saxena <sup>57</sup>	$\eta_{Le} = \eta_L (1 + 4.5\epsilon_S)$	2.74
Thomas <sup>58</sup>	$\eta_{Le} = \eta_L (1 + 2.5\epsilon_S + 10.05\epsilon_S^2 + 0.00273e^{16.6\epsilon_S})$	2.75
Guth <sup>59</sup>	$\eta_{Le} = \eta_L (1 + 2.5\epsilon_S + 14.1\epsilon_S^2)$	2.76
Tokiwa <sup>101.</sup>	$\eta_{ME(z,t)} = \eta_{H_2O} \cdot \text{EXP} \left( A_{\eta_{ME}} \left( 17.128\epsilon_{S(z,t)}^3 + 21.601\epsilon_{S(z,t)}^2 - 2.2492\epsilon_{S(z,t)} + 0.0675 \right) \right)$	2.77
Roscoe <sup>61</sup>	$\eta_{Le} = \eta_L (1 - \epsilon_S)^{2.5}$	2.78
Riquarts <sup>62</sup>	$\eta_{Le} = \eta_L \left( 1 + \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \epsilon_S \right) (1 - \epsilon_S)^{-2.59}$	2.79
Vand <sup>63</sup>	$\eta_{Le} = \eta_L e^{\left( \frac{2.5\epsilon_S}{1 - 0.609\epsilon_S} \right)}$	2.80

donde  $\eta_{Le}$  es la viscosidad de la lechada (slurry, equivalente al lecho fluidificado y la cama de lechos),  $\eta_L$  es la viscosidad del líquido (en este caso se toma la del agua),  $\epsilon_{\%S}$  es el porcentaje del volumen del reactor que ocupan los sólidos en el reactor,  $\rho_S$  es la densidad de los sólidos y  $\rho_L$  es la densidad del líquido (en este caso es la del agua)

Las formas macroscópicas que existen para medir este metabolismo son la determinación de sólidos suspendidos totales, SST, y sólidos suspendidos volátiles, SSV, que se toman como una medida indirecta de la cantidad de microorganismos en general.

Vlyssidess<sup>90</sup> en su estudio, encontró una forma la relación de SSV/SST con la densidad del lodo granular y con el diámetro de los gránulos de lodo.

Cabe mencionar que su trabajo no sólo es útil para este estudio, sino para las pruebas de campo, ya que mediante la toma de una simple muestra de lodos del reactor para la determinación de SSV y SST, es posible darse una buena idea de 3 parámetros que describen muy bien como está funcionando, el diámetro promedio, la densidad y la retención de sólidos (o porosidad del lecho fluidificado) de los gránulos de lodo, que se puede calcular en función de la densidad y la viscosidad.

Para la densidad, Vlyssidess encontró la siguiente correlación con un coeficiente de correlación de 0.968, para más de 400 muestras distintas de lodo anaerobio granular.

$$\rho_{GR} = 1387 - 377 \cdot \frac{SSV}{SST} \quad \text{Ec. 2.81}$$

donde  $\rho_{GR}$  es la densidad del gránulo ( $\text{kg/m}^3$ ), SSV son los sólidos suspendidos volátiles y SST son los sólidos suspendidos totales, los últimos dos en las mismas unidades ( $\text{kg/m}^3$  por ejemplo).

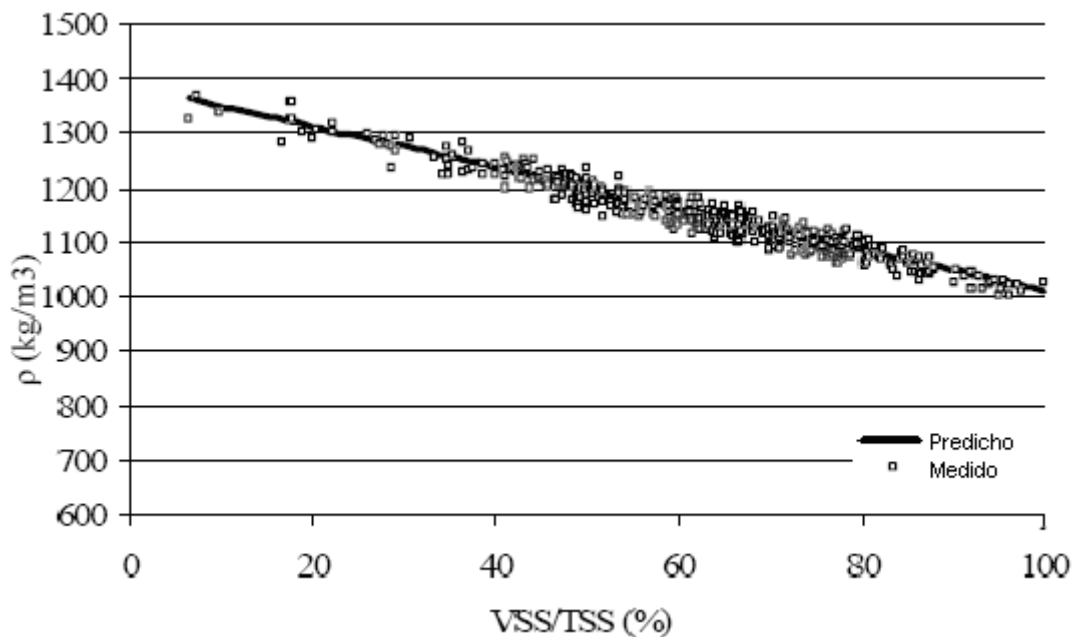
Para el diámetro promedio de los gránulos ( $d_{GR}$ ), el mismo autor<sup>90</sup> encontró la siguiente correlación, con un coeficiente de correlación de 0.975

$$d_{GR} = -8.4 \times 10^{-4} \log \left( 1 - \frac{SSV}{SST * 97.27} \right) \quad \text{Ec. 2.82}$$

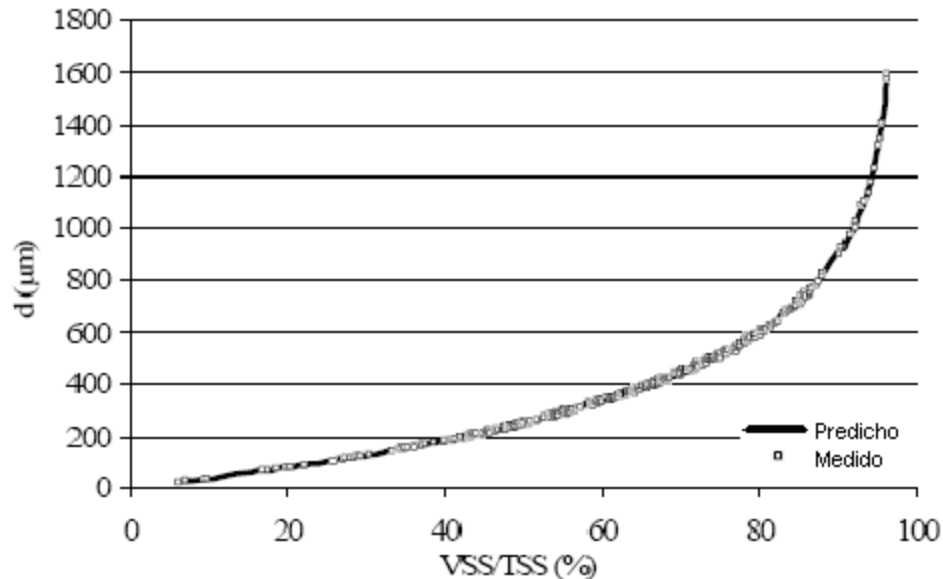
donde  $d_{GR}$  está en metros, SSV son los sólidos suspendidos volátiles y SST son los sólidos suspendidos totales, y los últimos dos en las mismas unidades ( $\text{kg/m}^3$  por ejemplo, nota: la tasa SSV/SST esta expresada en porcentaje, no en fracción)

Con las dos ecuaciones anteriores se pueden obtener el cálculo de variables importantes y relacionarlas con la tasa SSV/SST que tal y como muestra el autor, se relacionan aceptablemente bien con la distribución de tamaños de gránulo de lodo en el reactor.<sup>90</sup>

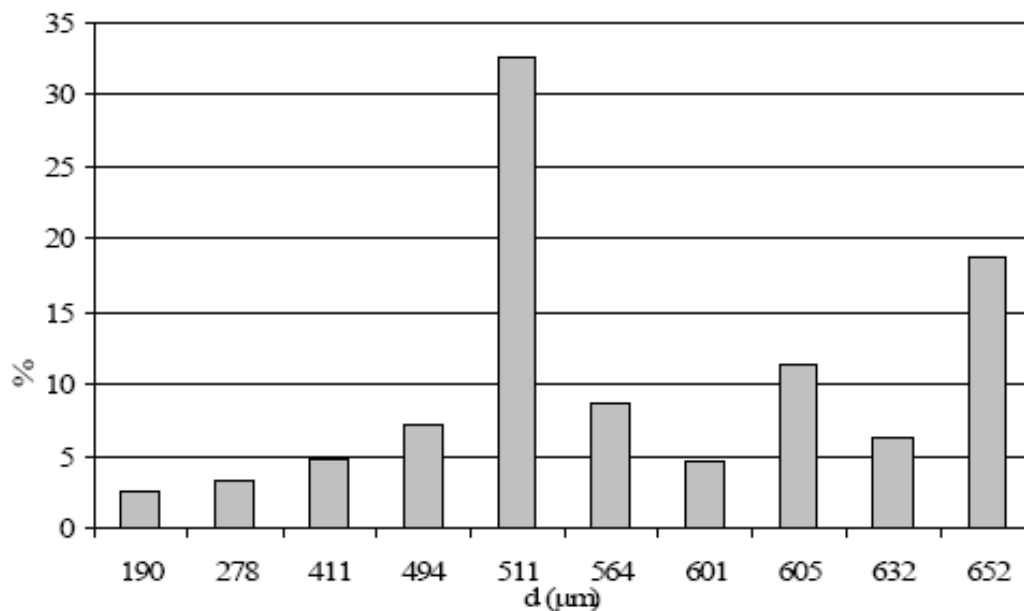
En las Figuras 2.20 a 22 se muestra el trazo de las gráficas de las correlaciones propuestas por Vlyssides<sup>90</sup> y la distribución de tamaños de gránulo que observó en su experimentación.



**Figura 2.20.** Densidad de los gránulos de lodo vs la tasa SSV/SST<sup>90</sup>



**Figura 2.21.** Diámetro del gránulo de lodo vs la relación SSV/SST<sup>90</sup>



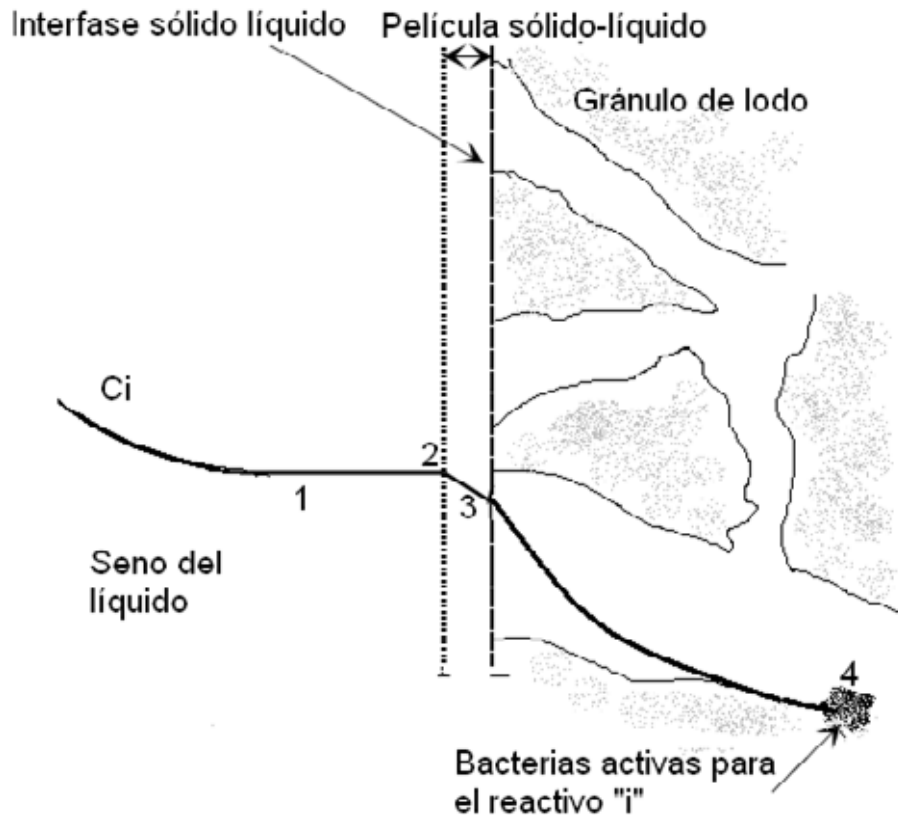
**Figura 2.22.** Distribución de diámetro de gránulos de lodo en una muestra de lodo anaerobio<sup>90</sup>

## 2.19 TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL

### Del seno del líquido al gránulo de lodo

Para que la reacción bioquímica pueda existir, es necesario que los reactivos se desplacen del seno del líquido al interior de los gránulos de lodo, donde las bacterias que consumen dichos reactivos las puedan tomar.

Dado que el gránulo de lodo está formado muchos tipos de bacterias que consumen diferentes sustratos, por bacterias inactivas o muertas y que las bacterias del tipo que consume el reactivo de interés no necesariamente se encuentran en todo lugar dentro del gránulo, entonces se puede suponer que dicho gránulo es parecido a uno de catalizador químico, en donde hay un espacio con poros que tienen cierta tortuosidad y por donde los reactivos se tienen que desplazar hasta llegar a los puntos activos (Figura 2.23).



Etapa	Lugar en donde ocurre	Parámetros
1 a 2	Seno del líquido a interfase sólido-líquido	Difusión por producción de biogás y convección causada por el flujo de entrada al reactor
2 a 3	Cruce de la película sólido-líquido hacia la interfase sólido-líquido	Difusión en la película que rodea al gránulo que se forma por el régimen de flujo laminar pseudonewtoniano, $K_s$
3 a 4	Transporte en la interfase sólido-líquido y cruce de la intrafase	Transporte de la Difusión en la intrafase, donde hay una porosidad y tortuosidad no conocidas, $D_{efec}$
En 4	Reacción bioquímica	Cinética de primer orden, $k_o$

**Figura 2.23.** Transporte del reactivo "i", cambios de su concentración al desplazarse hacia la zona de bacterias activas

La determinación de los valores de los coeficientes de transferencia de masa, de los grosores de las películas sólido-líquido, de las interfases, de la porosidad y la tortuosidad de los gránulos y de las concentraciones de los reactivos de interés hasta ahora no ha sido posible. Los pasos 1 a 4 y la reacción bioquímica se engloban en el “coeficiente de reproducción bacteriana máximo” ( $Y$ ), descrito anteriormente.

### **Del gránulo de lodo a la burbuja de gas**

Una vez que la reacción bioquímica ha ocurrido, se forman diversos productos, algunos de ellos como el sulfuro de hidrógeno, el metano y el dióxido de carbono, son gases que se disuelven poco en el líquido, por lo que una parte de ellos pasan a la fase gaseosa. El transporte de materia de estos gases hacia la burbuja de gas es el mostrado en la Figura 2.24.

Como se observa Figura 2.24, la mayor resistencia al transporte de materia se da en la interfase del líquido y el gas, por lo que se puede representar el proceso de la figura anterior considerando solamente esta etapa del transporte.<sup>64,66</sup>

Utilizando el modelo de doble capa basado en la ley de Fick modificada desarrollada por Lewis y Whitman en 1926<sup>76</sup>, se puede representar esta etapa como un flux de materia en estado estacionario:

$$M_L = k_L a (C^* - C_L) \quad \text{Ec. 2.83}$$

donde  $M_L$  es la tasa de transferencia de materia a la fase gaseosa,  $k_L$  es el coeficiente de transferencia de masa, “ $a$ ” es el área interfacial líquido-gas,  $C_L$  es la concentración del producto de interés en seno del líquido y  $C^*$  es la concentración del producto de interés en equilibrio en la interfase líquido-gas.

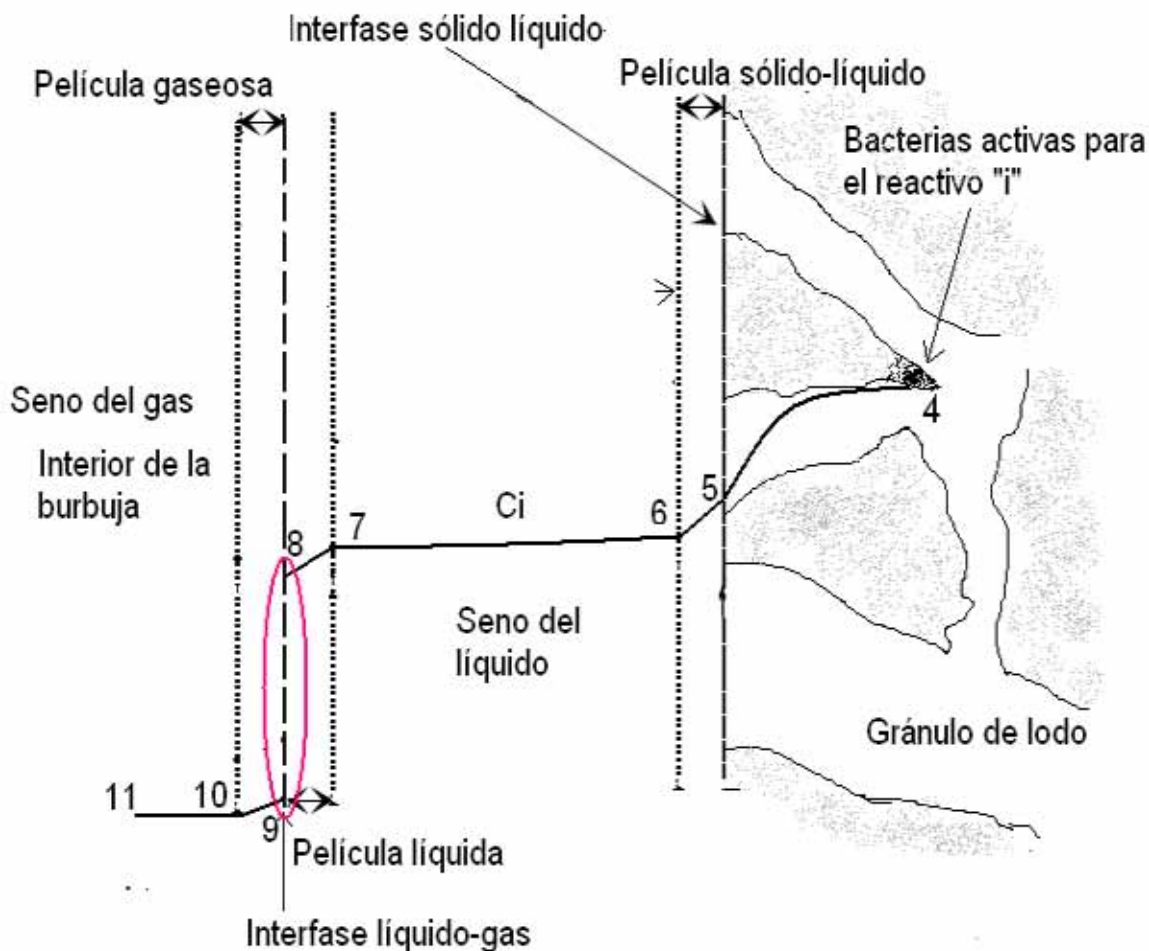
Para obtener la concentración  $C^*$  se recurre a la ley de Henry, que relaciona un gas disuelto en equilibrio con dicho gas

$$C^* = \frac{P_i}{H_e} \quad \text{Ec. 2.84}$$

donde  $P_i$  es la presión parcial del gas y  $H_e$  es la constante de Henry del mismo.

La determinación del coeficiente de transferencia de masa es complicada en los RALLFA, pero lo es más la determinación del área interfacial líquido-gas, por lo que generalmente se evalúa el producto de ambos. Este producto se conoce como el coeficiente volumétrico de transporte de materia del lado del líquido y se representa como “ $k_L a$ ”.





Etapa	Lugar en donde ocurre	Parámetros
En 4	Reacción bioquímica	Cinética de primer orden, $k_o$
4 a 5	Del sitio activo a la interfase sólido-líquido	Difusión en la intrafase, donde hay una porosidad y tortuosidad no conocidas, $D_{ef}$
5 a 6	interfase sólido-líquido y cruce por la película sólido-líquido	Transporte a través de la interfase sólido-líquido y difusión en la película, $K_S$ o $K_{SA}$ y $D_{PLS}$
6 a 7	Cruce a través del seno del líquido (no hay mezcla perfecta)	Difusión por producción de biogás y convección causada por el flujo de entrada al reactor
7 a 8	Cruce de la película líquida	Difusión
8 a 9	Interfase líquido-gas <b>Paso dominante</b>	Transporte a través de interfase, $K_L$ o $K_{La}$
9 a 10	Cruce de la película gaseosa	Difusión, gradiente muy pequeño, $K_G$ o $K_{Ga}$
10 a 11	Seno del gas (burbuja)	Mezclado perfecto, no hay gradiente

**Figura 2.24.** Transporte del producto gaseoso "i", cambios de su concentración al desplazarse hacia la burbuja

La determinación del valor de este coeficiente es empírica en muchos casos, como es el del RALLFA y muchos autores han determinado correlaciones del “ $k_L a$ ” con la difusividad provocada por las burbujas de gas, ya que la agitación que producen reduce a las películas de líquido formadas alrededor de los gránulos de lodo y ayuda a disminuir los gradientes y las interfases de transferencia de materia que intervienen en el proceso.

En la literatura existen muchas correlaciones para calcular este parámetro, muchas de ellas muy complicadas. En la Tabla 2.7 se muestran algunos ejemplos.

**Tabla 2.7.** Expresiones para calcular el coeficiente de transferencia de materia

Autor y referencia	Correlación propuesta	# de ecuación
Shah <sup>76 y 77</sup>	$k_L a = 0.467q^{0.82}$	2.85
Dewes <sup>79</sup>	$k_L a = q^{0.9} \eta_{\text{eff}}^{-0.55} \rho_G^{0.46}$	2.86
Shumpe <sup>78</sup>	$k_L a = Cq^{0.82} \eta_{\text{eff}}^{-0.39}$	2.87
Behkish <sup>64</sup>	$k_L a \cdot t + C = \left[ \frac{\theta}{\frac{1}{\text{He}} + \theta} \right] \ln \left[ (P_T - P_{\text{vapor}}) \left( \frac{1}{\text{He}} + \theta \right) - \frac{N_{\text{Tot}}}{V_L} \right]$	2.88
Behkish <sup>64</sup>	$\theta = \frac{V_G}{V_L RT}$	2.89

La correlación de Shah relaciona únicamente la velocidad superficial de gas “ $q$ ” con el coeficiente de transferencia  $k_L a$ , siendo más general y adecuado para reactores con poco flujo de gas, existen otras muchas correlaciones que son mejores pero para condiciones diferentes o para procesos industriales muy específicos.

En general, los estudios de transferencia de masa muestran que ésta se incrementa con la velocidad superficial de gas “ $q$ ”, con la densidad y presión del gas, disminuye con el aumento de la concentración de sólidos y con la viscosidad del líquido, también se observa que la disminución de la tensión superficial del líquido ayuda a mejorar la transferencia de masa ya se forman más burbujas pequeñas, hay más superficie de transferencia, se forman películas de fluido más pequeñas y los gradientes de concentración son más pequeños.

## 2.20 TRANSFERENCIA DE CALOR

El control térmico es importante ya que afecta a los microorganismos y a la biocinética de éstos. Existe en la literatura un gran número de estudios que dan correlaciones empíricas para calcular los coeficientes de transferencia de calor.

En el RALLFA se busca operarlo isotérmicamente ya que los microorganismos son sensibles a los cambios de temperatura, por lo que los efectos de la temperatura solamente se toman en cuenta en los cambios de las constantes cinéticas de los microorganismos. Los cambios que se dan en otros aspectos, como en las propiedades físicas de la mezcla, los cambios en las reacciones fisicoquímicas de los productos etc., generalmente son “pequeños” y/o están ya considerados en estas constantes.<sup>66</sup>

## 2.21 EQUILIBRIOS DE DISOCIACIÓN EN LA MEZCLA DEL RALLFA

Como ya se observó, la mezcla que entra al RALLFA es compleja y por la acción de las bacterias en él, se generan otros muchos productos, todos ellos son influidos por el pH y a su vez, muchos de ellos lo afectan.

Con el fin de obtener expresiones que permitan calcular la concentración de especies (líquidas, sólidas y gaseosas) que intervienen en equilibrios de disociación y precipitación, se debe de tomar en cuenta lo siguiente:

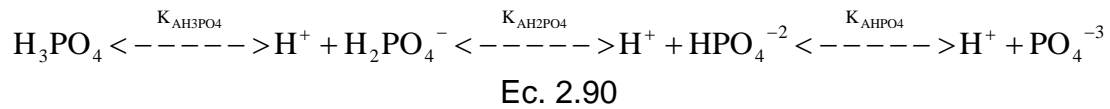
1. Las reacciones químicas, que consumen y generan productos diversos, es necesaria al menos una expresión por cada especie considerada
2. Las expresiones para la transferencia de masa a la fase gaseosa
3. Las expresiones de disociación para cada especie que se considera importante
4. Las expresiones de solubilidad (pKs o ks) para cada especie sólida
5. Las expresiones del balance de materia totales para cada especie (la concentración total de una especie es la suma de todas sus formas ionizadas y no ionizadas)
6. Expresiones para el cálculo de la fuerza iónica de la solución y para la actividad de cada especie, éstas adquieren mucha importancia ya que la mezcla tiene una considerable fuerza iónica (mayor a 0.2) que afecta de manera importante a todos los equilibrios
7. El balance de cargas tomando como base el principio de electroneutralidad, es decir, la suma de las cargas positivas debe de ser igual a la de las cargas negativas

Los dos primeros puntos ya se han analizado, el resto de los puntos se verá a continuación.

Dependiendo de que especie sea la que se analiza, se consideraran o no los puntos anteriores, para la disociación, se mostrará la obtención de ecuaciones para una especie presente en la mezcla, otras que se utilizan se obtienen de manera análoga (Ver Apéndice 4).

### Cálculo de la concentración de especies en equilibrio acuoso, ejemplo con 3 disociaciones sucesivas

El ácido fosfórico  $[H_3PO_4]$ , es poliprótico, tiene 3 disociaciones sucesivas, según el pH, la siguiente expresión muestra estas reacciones.



donde las “Ka” son las constantes de disociación del ácido correspondiente, que expresan el equilibrio entre éste y el protón liberado más la base conjugada del mismo, como ejemplo se muestra la ecuación de la constante de acidez del ácido fosfórico.<sup>80</sup>

$$K_{\text{AH3PO4}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \left( \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{H2PO4}}}{f_{\text{H3PO4}}} \right) \quad \text{Ec. 2.91}$$

en donde las cantidades entre corchetes “[ ]” son las concentraciones de cada especie. Las actividades están en el siguiente paréntesis.

Las expresiones para las otras constantes de acidez tienen la misma forma, se aclara que en la reacción interviene el agua que además también es el disolvente de todo, como su concentración no va a variar de manera significativa entonces se omite de la ecuación, su participación se toma en cuenta para la mezcla mediante la inclusión del  $K_w$  (constante de disociación del agua) el balance de cargas.<sup>80</sup>

El balance de fosfatos totales, para una sección del reactor analizada, es el siguiente

$$[\text{PO}_4^{-3}]_{\text{TOT}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}] + [\text{HPO}_4^{-2}] + [\text{PO}_4^{-3}] \quad \text{Ec. 2.92}$$

donde los fosfatos totales son los obtenidos al considerar el transporte de masa y las reacciones bioquímicas que lo consumen y que los producen.

Ahora, de las ecuaciones que expresan las diferentes constantes de acidez involucradas, que tienen la misma forma que la ecuación 2.91, se despeja la concentración de cada especie observada en el balance de materia de la ecuación 2.92 y se sustituye, dando como resultado la ecuación:

$$[\text{PO}_4^{-3}]_{\text{TOT}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}]}{K_{\text{AH3PO4}}} + \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{-2}]}{K_{\text{AH2PO4}}} + \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{-3}]}{K_{\text{AHPO4}}} + [\text{PO}_4^{-3}] \quad \text{Ec. 2.93}$$

Ahora se despeja la concentración de  $\text{PO}_4$  de las expresiones respectivas de la constante de acidez para el  $\text{H}_2\text{PO}_4$  y la del  $\text{HPO}_4$  y se sustituyen en la ecuación anterior, la nueva ecuación queda así:

$$[\text{PO}_4^{-3}]_{\text{TOT}} = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{-3}]}{K_{\text{AH3PO4}} K_{\text{AH2PO4}} K_{\text{AHPO4}}} + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{PO}_4^{-3}]}{K_{\text{AH2PO4}} K_{\text{AHPO4}}} + \frac{[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{-3}]}{K_{\text{AHPO4}}} + [\text{PO}_4^{-3}] \quad \text{Ec. 2.94}$$

Para el caso de la concentración del  $\text{H}_2\text{PO}_4$  se hicieron 2 sustituciones sucesivas y se despeja la concentración de fosfatos libres y queda:

$$[\text{PO}_4^{-3}] = \frac{[\text{PO}_4^{-3}]_{\text{TOT}}}{\frac{[\text{H}^+]^3}{K_{\text{AH3PO4}} K_{\text{AH2PO4}} K_{\text{AHPO4}}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{AH2PO4}} K_{\text{AHPO4}}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{AHPO4}}} + 1} \quad \text{Ec. 2.95}$$

Nota: para el ejemplo, se consideró que el potencial químico es igual a la concentración (coeficiente de actividad igual a uno para este desarrollo de ejemplo, ver el Apéndice 4).

Este mismo desarrollo puede servir para aquellas sustancias que tengan equilibrios con ácidos polipróticos o que provengan de disociaciones análogas.

Para el caso de sustancias que tengan relación con una sola disociación o con dos, se hace el mismo desarrollo, únicamente el balance de materia tendrá menos términos.

## 2.22 EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN EN LA MEZCLA DEL RALLFA

Parte de los productos importantes que se producen por la acción bacteriana son los sulfuros, parte de ellos se van del reactor como  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso y los sulfuros que se quedan en el líquido, se dan 2 equilibrios de disociación, el balance de sulfuros total se expresa como:

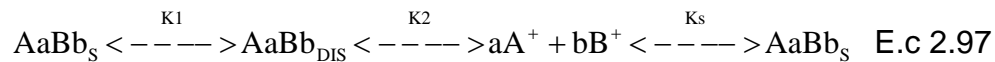
$$S_{\text{TOT}}^{-2} = \text{H}_2\text{S}_g + \text{H}_2\text{S}_L + \text{HS}^- + \text{S}^{-2} + \sum M_s \quad \text{Ec. 2.96}$$

donde  $M_s$  son los precipitados formados con los metales (como el  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , etc.).

El cálculo del  $\text{H}_2\text{S}_g$  se analizó al determinar un coeficiente de transferencia de materia entre el sólido y el líquido y las expresiones de equilibrio entre las especies en el líquido ( $\text{H}_2\text{S}_L$ ,  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}_{\text{tot}}^{-2}$ ) se obtienen con expresiones como se explica en la primera parte de esta sección. Para el cálculo de la cantidad de precipitados de los diferentes metales se requiere del cálculo del equilibrio correspondiente.

### Constante del producto de solubilidad

El equilibrio de disolución de un electrolito poco soluble con fórmula  $\text{AaBb}$  se representa con la siguiente ecuación:



Para las reacciones al equilibrio propuestas, se pueden escribir 3 constantes<sup>80</sup>:

- 1.- Entre el sólido y la misma sustancia disuelta sin disociar (K1)
- 2.- Entre la sustancia disuelta y los iones que la forman disueltos (K2)
- 3.- Entre el sólido y los iones que lo forman disueltos (Ks)

A K1 se le conoce como “solubilidad intrínseca” y existe en cuanto exista un sólido poco soluble y su valor es una constante.

K2 es la constante de disociación de la molécula proveniente del sólido ya disuelto, para la mayoría de las sustancias poco solubles esta constante no se conoce.

El valor de “Ks” se le conoce como constante del producto de solubilidad y se expresa como sigue.

$$K_s = \frac{[A^{b+}]^a [B^{-a}]^b}{AaBb_s} = [A^{b+}]^a [B^{-a}]^b \quad \text{Ec. 2.98}$$

Mientras el sólido formado sea puro, su potencial químico tiene un valor de 1, por lo que se justifica la segunda igualdad de la ecuación anterior.

Nota: Para la deducción de la Ks, se consideró que el potencial químico de las especies disueltas, es igual a la concentración (coeficiente de actividad igual a uno). para facilitar la escritura.

El producto iónico ( $[A^b] [B^a]$ ) solo es igual a Ks en el equilibrio, si éste es menor no se formará el precipitado, es decir, el sistema puede tolerar cantidades mayores de ambos reactivos disueltos, si es mayor entonces se formará el precipitado hasta llegar al equilibrio.

Una forma común de representar el fenómeno es mediante el uso de logaritmos, como se utiliza el pH para representar el potencial hidrógeno. Si a la expresión 2.98 se le aplica el logaritmo negativo y se separan términos, se obtiene la ecuación siguiente

$$pA = \frac{1}{a} pK_s - \frac{b}{a} pB \quad \text{Ec. 2.99}$$

Si se considera el coeficiente de actividad en la Ks entonces la expresión anterior queda como:

$$pA = \frac{1}{a}pKs - \frac{b}{a}pB - pf_A - \frac{a}{b}pf_B \quad \text{Ec. 2.100}$$

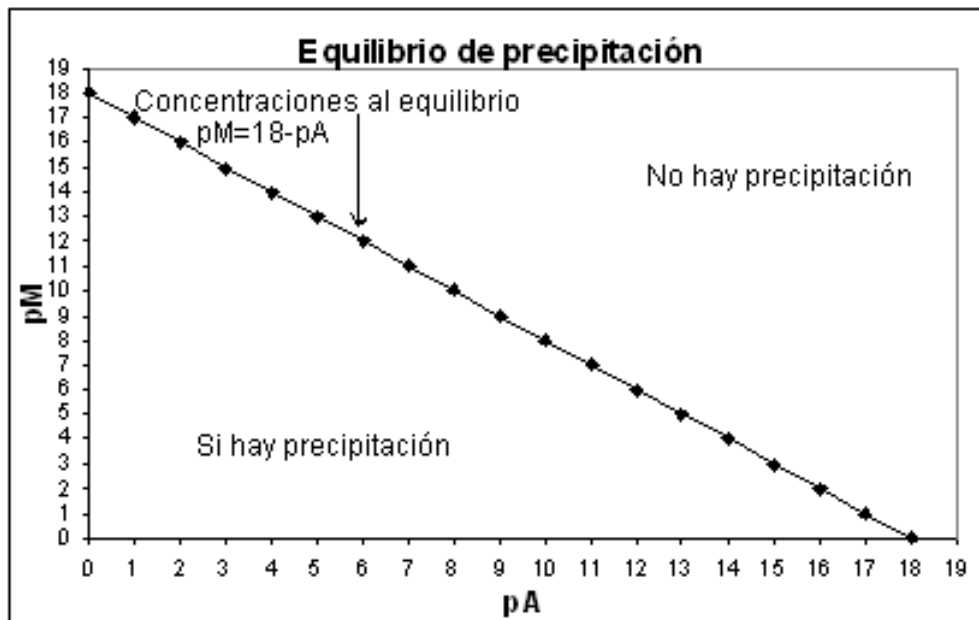
Debido a la fuerza iónica de la solución, el coeficiente de actividad es menor a uno, por lo que “Ks” calculado solamente con concentraciones (coeficiente de actividad igual a uno) es mayor que el calculado con coeficientes de actividad (diferentes a uno). Esto se ve en la ecuación siguiente:

$$Ks = Ks_{AP}F \quad \text{y} \quad F = f_A^a f_B^b < 1 \quad \text{Ec. 2.101}$$

donde  $Ks_{AP}$  es la constante del producto de solubilidad “aparente”, calculada con concentraciones,  $Ks$  es la constante del producto de solubilidad (que se encuentra en tablas, en condiciones ideales, algunos autores la llaman  $Ks^0$  “termodinámica”),  $F$  es el producto de coeficientes de actividad que son  $f_A$  y  $f_B$ .

De la ecuación anterior se ve que  $Ks_{AP} > Ks$ , en otras palabras, las concentraciones al equilibrio serán mayores al aumentar la fuerza iónica ya que ésta disminuye los coeficientes de actividad. Por lo tanto, se favorece la disolución del precipitado, este efecto se conoce como efecto salino.<sup>80</sup>

Partiendo de la ecuación 2.99 o de la ecuación 2.100, se construyen diagramas del co-logaritmo de la concentración del catión ( $pA$ ) contra el cologaritmo de la concentración del anión ( $pM$ ), como el que se muestra en la Figura 2.25.



**Figura 2.25.** Diagrama  $pM$  vs  $pA$ , en la zona debajo de la línea de equilibrio, ocurre la precipitación reduciendo las concentraciones, en la solución, del catión  $M$  y del anión  $A$  hasta alcanzar una de cada uno que se encuentre en la línea, dependiendo del balance de masa de las especies



### 2.23 EQUILIBRIOS EN CONDICIONES NO IDEALES

Los equilibrios que se dan en el RALLFA antes expuestos, fueron ideados para condiciones ideales, es decir, cuando la concentración de las especies es muy diluida y no existen otros iones o su concentración es tan baja que no hay interacción apreciable.

Con el fin de tratar con sistemas que se alejan de la idealidad Lewis introdujo los siguientes conceptos.<sup>80</sup>

#### Concepto de actividad

Es una medida del potencial químico del componente “i” en la mezcla, no es una media de la concentración, esta última también es una medida del potencial químico, en soluciones diluidas, tomar la concentración estequiométrica del compuesto es menos complicado y representa bien al sistema real.<sup>80,81</sup>

La actividad en general, es menor que la concentración real estequiométrica del componente “i”, no porque esté menos ionizado, sino mas bien porque algunos de los iones están fuera del juego por las fuerzas electrostáticas de su interacción.<sup>81</sup>

Este concepto refleja la influencia de las cargas en disolución sobre las especies presentes en ella, principalmente las de carácter iónico, Lewis definió para ello un concepto importante conocido ahora como “fuerza iónica”, como una causa de la desviación del comportamiento ideal, representada como “I” por la IUPAC (o  $\mu$  por algunos autores) se calcula de la forma siguiente (aquí será “FI”):

$$FI = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2 \quad \text{Ec. 2.102}$$

donde  $C_i$  es la concentración de la especie “i”,  $Z_i$  es su carga y “n” es el número total de componentes presentes o considerados en la mezcla.

Para calcular los coeficientes de actividad de cada especie se tienen varias ecuaciones, desarrolladas por varios investigadores del siglo XX.

La ley de Debye y Hückel sirve para calcular la actividad de cada componente de interés soluciones con una fuerza iónica muy pequeña y se calcula así:

$$-\log f_i = AZ_i^2 (FI)^{1/2} \quad \text{para } FI < 0.02 \quad \text{Ec. 2.103}$$

donde  $f_i$  es la actividad del compuesto “i”,  $Z_i$  es la carga de la especie “i”, A es un término que lo determina el disolvente y que se calcula con una expresión descrita abajo y “FI” es la fuerza iónica de la solución.

Para soluciones con mas fuerza iónica se puede utilizar la ecuación extendida de Debye y Hückel

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2(FI)^{1/2}}{1 + aB(FI)^{1/2}} \quad \text{para } 0.02 < FI < 0.2 \quad \text{Ec. 2.104}$$

donde **A** representa el tamaño del ión "i" y **B** es una constante propia de él.

Posteriormente, Hückel propuso un término más a la ecuación anterior para ampliar su intervalo de aplicación, la ecuación es la siguiente

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2(FI)^{1/2}}{1 + aB(FI)^{1/2}} + C'(IF) \quad \text{Ec. 2.105}$$

donde "**C**" es una constante.

En 1938, C.W. Davies propuso una modificación a la ecuación modificada de Debye y Hückel, al determinar el valor de la constante "C" y considerar que el producto de "aB" es igual a uno. Con estas aproximaciones basadas en su extensa experimentación científica, le dio la forma a la ecuación anterior que se usa

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2(FI)^{1/2}}{1 + aB(FI)^{1/2}} + 0.15FI \quad \text{para } FI > 0.2 \quad \text{Ec. 2.106}$$

### Electroneutralidad de la mezcla (obtención del pH)

Simplemente se calcula mediante un balance de cargas en la mezcla, misma que debe ser cero (principio de electroneutralidad), la ecuación siguiente muestra este concepto:

$$[H^+] + 2[Pb^{+2}] + 2[Zn^{+2}] + [Na^+] + 2[Cu^{+2}] + \dots = [OH^-] + 2[HPO_4^{-2}] + 3[PO_4^{-3}] + [S^{-2}] + \dots \quad \text{Ec. 2.107}$$

La ecuación real tendrá más elementos de cada lado y, posteriormente, las expresiones obtenidas para cada especie iónica en la mezcla, se substituye la ecuación 2.95 en la 2.107, así como las equivalentes para cada especie, para obtener una ecuación final en función del pH.

### 2.24 MÉTODOS NUMÉRICOS

El análisis matemático cualitativo, que es uno de los fundamentos de los que parten las ecuaciones expuestas, dice bajo qué circunstancias existe o no un fenómeno (o para ser más preciso, su representación matemática), si es único o no y como se relaciona con otros.

Ya en la práctica es necesario obtener un valor de aquello que se ha representado por medio de expresiones matemáticas. Para lograrlo existen varias técnicas que se han desarrollado a lo largo de los siglos. Por citar un ejemplo, en el *Jiuzhang Suanshu*, texto chino escrito a inicios del siglo 2 AC, se muestra la resolución de ecuaciones lineales por un método que hoy en día se conoce como “eliminación de Gauss”.<sup>105</sup>

### 2.24.1 Ecuaciones diferenciales

Son aquellas que contienen al menos una variable dependiente y sus derivadas respecto a una o más variables independientes. Muchas de las leyes generales de la naturaleza se expresan usándolas. Abundan también en la ingeniería, la economía, en las mismas matemáticas y en otros campos de la ciencia aplicada.

Las ecuaciones diferenciales que tienen una sola variable independiente se conocen como “ordinarias” o totales. Las que tienen más de una variable independiente son conocidas como “parciales” y el orden de la ecuación diferencial es el orden de la derivada de mayor orden (2a, 3a, 4a derivada).

Para resolver estas ecuaciones existen métodos analíticos que, generalmente, son tema de los cursos de cálculo y de ecuaciones diferenciales y el resultado general es una familia de funciones. Para obtener una solución particular se parte de una condición inicial y con ello se origina el problema del mismo nombre.

En la práctica no siempre es posible encontrar una solución analítica, por lo que se recurre a los métodos numéricos. Estos se seleccionan dependiendo del tipo de problema o de las expresiones matemáticas que se tienen.

A continuación, se describen las generalidades de los métodos utilizados para hacer la prueba, denominada en esta investigación versión “BETA”. Las ecuaciones presentadas en el capítulo 4 se resuelven juntas y la aplicación de los métodos numéricos al caso que ocupa esta investigación se ven en la sección 4.2, así como los resultados obtenidos de esta versión.

### 2.24.2 Métodos de diferencias finitas

Éstos son, en general, populares para resolver ecuaciones diferenciales parciales de todo tipo. El objetivo es reemplazar las derivadas de la ecuación principal (como las ecuaciones de los balances de materia) por aproximaciones diferenciales finitas.<sup>106</sup>

Al hacerlo, el problema cambia de ser uno de ecuaciones diferenciales parciales a un problema de ecuaciones algebraicas, estableciendo una “malla” sobre el intervalo de interés; por ejemplo, el dominio de “x” estará descrito por:

$$x_i = a+i\Delta x \quad \text{donde } 0 \leq i \leq N \\ \Delta x = (b-a)/N$$

donde “x” es la variable de interés, a y b son los límites del intervalo de valores de interés, “i” es el número consecutivo de intervalos y “N” es el número de divisiones que se hacen en el dominio de “x”.

La solución a las ecuaciones algebraicas da como resultado los valores de la ecuación “original” en los puntos o “nodos” de la malla contruida.<sup>106</sup>

Debe notarse que se tendrán N+1 puntos o nodos totales con N-1 nodos internos, siendo N el número de divisiones que se hacen del dominio de la variable de interés.

Para obtener las aproximaciones diferenciales finitas se toma una función continua y se hace la expansión de series de Taylor alrededor de un punto “x<sub>i</sub>”, para obtener:

$$f(x + \Delta x) \cong f(x) + \frac{\Delta x \cdot f'(x)}{1!} + \frac{\Delta x^2 \cdot f''(x)}{2!} + \frac{\Delta x^3 \cdot f'''(x)}{3!} + \dots + \frac{\Delta x^n \cdot f^n(x)}{n!} \quad \text{Ec. 2.108}$$

$$f(x - \Delta x) \cong f(x) - \frac{\Delta x \cdot f'(x)}{1!} + \frac{\Delta x^2 \cdot f''(x)}{2!} - \frac{\Delta x^3 \cdot f'''(x)}{3!} + \dots + \frac{\Delta x^n \cdot f^n(x)}{(-1)^n n!} \quad \text{Ec. 2.109}$$

donde f(x) es una función continua cualquiera.

A partir de las expresiones anteriores, se obtiene, mediante combinaciones o uso directo de alguna de ellas, las ecuaciones generales para las aproximaciones diferenciales finitas, mismas que se muestran a continuación:

Aproximación de primer orden con diferencias finitas hacia delante

$$\frac{df}{dx} \cong \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \text{Ec. 2.110}$$

Aproximación de primer orden con diferencias finitas hacia atrás

$$\frac{df}{dx} \cong \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \text{Ec. 4.2.111}$$

Aproximación de primer orden con diferencias finitas centrales

$$\frac{df}{dx} \cong \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2 \cdot \Delta x} + O(\Delta x^2) \quad \text{Ec. 2.112}$$

Aproximación de segundo orden con diferencias finitas centrales

$$\frac{d^2f}{dx^2} \cong \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{2 \cdot \Delta x} + O(\Delta x^2) \quad \text{Ec. 2.113}$$

donde “O” representa el “residuo” y que varía según la aplicación específica.

Combinando las expansiones de Taylor necesarias, se pueden obtener las expresiones para las diferencias centrales de derivadas de orden superior o derivadas parciales mixtas, mismas que no son necesarias para este caso. Si el lector quiere profundizar en el análisis de este tema, puede consultar la referencia 106.

Dentro de los métodos que utilizan diferencias finitas, se encuentran<sup>87</sup>

- A) Explícito
- B) Implícito
- C) Crank-Nicholson
- D) Cambio de dirección implícito
- E) De líneas

Siendo el primero el más sencillo es también el más inestable. Los otros métodos fueron desarrollados por la necesidad de superar este inconveniente.

### 2.24.3 Métodos de Runge-Kutta

Los métodos numéricos asociados con los nombres de Runge (1885), Kutta (1901), Heun (1900) y otros utilizados para resolver ecuaciones diferenciales parciales con un valor inicial (o problema de valor inicial) se basan en obtener un resultado similar al que se obtendría, utilizando un número finito de términos de una serie de Taylor<sup>105</sup> con la siguiente forma:

$$y_{i+1} = y_i + hf_{(x_i, y_i)} + \frac{h^2 f''_{(x_i, y_i)}}{2!} + \frac{h^3 f'''_{(x_i, y_i)}}{3!} + \dots + \frac{h^{n+1} f^{(n+1)}_{(x_i, y_i)}}{(n+1)!} \quad \text{Ec. 2.114}$$

con una aproximación, en la cual se calcula el valor de  $y_{i+1}$  empleando una ecuación en donde ya no se tienen diferencias, sino sólo evaluaciones de la función:

$$y_{i+1} = y_i + h \left( \alpha_0 f_{(x_i, y_i)} + \alpha_1 f_{(x_i + \mu_1 h, y_i + b_1 h)} + \alpha_2 f_{(x_i + \mu_2 h, y_i + b_2 h)} + \dots + \alpha_n f_{(x_i + \mu_n h, y_i + b_n h)} \right) \quad \text{Ec. 2.115}$$

donde  $\alpha$ ,  $b$  y  $\mu$  se determinan de tal manera que si se expandiera  $f_{(x_i + \mu_j h, y_i + b_j h)}$  siendo  $1 \leq j \leq n$  en series de Taylor alrededor del punto  $(x_i, y_i)$ , se observaría que los coeficientes de  $h, h^2, \dots, h^n$  coincidirían con los correspondientes a la ecuación 2.114.

Dependiendo del valor de “n” que se tome, serán los términos equivalentes a la serie de Taylor correspondiente. Es por esta razón que existen métodos de “n”

orden, siendo más exactos y más estables los de orden superior pero a costa de un número mayor de cálculos por cada paso.

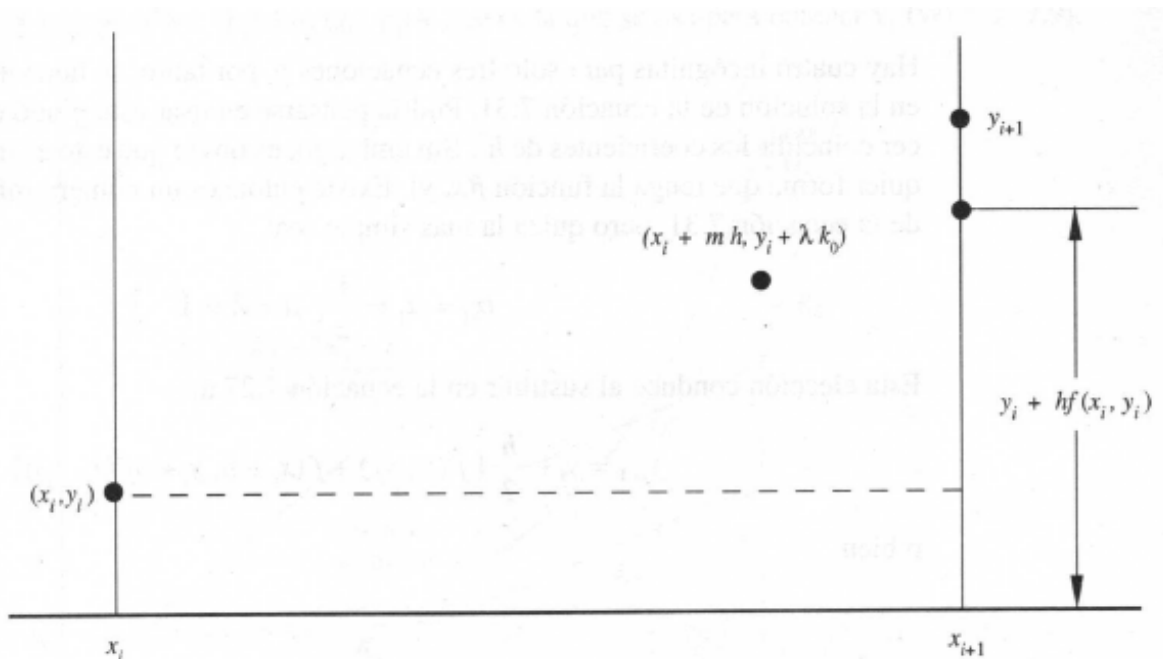
Con fines explicativos, se terminará la deducción de la familia de métodos de Runge-Kutta de segundo orden. Los de orden superior siguen el mismo procedimiento general, con algunas consideraciones adicionales, según el caso.

En la ecuación 2.115 se procura mantener a  $x_i < x_{i+\mu h} < x_{i+1}$  para mantener a la abscisa del segundo punto dentro del intervalo de interés, por lo que  $0 < \mu < 1$ .

Por otro lado, "b" puede manejarse más libremente sin perder la generalidad, como una ordenada arriba o debajo de la que se obtiene por el método de Euler simple, quedando de la manera siguiente:

$$y_i + bh = y_i + \lambda hf(x_i, y_i) = y_i + \lambda k_0 \quad \text{Ec. 2.116}$$

En la Figura 2.26 se ve gráficamente lo antes expuesto.



**Figura 2.26.** Deducción del método de Runge-Kutta tomado de 105

Para demostrar el fundamento de esta familia de métodos numéricos es necesario encontrar valores de  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\mu$  y  $\lambda$  tales que la ecuación 2.114 tenga una expansión en potencias de "h", cuyos primeros tres términos coincidan con los tres primeros términos de la ecuación 2.115.<sup>107</sup>

Para encontrar los parámetros anteriores, se hace la expansión en series de Taylor de  $f(x_i + \mu h, y_i + \lambda k_0)$ , ya que en el ejemplo se han manejado ecuaciones de

dos variables, se hace la expansión en series de Taylor para este tipo de ecuaciones, para obtener la siguiente expresión<sup>106,107</sup>

$$f(x_i + \mu h, y_i + \lambda k_0) = f(x_i, y_i) + \mu h \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda k_0 \frac{\partial f}{\partial y} + \mu^2 h^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \lambda^2 k_0^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \mu h \lambda k_0 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + O h^3$$

Ec. 2.116

Todas las derivadas están evaluadas en el punto de interés  $(x_i, y_i)$ .

En la ecuación anterior, se sustituye la ecuación Ec. 2.115 tomando sólo los tres primeros términos (los que equivalen al segundo orden), quedando:

$$f(x_i + \mu h, y_i + \lambda k_0) = y_i + \alpha_0 h f(x_i, y_i) + \alpha_0 h (f(x_i, y_i) + \mu h \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda k_0 \frac{\partial f}{\partial y} + \mu^2 h^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \lambda^2 k_0^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \mu h \lambda k_0 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + O h^3)$$

Ec. 2.117

La ecuación anterior se reacomoda para obtener una versión en potencias de “h” obteniendo lo siguiente:

$$y_{i+1} = y_i + h(\alpha_0 + \alpha_1) f(x_i, y_i) + h^2 \alpha_1 \left( \mu \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda f(x_i, y_i) \frac{\partial f}{\partial y} \right) + \frac{h^2}{2} \alpha \left( \mu^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2\mu \lambda f(x_i, y_i) \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \lambda^2 f^2(x_i, y_i) \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right) + O h^4$$

Ec. 2.118

Para que los coeficientes correspondientes a “h” y a “h<sup>2</sup>” de la ecuación anterior coincidan con los de la 2.114 es necesario que  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ ,  $\mu \alpha_1 = 0.5$  y  $\lambda \alpha_1 = 0.5$ .

Hay 4 incógnitas con sólo tres ecuaciones, por lo que existe un grado de libertad. Éste se podría utilizar para hacer coincidir los coeficientes de h<sup>3</sup> pero es imposible obtener una solución general que sirva para todas las funciones que existen, por lo que no es práctico, por lo que se tiene un número infinito de soluciones.<sup>106</sup> Por convención, se toma generalmente la más simple, que es hacer  $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$  y a  $\mu = \lambda = 1$ .

Aplicando las convenciones anteriores a la ecuación 2.115 se obtiene:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2} (f(x_i, y_i) + f(x_i + h, y_i + h f(x_i, y_i))) \quad \text{Ec. 2.119}$$



o como generalmente se encuentra en textos de métodos numéricos<sup>106,107</sup>

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2}(k_0 + k_1) \quad \text{Ec. 2.120}$$

con  $f(x_i, y_i) = k_0$     y     $f(x_i + h, y_i + hf(x_i, y_i)) = k_1$

que es la fórmula más común de los algoritmos de Runge-Kutta de segundo orden, que en esencia es la misma que la de Euler modificada, con dos pasos sintetizados en uno solo.<sup>106</sup>

Los métodos de Runge-Kutta de orden superior, se pueden deducir igualmente. Si el lector desea profundizar en ellos, las referencias 106 y 107 serán de gran ayuda, ya que aportan la base teórica complementada con ejemplos, problemas y, en ambas obras, se tiene un disco compacto o CD con programas hechos en diferentes lenguajes de programación para resolver cada método.

Una de la familia de métodos de Runge-Kutta más populares por su sencillez y su exactitud, es la de cuarto orden, ya que permite hacer cálculos con intervalos relativamente grandes (las “h”), dando aproximaciones aceptables.

Debido a las características del modelo, es necesario resolver sistemas de ecuaciones diferenciales. Por tanto, se describen en esta sección las bases de un método de Runge-Kutta de cuarto orden para sistemas de ecuaciones. En la descripción se usan dos ecuaciones pero se puede generalizar para más ecuaciones partiendo de los mismos fundamentos.

Dado el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

$$\frac{dy}{dx} = f_1(x, y, z) \quad \text{Ec. 2.121a} \quad \frac{dz}{dx} = f_2(x, y, z) \quad \text{Ec. 2.121b}$$

La condición inicial para cada variable, el valor de “x” (variable independiente) al que se quiere llegar “x<sub>f</sub>”, y el número “N” de subintervalos a considerar, se calcula:

$$K_1 = f_1(x_0, y_0, z_0) \quad \text{Ec. 2.121c}$$

$$C_1 = f_2(x_0, y_0, z_0) \quad \text{Ec. 2.121d}$$

$$K_2 = f_1\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{hK_1}{2}, z_0 + \frac{hC_1}{2}\right) \quad \text{Ec. 2.121e}$$

$$C_2 = f_2\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{hK_1}{2}, z_0 + \frac{hC_1}{2}\right) \quad \text{Ec. 2.121f}$$

$$K_3 = f_1\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{hK_2}{2}, z_0 + \frac{hC_2}{2}\right) \quad \text{Ec. 2.121g}$$

$$C_3 = f_2\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{hK_2}{2}, z_0 + \frac{hC_2}{2}\right) \quad \text{Ec. 2.121h}$$

$$K_4 = f_1(x_0 + h, y_0 + hK_3, z_0 + hC_3) \quad \text{Ec. 2.121i}$$

$$C_4 = f_2(x_0 + h, y_0 + hK_3, z_0 + hC_3) \quad \text{Ec. 2.121j}$$

$$x_{i+1} = x_i + h \quad \text{Ec. 2.121k}$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad \text{Ec. 2.121l}$$

$$z_{i+1} = z_i + \frac{h}{6}(C_1 + 2C_2 + 2C_3 + C_4) \quad \text{Ec. 2.121m}$$

Los cálculos anteriores se repiten hasta llegar al valor de la variable independiente al cual se quieren estimar los valores de las variables dependientes. Entre más pequeño sea el valor de  $h$ , las aproximaciones serán más exactas pero se requerirá de más tiempo de cómputo (más cálculos) para llegar al resultado. La determinación del valor de " $h$ " está en función de lo que se quiere y de los recursos que se tienen.

La familia de métodos de Runge-Kutta, al igual que el método de Euler modificado, puede verse como una "ponderación" de las pendientes  $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$  con pesos 1, 2, 2, 1 respectivamente, dando lugar a una recta de pendiente  $(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)/6$  que pasa por el punto de origen  $(x_0, y_0)$  y que es utilizada para calcular el nuevo punto  $(x_1, y_1)$ . Todo lo anterior se aplica a las " $m$ " ecuaciones del sistema, si es que existen.

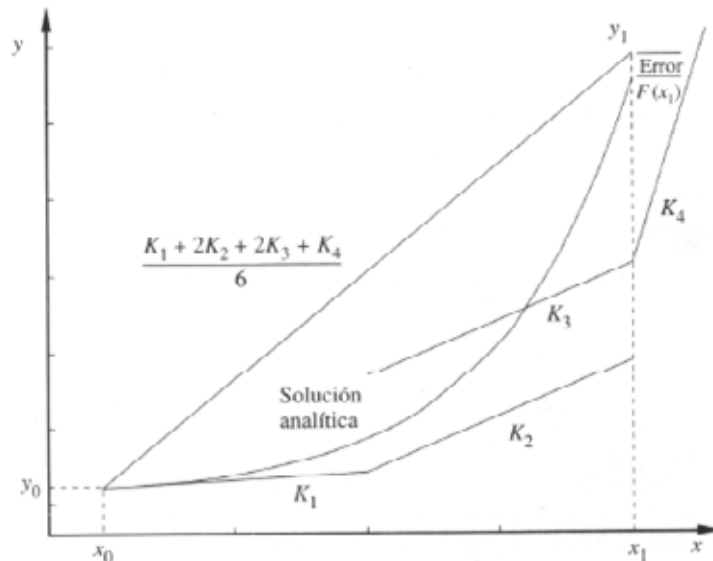


Figura 2.27. Interpretación gráfica del método de Runge-Kutta de 4o orden<sup>105</sup>

#### 2.24.4 Método de “Líneas”

Éste es muy similar al de diferencias finitas, excepto que no se “discretiza” la variable de tiempo, por lo que se produce un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales se pueden integrar utilizando otras técnicas.<sup>87</sup>

Para este caso, una vez que se tiene el sistema de ecuaciones diferenciales, procedentes de la “discretización” de las ecuaciones de balance de materia, respecto a la posición vertical, se aplica el método de Runge-Kutta de cuarto orden para el sistema en estudio.

Cada ecuación diferencial estará en función de las concentraciones de la bacteria o soluto de interés  $C_{n-1}$ ,  $C_n$  y  $C_{n+1}$ , la derivada para cada intervalo de distancia vertical será únicamente respecto al tiempo.<sup>87,108</sup>

#### 2.24.5 Método de Newton-Raphson y de la secante

El método de Newton-Raphson es uno de los más populares y simples cuando se trata de encontrar raíces reales no repetidas. Es un procedimiento que lleva la ecuación  $f(x) = 0$  a la forma  $x = g(x)$  de modo que  $g'(x') = 0$ , donde  $x'$  es una raíz real, su deducción es muy simple y se presenta a continuación (Figura 2.28).<sup>105</sup>

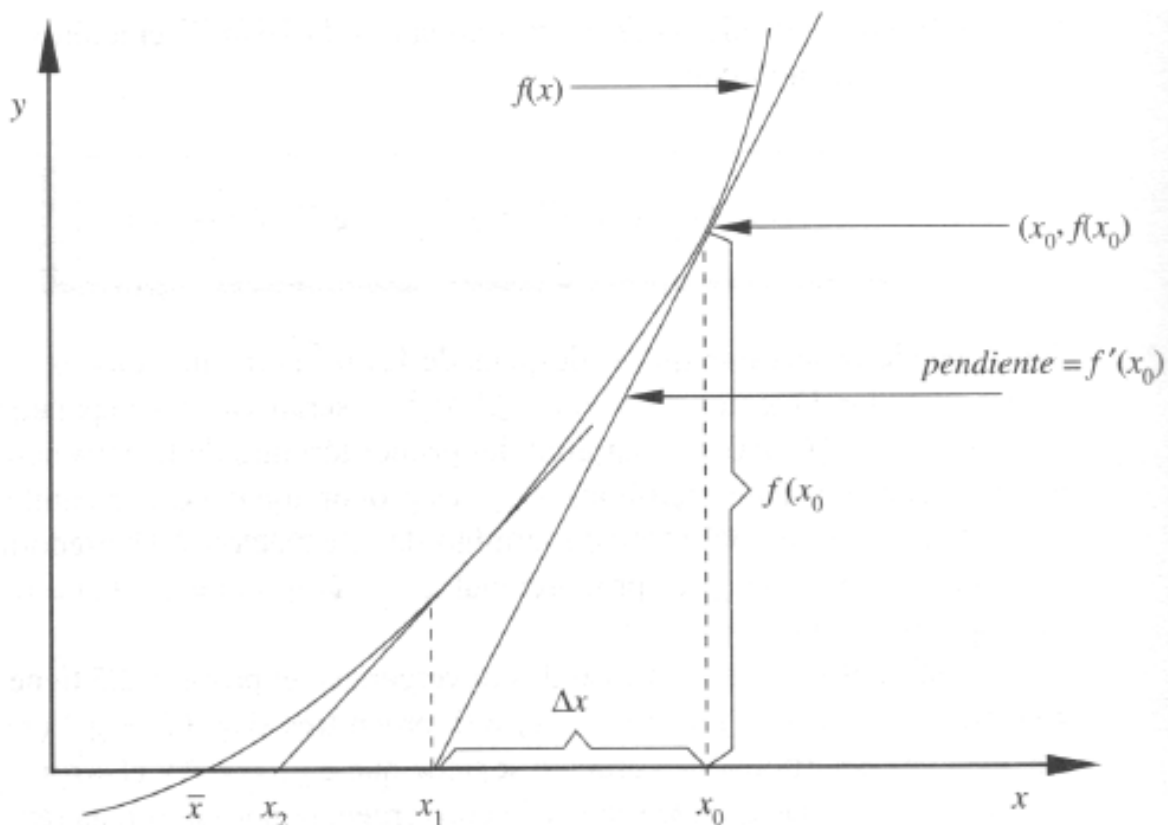


Figura 2.28. Deducción del método de Newton-Raphson<sup>105</sup>

Suponiendo un valor inicial  $X_0$ , situado en el eje horizontal, se traza una tangente a la curva en el punto  $(X_0, f(X_0))$  y a partir de ese punto, se sigue por la tangente hasta su intersección con el eje "x". El punto de corte  $X_1$  es ahora una nueva aproximación a la raíz real  $X'$ . Se observa que se ha reemplazado la curva o función real por su tangente en el punto  $(X_0, f(X_0))$ . Todo el proceso se repite, ahora partiendo de  $X_1$  para obtener  $X_2$  y así sucesivamente hasta que se satisfaga algún criterio de error o de número máximo de iteraciones. De pasar lo último, el proceso se reinicia con un nuevo valor inicial  $X_0$ .<sup>105</sup> Este proceso se puede ver en la Figura 2.28.

La deducción del algoritmo se obtiene fácilmente del párrafo anterior.

$$x_1 = x_0 + \Delta x \quad \text{Ec. 2.122}$$

La pendiente en el punto  $(x_0, f(x_0))$  es :

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0)}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2.123}$$

Por lo que  $\Delta x$  es :

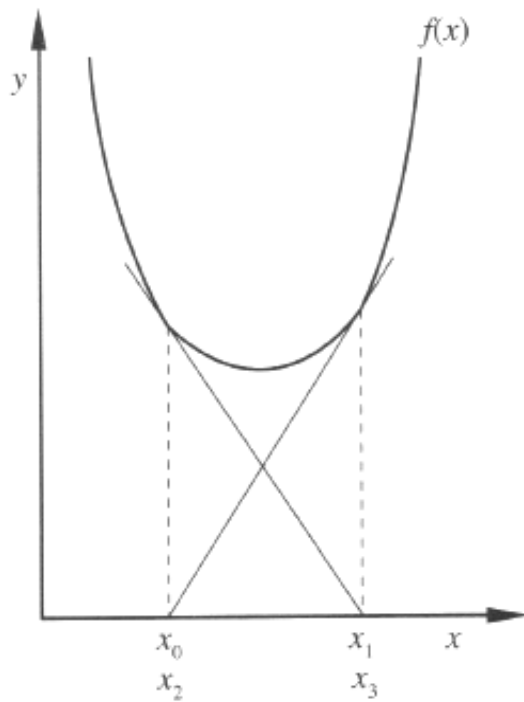
$$\Delta x = \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad \text{Ec. 2.124}$$

Substituyendo y generalizando la expresión se llega a :

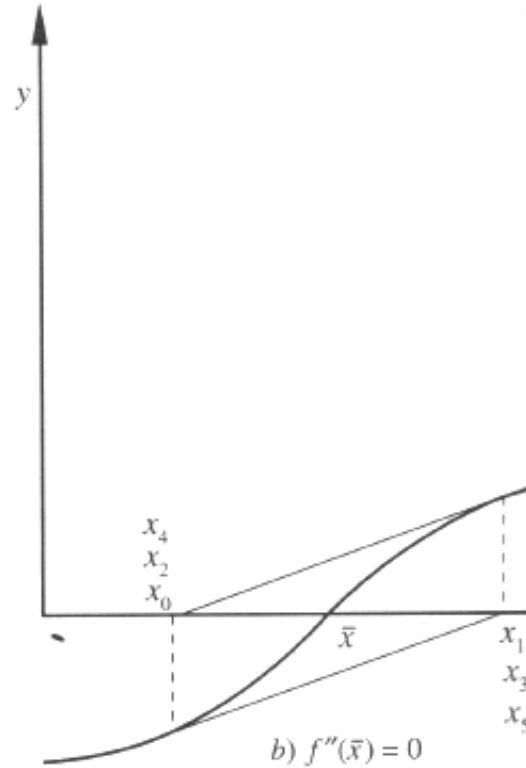
$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} = g(x_i) \quad \text{Ec. 2.125}$$

### Características especiales del método de Newton-Raphson

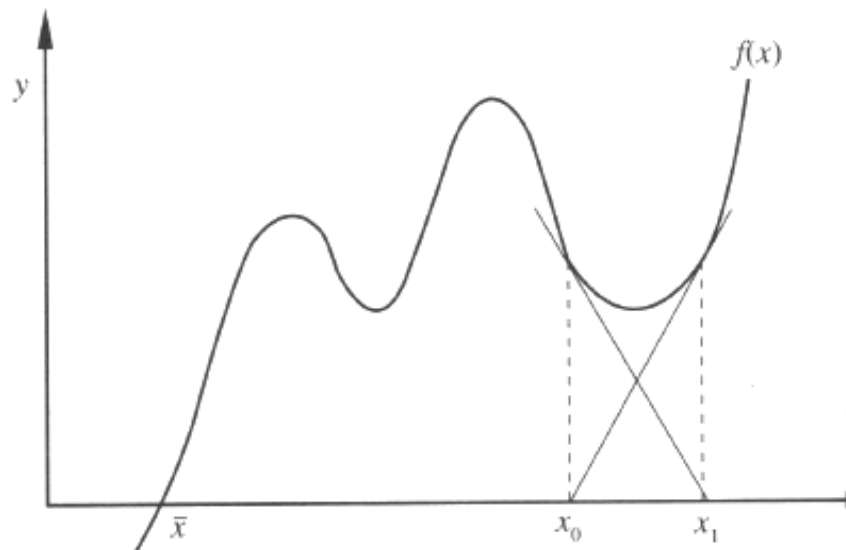
1. Cuando converge se obtienen resultados en relativamente pocas iteraciones
2. Cuando no hay raíces repetidas, el orden de convergencia es de 2 y el error de la *i*ésima iteración es proporcional al cuadrado del error de la iteración anterior
3. Cada iteración, cuando converge, duplica el número de dígitos correctos
4. Si no hay una raíz real, ésta es un punto de inflexión o si el valor inicial está muy lejos de la buscada, el método oscila (ver Figuras 2.29a,b,c)
5. Algunas funciones, pueden "atrapar" al método y no permitir la convergencia
6. Se requiere la evaluación de la primera derivada de la función. En muchos problemas reales esto es una limitante, como es el caso del que se ocupa esta investigación y es por esto que hace obligatorio buscar otros métodos que superen este inconveniente.



**Figura 2.29a.** La función tiene raíces complejas<sup>105</sup>



**Figura 2.29b.** La raíz de la función es un punto de inflexión, donde la segunda derivada se hace cero<sup>105</sup>



**Figura 2.29c.** Valor inicial muy lejos de la raíz, la función “atrapa” la iteración, los valores de las iteraciones sucesivas  $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, \dots$  etc. no salen de la región mostrada en la gráfica

**Método de la secante**

Se basa en el mismo principio del método de Newton-Raphson, ya expuesto, con la variante de que no se tiene que evaluar la derivada de manera analítica sino de manera numérica, es decir:

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0) - f(x_{i-1})}{x_i - x_{i-1}} \quad \text{Ec. 2.126}$$

Realizando el mismo procedimiento que en el método de Newton-Raphson se obtiene una expresión general que se muestra abajo:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{(x_i - x_{i-1})f(x_i)}{f(x_i) - f(x_{i-1})} = g(x_i) \quad \text{Ec. 2.127}$$

Para comenzar, se necesitan dos valores iniciales,  $x_0$  y  $x_1$  que se pueden dar mediante el conocimiento del problema físico u obtener por algún otro método numérico (como el de punto fijo).<sup>105</sup>

**2.25. Consideraciones finales**

Todo lo establecido en este capítulo es necesario para poder generar el modelo matemático que representará a un reactor anaerobio.

Deben tenerse datos experimentales que permitan el establecimiento de todos los parámetros requeridos para el modelo. Por ello, el siguiente capítulo se aboca en su primera parte a la obtención de los datos experimentales. El autor estuvo presente en la toma de las muestras, así como en la realización de la fase analítica y experimental, apoyando en ambas, lo que permitió que conociera con precisión las limitaciones analíticas y experimentales para definir el nivel de precisión de los cálculos.

La condición inicial de la simulación parte justamente de los datos experimentales obtenidos de las visitas de campo a la empresa minera cooperante.

---

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 OBTENCIÓN DE INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA Y LEVANTAMIENTO DE INFORMACIÓN DE CAMPO

Para este fin se hizo una búsqueda de antecedentes bibliográficos en libros, artículos científicos, en páginas de las redes internacionales (*Internet*), memorias de congresos, solicitando de información directa a investigadores de varios lugares y haciendo visitas a la empresa minera cooperante.

La búsqueda de información y antecedentes bibliográficos sirvieron para conocer y entender el problema que se deriva del proceso productivo de la empresa minera cooperante para el medio ambiente, así como para ver lo que se ha hecho al respecto y continuar a partir de ello. Parte de esta información se presentó en el Capítulo I.

Las visitas realizadas sirvieron para entender mejor el proceso que origina el agua que se quiere tratar y entender por qué es necesario tratarla, desde el punto de vista ecológico y de proceso. También sirvieron para entender que para tratar un efluente tan complejo, es necesario de varios pasos y que cada uno se debe detallar, primero por “separado” para luego integrarse.

Para obtener el agua de la mina, se realizaron 3 visitas a la planta de proceso de la mina que colabora con este proyecto y se tomaron muestras en varios puntos de la mina. El punto de interés para este trabajo fue el conocido como “cárcamo de bombeo”, que es donde se reciben las colas del proceso de flotación del zinc, antes de ser bombeadas a la presa de jales.

Al tomar las muestras, se determinó en el sitio, el pH, la conductividad eléctrica, los sólidos disueltos y la temperatura. Para ello, se filtraron en campo con el fin de eliminar los residuos sólidos de “jal”, ya que la muestra original incluye a ambos en suspensión.

Se tomaron muestras en otros lugares ya que esta investigación tiene varias vertientes que incluyen otros 3 trabajos de licenciatura y posgrado.<sup>102-104</sup>

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DEL AGUA A TRATAR

Con el fin de conocer las características del agua que sale del proceso de flotación, que es el influente para el RALLFA de esta investigación, las muestras obtenidas se sometieron a los siguientes análisis.

#### Preparación previa de las muestras

El agua se almacena en un cuarto frío de la Facultad de Química a una temperatura aproximada entre 4 y 7°C. Para realizar la caracterización completa, una parte de las muestras se acidifican con ácido nítrico en una relación



volumétrica 2:1 para luego ser enviadas al laboratorio de la empresa minera cooperante que realiza parte de la caracterización mineralógica y química. El Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de la empresa cooperante, brinda apoyo al proyecto al hacer las determinaciones de “metales totales”, alcalinidad total como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ , calcio, cloruros y  $\text{HCO}_3^-$ .

Además de las pruebas anteriores, en el laboratorio L-301 se hicieron los siguientes análisis:

- Determinación de la alcalinidad total como  $\text{CaCO}_3$
- Demanda química de oxígeno
- Sólidos suspendidos volátiles
- Sólidos suspendidos totales
- Valor de pH
- Conductividad eléctrica

En las Tablas 3.1a y b se presentan los datos previos de caracterización de las muestras de efluentes recolectados en visitas previas con los que se compararán los obtenidos en esta investigación.<sup>6,102</sup>

**Tabla 3.1a.** Análisis de las muestras recolectadas en la mina, realizados por el CIDT el 8 de enero del 2008 (se pone en negritas los resultados de las muestras acidificadas del cárcamo de bombeo)<sup>6,102</sup>

Descripción (Clave*)	Determinaciones			
	Al	As	B	Ca
Tanque reproceso (PJMA5-0907-HNO <sub>3</sub> )	0.684 ppm	0.117 ppm	1.555 ppm	0.611 g/L
PJMA7-0907-HNO <sub>3</sub> agua manantial	0.449 ppm	< 0.100 ppm	1.853 ppm	0.684 g/L
PJMA8-0907 agua mina	1.093 ppm	< 0.100 ppm	2.331 ppm	0.460 g/L
PJMA9-0907 río aguas arriba	0.100 ppm	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	7.515 ppm
PJMA-10-0907 río aguas abajo	0.158 ppm	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	9.532 ppm
PJMA07-0907-HNO <sub>3</sub> presa de jales	2.009 ppm	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.011 g/L
<b>MCB01-0907-HNO<sub>3</sub> cárcamo</b>	<b>0.126 ppm</b>	<b>&lt; 0.100 ppm</b>	<b>&lt; 1.949 ppm</b>	<b>0.650 g/L</b>
PJHNO3-0907 ácido nítrico	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	< 0.001 g/L	0.100 ppm
PJH2ODest-0907 agua destilada	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.100 ppm
	Cd	Cu	Fe	K
PJMA5-0907-HNO <sub>3</sub> Tq reproceso	0.297 ppm	< 0.100 ppm	7.945 ppm	0.074 g/L
PJMA7-0907-HNO <sub>3</sub> agua manantial	0.380 ppm	< 0.100 ppm	6.747 ppm	0.083 g/L
PJMA8-0907 agua mina	0.816 ppm	0.243 ppm	0.045 g/L	0.073 g/L
PJMA9-0907 río aguas arriba	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.019 g/L	3.628 ppm
PJMA-10-0907 río aguas abajo	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.350 ppm	4.620 ppm
PJMA07-0907-HNO <sub>3</sub> presa de jales	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.695 ppm	3.049 ppm
<b>MCB01-0907-HNO<sub>3</sub> cárcamo</b>	<b>0.487 ppm</b>	<b>&lt; 0.100 ppm</b>	<b>1.530 ppm</b>	<b>840.000 mg/L</b>
PJHNO3-0907 ácido nítrico	< 0.001 g/L	0.001 g/L	< 0.001 g/L	< 0.001 g/L
PJH2ODest-0907 agua destilada	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.196 ppm

**Tabla 3.1b.** Análisis de las muestras recolectadas en la mina, realizados por el CIDT el 8 de enero del 2008 (se pone en negritas los resultados de las muestras acidificadas del cárcamo de bombeo)<sup>6,102</sup>

Descripción (Clave*)	Determinaciones			
	Li	Mg	Mn	Na
PJMA5-0907-HNO3 Tq reproceso	1.721 ppm	0.283 g/L	8.024 ppm	0.327 g/L
PJMA7-0907-HNO3 agua manantial	1.085 ppm	0.317 g/L	9.143 ppm	0.372 g/L
PJMA8-0907 agua mina	1.311 ppm	0.413 g/L	0.013 g/L	0.305 g/L
PJMA9-0907 río aguas arriba	< 0.100 ppm	1.579 ppm	< 0.100 ppm	3.062 ppm
PJMA-10-0907 río aguas abajo	< 0.100 ppm	2.403 ppm	< 0.100 ppm	3.427 ppm
PJMA07-0907-HNO3 presa de jale	< 0.100 ppm	8.766 ppm	< 0.100 ppm	7.795 ppm
<b>MCB01-0907-HNO3 cárcamo</b>	<b>1.083 ppm</b>	<b>0.333 g/L</b>	<b>9.830 ppm</b>	<b>0.394 g/L</b>
PJHNO3-0907 ácido nítrico	< 0.001 g/L	< 0.001 g/L	< 0.001 g/L	< 0.001 g/L
PJH2ODest-0907 agua destilada	< 0.100 ppm	0.264 ppm	< 0.100 ppm	0.199 ppm
	Ni	Pb	SO4 g/L	Si
PJMA5-0907-HNO3 Tq reproceso	< 0.100 ppm	4.000 ppm	4.281	5.385 ppm
PJMA7-0907-HNO3 agua manantial	0.122 ppm	3.538 ppm	4.598	4.576 ppm
	Ni	Pb	SO4 g/L	Si
PJMA8-0907 agua mina	0.129 ppm	2.555 ppm	4.408	0.012 g/L
PJMA9-0907 río aguas arriba	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.004	10.450 ppm
PJMA-10-0907 río aguas abajo	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.004	0.010 g/L
PJMA07-0907-HNO3 presa de jale	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.004	0.022 g/L
<b>MCB01-0907-HNO3 cárcamo</b>	<b>0.145 ppm</b>	<b>1.753 ppm</b>	<b>5.219</b>	<b>3.816 ppm</b>
PJHNO3-0907 ácido nítrico	< 0.001 g/L	< 0.001 g/L	0.004	< 0.001 g/L
PJH2ODest-0907 agua destilada	< 0.100 ppm	< 0.100 ppm	0.004	< 0.100 ppm
	Sr	CO3 mg/L	Cl g/L	HCO3
PJMA5-0907-HNO3 Tq reproceso	2.040 ppm			
PJMA5-0907-SA Tq reproceso		< 0.1	0.085	< 0.1 mg/L
PJMA7-0907-HNO3 agua manantial	2.331 ppm			
PJMA7-0907-SA agua manantial		< 0.1	0.010	0.854 g/L
PJMA8-0907 agua mina	2.124 ppm			
PJMA9-0907 río aguas arriba	< 0.100 ppm			
PJMA-10-0907 río aguas abajo	< 0.100 ppm			
PJMA07-0907-HNO3 presa de jale	0.193 ppm			
PJMA07-0907-SA presa de jales		< 0.1	0.044	0.488 g/L
<b>MCB01-0907-HNO3 cárcamo</b>	<b>2.308 ppm</b>			
<b>MCB01-0907-SA cárcamo</b>		<b>&lt; 0.1</b>	<b>0.105</b>	<b>0.610 g/L</b>
PJHNO3-0907 ácido nítrico	< 0.001 g/L			
PJH2ODest-0907 agua destilada	< 0.100 ppm			
	NO3			
PJMA5-0907-SA Tq reproceso	< 0.001			
PJMA7-0907-SA agua manantial	< 0.001			
PJMA07-0907-SA presa de jales	< 0.001			
<b>MCB01-0907-SA cárcamo</b>	<b>0.001</b>			

\*Adición para preservar o para preparar la muestra)

### 3.3 ENSAYOS CON BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS<sup>104</sup>

Con el fin de empezar a ver y probar que estas bacterias pueden sobrevivir y adaptarse al influente a tratar, se hicieron ensayos, con un medio sintético de cultivo, conocido como “medio de Barr” y con una pequeña muestra de jal y lodos de un reactor de vinazas, ya que en ambos es donde estas bacterias pueden existir. Posteriormente, el medio de Barr fue sustituido gradualmente por el agua traída de la mina.<sup>104</sup>

Para obtener estos cultivos preliminares se manejó la secuencia siguiente:<sup>104</sup>

1. Preparación del medio de Barr
2. Esterilización del medio de Barr en los tubos de precipitado de 20x200m con campana de Durham incluida, 121°C, 151.68 kPa (22psig) durante una hora, 3 días seguidos
3. Preparación de la solución de sulfato ferroso y de amonio esterilizado en un matraz, 121°C, 151.68 kPa (22psig) por 20 minutos, día previo a la inoculación
4. Inoculación con vinazas o jal traído de la mina
5. Incubación por 7 días a 37°C
6. Observación de resultados, al haber BSR se observa un precipitado negro y en la campana de Durham una burbuja de gas (H<sub>2</sub>S que tiene un olor a huevo podrido)

Después de observar los primeros cultivos, se hicieron réplicas de ellos para mantener a las BSR vivas y poco a poco, se les fue agregando el agua traída del cárcamo de bombeo para observar si se lograban adaptar lo que, después de cierto tiempo se confirmó.

### 3.4 CULTIVOS MADRE DE BSR<sup>104</sup>

Después de las pruebas preliminares, se hicieron cultivos en cantidades mayores. Para tal fin se hizo un “agua sintética” en el laboratorio a partir de recomendaciones encontradas en la bibliografía<sup>25</sup>. Diversos autores que han trabajado anteriormente con estas bacterias, proponen diferentes sustratos y composiciones de éstos para el cultivo de BSR, Bayoumy<sup>26</sup> propone una relación entre 1.5 y 2.25 (DQO:SO<sub>4</sub>) en el agua y una óptima de DQO:N:P de 100:5:1. Annachatre<sup>27</sup> propone que una relación adecuada de composición DQO:SO<sub>4</sub> para ayudar a las BSR a prevalecer ante las bacterias metanogénicas (también presentes de manera general) debe de ser menor a 2. Beatriz Polo<sup>25</sup> utiliza estas recomendaciones con buenos resultados, al igual que otros muchos autores.

En la Tabla 3.2 se puede ver la composición del “agua sintética” hecha en el laboratorio. Estos cultivos madre de BSR fueron realizados por el autor de este trabajo y por el I.Q. Juan Luis Ríos<sup>104</sup> quien los utilizará para su investigación, realizada conjuntamente a ésta.

**Tabla 3.2.** Composición del medio de cultivo para obtener las BSR con las que se inoculan los reactores anaerobios<sup>Adaptada de 25</sup>

	Fórmula	masa (mg/L)	PM	mmoles/L	mg/L de DQO	mg/L de SO4	mg/L de N	mg/L de P	mg/L metales
Hidróxido de sodio	NaOH	1,980.0	40.0	49.503	---	---	---	---	1,138.1
Ácido láctico	C3H6O3	4,500.0	90.5	49.957	4,850.0	---	---	---	---
Sulfato de sodio	Na2SO4	2,360.0	142.1	16.612	---	1,596.2	---	---	763.8
Sulfato de amonio	(NH4)2SO4	1,140.0	132.2	8.625	---	828.8	241.7	---	---
Monofosfato de potasio	KH2PO4	70.0	136.1	0.514	---	---	---	15.9	20.1
Difosfato de potasio	K2HPO4	180.0	174.2	1.033	---	---	---	32.0	80.8
Sulfato de magnesio 7H2O	MgSO4.7H2O	30.0	246.5	0.122	---	11.7	---	---	3.0
Cloruro de calcio 2H2O	CaCl2.2H2O	40.0	147.0	0.272	---	---	---	---	10.9
Sulfato ferroso 7H2O	FeSO4.7H2O	4.0	278.1	0.014	---	1.4	---	---	<b>0.8</b>
Sulfato de níquel II 6H2O	NiSO4.6H2O	9.0	262.9	0.034	---	3.3	---	---	<b>2.0</b>
Sulfato de cobre II 5H2O	CuSO4.5H2O	8.0	249.7	0.032	---	3.1	---	---	<b>2.0</b>
Sulfato de zinc 7H2O	ZnSO4.7H2O	9.0	287.6	0.031	---	3.0	---	---	<b>2.0</b>
Sulfato de manganeso H2O	MnSO4.H2O	6.0	169.0	0.035	---	3.4	---	---	<b>2.0</b>
Ácido bórico	H3BO3	10.0	61.8	0.162	---	---	---	---	<b>1.7</b>
Cloruro de cobalto 6H2O	CoCl2.6H2O	8.0	237.9	0.034	---	---	---	---	<b>2.0</b>
Totales					4,850.0	2,450.8	241.7	47.9	12.6

DQO:SO4:N:P, 100:50:5:1

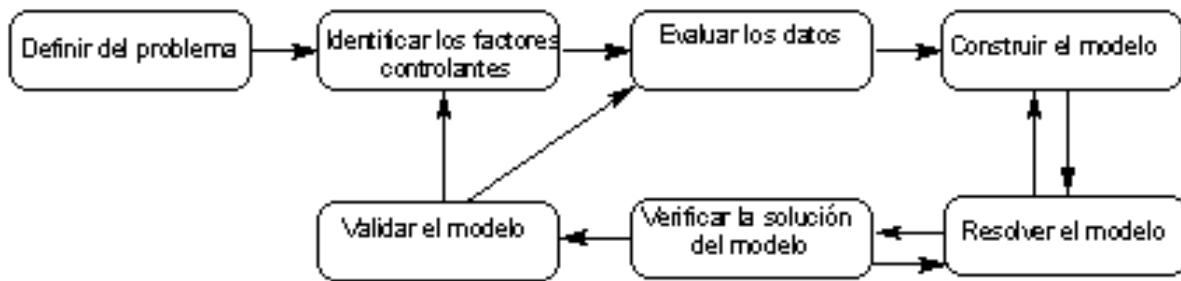
La DQO se calculó considerando la oxidación hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O

Trazas de metales importantes: Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, B, Co

Se utilizaron recipientes de 10 litros y se almacenaron a una temperatura entre 18 a 25°C, con el fin de ayudar a aclimatar a las BSR ya que probablemente en el proceso real no se use una fuente de calor adicional al sol. También se hicieron cultivos madre utilizando el agua traída de la mina en vez del agua sintética, el Pas. IQ Juan Luis Ríos incluyó, como parte y como reemplazo total del ácido láctico (sustrato orgánico), vinazas procedentes de ingenios azucareros para motivos de su investigación.<sup>104</sup> Además, los matraces se resguardaron de la luz para evitar el desarrollo de bacterias sulfato-fotosintéticas que puedan competir con las BSR.<sup>25</sup>

### 3.5 DESARROLLO DEL MODELO

Para desarrollar el modelo que cumpla con el objetivo descrito en la Sección 1.8 del presente documento, se siguió una secuencia definida de pasos la cual se muestra en la Figura 3.1. Justamente los datos experimentales obtenidos por otros colegas con el apoyo del autor sirvieron como condición inicial del modelo (ver bloque denominado “Evaluar los datos” de la Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Pasos sistemáticos para la construcción de modelos.<sup>89</sup> Este algoritmo fue desarrollado, en principio, en el siglo IX por el matemático Abu Ja'far Mohammed ibn Mûsâ al Kho'warizm<sup>89</sup>

### 3.5.1 Definición del problema

Este paso define y delimita al sistema o problema que se va a analizar y posteriormente a modelar. En este caso, el sistema está limitado a lo que ocurre dentro del RALLFA únicamente, como ya se mencionó, el objetivo del modelo es que éste ayude a mostrar si el tratamiento anaerobio del efluente (del proceso de flotación de la mina en cuestión) es viable.

Es decir, el modelo debe ayudar a estimar el flujo y composición del efluente líquido y del efluente gaseoso, con las condiciones conocidas del agua de entrada, las condiciones de operación, el efecto de las perturbaciones y variaciones del sistema. Teóricamente, el modelo puede calcular condiciones en estado estacionario y no estacionario aunque el tiempo de cálculo es mucho mayor.

Algunos puntos que se toman en cuenta para evaluar el reactor y que el modelo debe de poder estimar adecuadamente son:

1. Remoción de DQO.
2. Remoción de sulfatos.
3. Generación de productos intermedios.
4. Producción (flujo) y composición del biogás.
5. Formación de precipitados de metales (sulfuros).
6. Crecimiento bacteriano.
7. Perfiles de concentraciones de sólidos en el interior.
8. Perfil de pH en el interior del reactor y la salida (si se considera isotérmico la temperatura es la de operación).

Adicionalmente al objetivo principal, el modelo puede servir para identificar mejoras o cambios en tratamiento anaerobio, a percatarse lo que se sabe y lo que se comprende (y hasta qué punto), de los fenómenos que ocurren en él y a sugerir futuras líneas de investigación y/o experimentos para robustecer al tratamiento anaerobio.

Para acabar de definir el problema se muestra la siguiente lista donde se dan más detalles sobre los criterios que se utilizaron para construirlo.

**Tipo de modelo:** Fenomenológico, con algunas expresiones o aspectos en él, empíricos o semi-empíricos, de esta manera es posible simular el reactor al conocer los principios que ocurren en él y determinar qué tan eficiente puede ser, qué factores pueden afectar su desempeño y qué información se necesita obtener, también, al calibrarlo, verificarlo, validarlo e implementarlo (en trabajos futuros). Se puede determinar qué partes de la teoría necesitan robustecerse y qué líneas de investigación se deberán trazar para tal fin.

**Entradas de información:** Los análisis del efluente de las colas de zinc del proceso de flotación, (composición, flujo y temperatura), los parámetros cinéticos de los grupos bacterianos que participan (provenientes de la literatura), constantes fisicoquímicas de las sustancias presentes (también de la literatura) y composición del lodo original (de la literatura también).

**Salidas de información:** Composición del efluente líquido, perfil de concentraciones en el interior del reactor, perfil de concentraciones de sólidos dentro del reactor (incluyendo el crecimiento bacteriano), composición del lodo a tiempo “t” y posición vertical “z”, coeficientes de difusión y de transferencia de masa respecto a un tiempo “t” y una posición vertical “z”, composición y volumen de biogás producido.

**Nivel de detalle:** Es de medio a alto, medio porque el reactor se considera como la unión de sus partes conceptuales más simples y su interacción. Estas partes son: el transporte de materia (sólidos y líquidos) por convección y difusión, las reacciones químicas biocatalizadas por las bacterias, el “crecimiento” bacteriano, influido por las condiciones del medio (pH, sustrato nutritivo, inhibidores), la fisicoquímica de las especies presentes (disociaciones, equilibrios, etc.) y la transferencia de masa al estado gaseoso y sólido. Generalmente, este nivel es útil para describir la dinámica del comportamiento de entradas y salidas en el sistema o proceso analizado.

El nivel de detalle se puede considerar “alto” porque se utilizan ecuaciones diferenciales en el tiempo y posición vertical para describir con cierto detalle. Los cambios ocurridos a las variables de interés, generalmente en este nivel, es útil para el diseño final del proceso analizado.

**Nivel de tamaño:** Es macro, es decir, que se toma a todo el proceso o sistema, en este caso al RALLFA, el interés está en evaluar qué tan bueno es el tratamiento anaerobio que se da en este reactor, sin centrarse en los microorganismos o en la cinética o en el transporte de masa únicamente, como también se podría hacer según el objetivo que tenga que cumplir el modelo. Para este caso, esta jerarquía no va asociada con un propósito particular, como en el caso del detalle.



**Nivel de “escala de tiempo” para la realización de los cálculos de la simulación:** Se pretende que sea completo, es decir, que represente en el tiempo todos los fenómenos, tal como ocurren. Por falta de información más detallada en algunas partes del proceso, realmente la escala de tiempo es “lenta”, es decir, los fenómenos que son relativamente lentos se representan “bien” a través del tiempo, mientras que los que son relativamente rápidos (como los equilibrios de disociación y de precipitación) se supone que ocurren instantáneamente.

**Tipo de distribución:** Espacial, es decir que los valores de las variables sí dependen de la posición, en este caso, respecto al eje vertical del reactor, en la posición radial (coordenadas cilíndricas) no hay cambio. Tampoco cambia respecto al ángulo de barrido.

**Intervalo de exactitud:** En cuanto exactitud se puede tomar como válido hasta un  $\pm 20\%$  respecto el valor real y que al menos se vea la misma tendencia de comportamiento de la variable.

**Tipo de comportamiento respecto al tiempo:** Dinámico, es decir, que permita observar como cambian las variables con el tiempo y con cambios en las entradas producidos a diferentes tiempos.

### 3.5.2 Identificación de los factores y mecanismos controlantes

Con objeto de entender a estos factores, características y mecanismos controlantes esenciales, sobre cómo es que funciona el reactor RALLFA, se dividió a éste en 13 partes, de los cuales se elaboraron los 22 puntos del Capítulo 2 de este trabajo. Para cumplirlos, se revisaron artículos y libros al respecto, algunos de ellos especializados en cada tema para lograr una mejor comprensión de cada aspecto del tema y así poder obtener información útil sobre como opera el RALLFA, los puntos son:

#### 1. Bioquímica (Ver Secciones 2.1 y 2.2)

El estudio de la bioquímica aporta el conocimiento básico sobre cómo es que viven y mueren los microorganismos que hacen el trabajo. Al entender su forma de asimilar un sustrato y respirar, es posible entender y plantear expresiones que describan su comportamiento en ese aspecto. Para este punto se revisaron artículos que utilizan, se basan o aplican la cinética de Michaelis-Menten.

#### 2. Efecto de las diferentes especies químicas sobre las bacterias (Ver Secciones 2.3 y 2.4)

Estos microorganismos al estar expuestos en un medio con diferentes sustancias químicas, a diferentes condiciones y tienen diferentes reacciones. El conocer que sustancias los inhiben y bajo que condiciones pueden operar es fundamental para establecer un proceso de tratamiento con un reactor anaerobio, se consultaron libros para la teoría general, para el caso del efecto del pH lo que se encontró



fueron correlaciones empíricas pero efectivas, algunas de ellas citadas en más de un artículo científico.

### **3. Reproducción bacteriana (Ver Sección 2.5)**

Dado que las reacciones bioquímicas de interés están directamente acopladas a su reproducción y que ésta, influye directamente en la cantidad y calidad de lodos, es muy importante tomarla en cuenta para el balance de materia del reactor, la cinética de reproducción bacteriana de Monod, realizada en los años 40 del siglo pasado ha sido el modelo más popular y fue el que se buscó y detalló aquí.

### **4. Determinación del lugar que tiene el proceso deseado (y las bacterias sulfatorreductoras, BSR) en la naturaleza (Ver Sección 2.6)**

El conocimiento del contexto de estas reacciones en la naturaleza ayuda a comprender mejor el tema y a ubicar lo que pasa en el reactor. También sirve de introducción a los puntos siguientes. Para este punto se tomaron algunas tesis doctorales y se buscaron y consultaron algunos de los artículos de su bibliografía.

### **5. Características y detalles de las bacterias sulfatorreductoras (Ver Secciones 2.7 a 2.9)**

Ya que son la parte principal del reactor anaerobio y del tratamiento en esta parte de él, se incluyó una descripción más a detalle de ellas, como el vínculo entre biocomunidades y reacciones químicas investigadas y detalladas por muchos investigadores. Esta información es clave para poder determinar cómo ocurren los cambios químicos de las especies en disolución y algunos de los cambios importantes en los sólidos. También se incluyó información sobre la toxicidad del oxígeno molecular (atmosférico) y sobre los compuestos de azufre, como el sulfuro de hidrógeno, generado a partir de su acción. Especialmente, se consultaron tesis de doctorado<sup>10</sup>, artículos y referencias, sobre todo para la parte de inhibición.

### **6. Ubicación de las bacterias y dentro de un reactor anaerobio (Ver Sección 2.10)**

Después de haber descrito con detalle a las bacterias, desde cómo se alimentan hasta cómo se adaptan a un nuevo ambiente. Se les ubica dentro del ambiente que impera en un reactor biológico anaerobio.

Se hace notar que no son las únicas ahí y la interacción que tienen con otros tipos de bacterias, ayuda mutua y competencia. Esta relación entre diferentes grupos de bacterias es parte del éxito de los reactores biológicos de lecho fluidificado (como el RALLFA) y tiene relación con el influente que se alimenta a él y con la forma de operarlo.

Estos detalles se consideran dentro de las expresiones que describen el modelo mediante reacciones químicas y constantes cinéticas asociadas a diferentes grupos de bacterias.

### **7. ¿De dónde viene el RALLFA y qué características tiene en general? (Ver Secciones 2.11 y 2.12)**

Después de situar a las BSR y a otras bacterias en el ambiente de un reactor anaerobio, se hacen notar las diferencias generales relevantes entre los reactores tradicionales (de productos químicos) y los biorreactores, ya que el enfoque con el que se analiza es el tradicionalmente encontrado en reactores catalíticos heterogéneos. Luego se detalla al reactor RALLFA, comentando brevemente su historia. Buena parte de la información se encontró en páginas de las redes internacionales (Internet) y artículos científicos “gratuitos” en la red.

### **8. Utilización del RALLFA como tecnología (Ver Sección 2.13)**

Una vez introducido el concepto del RALLFA en particular, se da información sobre su utilización en general y, a manera de introducción para la aplicación que aquí se quiere, también en esta parte se resalta la versatilidad de la tecnología desarrollada por el doctor Lettinga. Nuevamente, fueron varias páginas de “Internet” las que se consultaron y algunos artículos del grupo del Dr. Lettinga de los años 80 y subsecuentes.

### **9. Dinámica de los sólidos en el RALLFA y su importancia (Ver Secciones 2.14 y 2.15)**

Después de los puntos anteriores, ya se tienen los elementos para empezar a analizar lo que pasa dentro del RALLFA. El éxito de este reactor es su lecho, formado de lodos. La descripción de cómo se forma, crece y se mueve dentro del reactor es sumamente importante y, para ello, se recurrió a leyes clásicas (ley de Stokes) y a la reproducción bacteriana ya vista. Se revisaron libros de flujo de fluidos, apuntes de clases<sup>20</sup> y artículos científicos obtenidos de diversas fuentes.

### **10. Hidrodinámica en el RALLFA (Ver Secciones 2.16 a 2.18)**

La relación de fases en los reactores de lecho fluidificado es determinante en el buen funcionamiento del reactor. Al ser un reactor heterogéneo (el RALLFA) con gránulos de biomasa que funcionan como catalizadores y depender de la producción de biogás y el flujo de entrada para la fluidificación del lecho, se recurrió a artículos y tesis que tratan sobre los reactores de lecho fluidificado de columna de burbujas, ya que el tratamiento que se les da sirve para obtener expresiones útiles en este trabajo, por otro lado, la viscosidad es una propiedad importante, sobre todo para determinar la sedimentación de los sólidos.

### **11. Transferencia de materia entre fases en el RALLFA (Ver Secciones 2.19)**

La formación de burbujas, relacionadas con la difusión y la efectividad del reactor, se da por la creación de productos gaseosos por acción de las bacterias (biogás) y por la transferencia de materia del líquido al gas, para esta sección se recurrieron a tesis doctorales y a algunos artículos buscados específicamente para cubrir este punto, se utiliza la ley de Fick modificada de doble capa para determinar un coeficiente de transferencia de materia líquido-gas ( $K_{La}$ ) y la ley de Henry para la concentración al equilibrio en el líquido y su gas.

## 12. Transferencia de calor en el RALLFA (Ver Secciones 2.20)

Sólo se especifica la forma en que se considera aquí. Muchas expresiones desarrolladas para otro tipo de reactores son simplemente muy complicadas e innecesarias.

## 13. Equilibrios químicos que se dan en el RALLFA (Ver Capítulos 2.21 a 2.23)

Debido a la complejidad de la mezcla dentro del RALLFA, el comportamiento de las sustancias disueltas en él, sobre todo las de carácter iónico, puede alejarse de la idealidad. Para ello se buscó en libros de fisicoquímica y química analítica, la forma de cuantificar las reacciones de disociación y de precipitación, así como el pH, que es una propiedad importante y fácil de medir en un sistema real.

### 3.5.3 Evaluación los datos

De acuerdo con el objetivo y la información disponible, se describe a continuación qué datos se toman como entrada y de dónde provienen.

**Información del CIDT (entrada):** La información de la composición del influente del RALLFA proviene del laboratorio del CIDT de la empresa minera cooperante. Se considera una incertidumbre entre  $\pm 5\%$  y  $\pm 20\%$ . Además, estos análisis sólo comprenden la determinación de metales, sulfatos, carbonatos, nitratos, bicarbonatos y cloruros y no toman en cuenta todos los compuestos orgánicos que están presentes por causa del proceso de flotación (p. ej., los xantatos).

**Información del Laboratorio 303-L (entrada):** En el laboratorio se determinaron, también para el influente, la demanda química de oxígeno, los sólidos suspendidos volátiles como medida indirecta de microorganismos y sulfuros totales, la incertidumbre de esta información se considera igual a la del CIDT.

### Compuestos que entran al reactor

Partiendo de la información proporcionada por el CIDT y la obtenida en el laboratorio L-303<sup>6,102,104</sup> se construyó la Tabla 3.3 tomando las concentraciones más altas y más bajas para los diferentes metales.

Adicionalmente, se debe considerar la entrada de la fuente de carbono que, para el caso con el que se ejemplifica es la sacarosa, los ácidos grasos de cadena corta que se generan, los sulfuros en todas sus variaciones, el metano, el hidrógeno y el dióxido de carbono y los precipitados generados por el sulfuro disuelto (PbS, ZnS, etc.). Para más detalles ver los Apéndices 1 a 5.

Nota: si se selecciona otra fuente de carbono, se debe buscar o investigar el esquema de reacciones correspondiente, las constantes cinéticas y fisicoquímicas correspondientes. La elección de la sacarosa fue debida a que se conoce la información necesaria sobre su degradación (lo que sirve mucho para ejemplificar cómo funciona el modelo) y qué efluentes ricos en azúcares son una posible fuente de carbono. El estudio de factibilidad económica queda fuera del alcance de esta investigación.

Las reacciones con los posibles sustratos orgánicos presentes en el efluente de proceso a tratar son desconocidas, ya que la información sobre dichos compuestos no se encontró en la literatura ni se pudo obtener de la empresa cooperante. En el laboratorio se determinó el contenido de sustratos orgánicos residuales en forma global como demanda química de oxígeno.<sup>102,104</sup> Existen otros compuestos que están presentes pero que no se consideraron en los análisis de laboratorio, como los xantatos (disulfuros de carbono). La determinación de la demanda química de oxígeno para esta agua, que es variable<sup>104</sup>, fue alrededor de 700mg/dm<sup>3</sup>.

**Tabla 3.3.** Variación de concentraciones de diferentes iones del agua del efluente del proceso de flotación de la empresa minera<sup>6,102,104</sup>

Ion metálico	Concentración baja mg/dm <sup>3</sup>	Concentración alta mg/dm <sup>3</sup>	Concentración baja mol/dm <sup>3</sup>	Concentración alta mol/dm <sup>3</sup>
Al <sup>+3</sup>	0.13	2	4.67E-06	7.41E-05
As <sup>+5</sup>	0.10	1.17	1.33E-06	1.56E-05
B <sup>+3</sup>	0.10	2.00	9.25E-06	1.85E-04
Ca <sup>+2</sup>	111.00	611.00	2.77E-03	1.52E-02
Cd <sup>+2</sup>	0.10	0.50	8.90E-07	4.45E-06
Cu <sup>+2</sup>	0.10	1.00	1.57E-06	1.57E-05
Fe <sup>+3</sup>	0.50	8.00	8.95E-06	1.43E-04
K <sup>+</sup>	0.05	840	1.28E-06	2.15E-02
Li <sup>+</sup>	0.10	1.8	1.44E-05	2.59E-04
Mg <sup>+2</sup>	8.00	333.00	3.29E-04	1.37E-02
Mn <sup>+2</sup>	0.10	10	1.82E-06	1.82E-04
Na <sup>+</sup>	8.00	400	3.48E-04	1.74E-02
Ni <sup>+2</sup>	0.10	0.15	1.70E-06	2.56E-06
Pb <sup>+2</sup>	0.10	2.00	4.83E-07	9.65E-06
Si <sup>+4</sup>	3.80	22.00	1.35E-04	7.83E-04
Sr <sup>+2</sup>	0.19	2.30	2.17E-06	2.62E-05
Zn <sup>+2</sup>	0.10	50.00	1.53E-06	7.65E-04
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	4,000.00	6,000.00	4.16E-02	6.25E-02
Cl <sup>-</sup>	85.00	105.00	2.40E-03	2.96E-03
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0.01	0.10	1.67E-07	1.67E-06
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.00	800.00	1.64E-05	1.31E-02
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	80.00	120.00	8.42E-04	1.26E-03

#### Información encontrada en la literatura (cinética)

Idealmente, se tendrían que recopilar datos cinéticos de experimentos con reactores anaerobios tratando estos efluentes. Dado el tiempo requerido para eso, se buscó en la literatura información al respecto, misma que se presenta en las Tablas 3.4 y 3.5. Las unidades fueron convertidas a las que se muestran.

**Tabla 3.4.** Tabla de constantes cinéticas encontradas en diferentes fuentes, que se usan en el modelo<sup>18, 92 a 100</sup>

Bacteria (k)	A(T)	$\mu_{\text{max}}$ 1/d	K <sub>s</sub> mol/dm <sup>3</sup>	K <sub>s</sub> (SO <sub>4</sub> ) mol/dm <sup>3</sup>	Y mol(k)/mol(i)	x Resp/Tot	k <sub>d</sub> 1/d
BSac	1.03	0.690	8.77E-04	--	0.11260	95.31%	0.12939
BGlu	1.03	7.143	4.20E-05	--	0.03010	97.49%	0.00071
BBu-Ac	1.03	0.446	9.52E-04	--	0.04617	94.23%	0.01926
BPr-Ac	1.04	0.140	4.19E-03	--	0.00929	98.45%	0.01644
BEt-Ac	1.04	4.540	6.00E-05	--	0.01031	97.42%	0.02027
BAc-CH <sub>4</sub>	1.04	0.259	2.98E-03	--	0.01297	96.76%	0.01188
BH <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	1.04	1.450	1.79E-05	--	0.00589	94.11%	0.02559
BPr-Ac-SRB	1.02	0.395	3.01E-03	1.38E-04	0.01458	97.57%	0.02423
BAc-SRB.	1.02	0.359	4.08E-04	2.00E-04	0.01489	96.28%	0.03369
BH <sub>2</sub> -SRB	1.02	2.208	3.50E-05	2.00E-04	0.00060	99.85%	0.04731
BBu-Ac-SRB	1.02	0.199	1.02E-04	1.46E-04	0.01825	97.72%	0.03170
BPro	1.01	0.200	3.37E-03	--	0.03324	95.85%	0.04757

**Grupos bacterianos (nomenclatura)**

Bsac	=	Sacarolítica
Bglu	=	Glucolítica
Bbu-Ac	=	Butirototrófica acetogénica
Bpr-Ac	=	Propanotrófica acetogénica
BEt-Ac	=	Etanoltrófica acetogénica
Bac-CH <sub>4</sub>	=	Acetotrófica metanogénica
BH <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	=	Hidrogenotrófica metanogénica
Bpr-Ac-SR	=	Propionatotrófica acetogénica sulfatorreductora
Bac-SR	=	Acetotrófica sulfatorreductora
BH <sub>2</sub> -SR	=	Hidrogenotrófica sulfatorreductora
Bbu-Ac-SR	=	Butiratotrófica acetogénica sulfatorreductora
BPro	=	Proteolítica

$\mu_{\text{max}}$  = Tasa máxima de crecimiento específico ( $\text{d}^{-1}$ )

$K_S$  = Constante cinética, en este caso es la de saturación de Monod ( $\text{g}$  o  $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

Y = Coeficiente de reproducción bacteriana máximo,  $\text{mg}/\text{mg}$  o  $\text{mol}/\text{mol}$ , definido como la relación de la masa de células formadas entre la masa consumida de sustrato

$k_D$  = Constante cinética ( $\text{d}^{-1}$ ) de muerte o de desactivación celular

X = Fracción del dominio de la reacción disimilativa respecto a la suma de ésta con la reacción de asimilación. (adimensional)

A(T) = Coeficiente de la ecuación de ajuste por temperatura (Ec 2.26)

**Tabla 3.5.** Tabla de constantes cinéticas para la inhibición encontradas en diferentes fuentes que se usan en el modelo<sup>18, 92 a 100</sup>

Bacteria (k)	$k_{L(k)}$ 1/d	$K_{i(H_2S, k)}$ mol/dm <sup>3</sup>	$K_{i(Ac, k)}$ mol/dm <sup>3</sup>	$K_{i(Bu, k)}$ mol/dm <sup>3</sup>	$K_{i(H_2, k)}$ mol/dm <sup>3</sup>	$K_{i(H_2, k)}$ atm	pH b	pH a
BSac	0.01725	0.07353	---	---	---	0.0010	4.00	7.25
BGlu	0.00010	0.01618	--	--	--	0.0005	5.00	8.00
BBu-Ac	0.00255	0.02000	0.056	--	--	0.0003	6.00	8.50
BPr-Ac	0.00210	0.00559	0.042	--	--	0.0060	5.65	7.50
BEt-Ac	0.00275	0.00542	--	--	--	0.0050	6.05	7.95
BAc-CH <sub>4</sub>	0.00160	0.00544	--	--	0.035	--	5.65	7.50
BH <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	0.00340	0.00485	--	0.016	0.029	--	5.80	8.20
BPr-Ac-SRB	0.00324	0.00284	0.052	--	--	--	5.50	7.70
BAc-SRB	0.00450	0.00838	--	--	--	--	5.70	8.00
BH <sub>2</sub> -SRB	0.00835	0.01618	--	--	--	0.0080	5.80	8.10
BBut-Ac-SRB	0.00420	0.01176	0.072	--	--	--	5.40	7.60
BPro	0.00630	0.05670	--	--	--	--	4.35	6.90

$k_{L_i}$  = Constante cinética (d<sup>-1</sup>) de destrucción celular

$K_i$  = Constante de inhibición (g o mol/dm<sup>3</sup>)

pH<sub>b</sub> = pH bajo (ácido) al cual se inhibe la actividad microbiana al 50% (Ec. 2.18)

pH<sub>a</sub> = pH alto (básico) al cual se inhibe la actividad microbiana al 50% (Ec. 2.18)

Los grupos bacterianos son los mismos que para la tabla anterior

Toda la información es a 25°C

Para más detalles ver el Capítulo 4 y los apéndices

La información es a 25°C por ser una temperatura ambiente promedio similar a la que existe en la zona de la empresa minera cooperante; varias constantes cinéticas que fueron encontradas a una temperatura diferente, fueron ajustadas utilizando la expresión 2.26. Los valores del coeficiente A(T) se tomaron apegándose a los que sugería la referencia 18 (los valores no son iguales para ver el efecto en los cálculos).

### Información encontrada en la literatura (fisisicoquímica)

Para poder calcular los equilibrios de las sustancias más importantes presentes en el reactor, se recopiló información fisisicoquímica (Tabla 3.6).

### 3.5.4 Desarrollo de las expresiones matemáticas

Las ecuaciones matemáticas se analizaron al estudiar cada aspecto del reactor, todos ellos descritos en el capítulo 2 de esta investigación. En el capítulo 4 se muestran las ecuaciones que describen los procesos internos que hacen funcionar al RALLFA. Esto es en sí el modelo.



**Tabla 3.6.** Información fisicoquímica para los cálculos<sup>109</sup>

Substancia	pka1	pka2	pka3	pKs	He
H <sub>2</sub> O	14	--	--	--	--
H <sub>2</sub>	--	--	--	--	1,315.98
CH <sub>4</sub>	--	--	--	--	810.58
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.15	7.20	12.28	--	--
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.35	10.33	--	--	--
CO <sub>2</sub>	6.31	--	--	--	33.66
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3.00	1.99	--	--	--
H <sub>2</sub> S	7.02	13.90	--	--	11.00
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	4.82	--	--	--	--
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.87	--	--	--	--
CH <sub>3</sub> COOH	4.76	--	--	--	--
NH <sub>4</sub>	9.22	--	--	--	--
Proteína	6.00	--	--	--	--
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	15.90	--	--	--	--
CuS	--	--	--	36.10	--
FeS	--	--	--	18.10	--
PbS	--	--	--	27.52	--
ZnS	--	--	--	24.70	--

Temperatura de las constantes 25°C, unidades de la constante de acidez "Ka" mol/dm<sup>3</sup>, (pKa = -log<sub>10</sub>[Ka]), unidades de Ks (mol/dm<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, (pKs = -log<sub>10</sub>[Ks]), unidades de "He" en Atm\*dm<sup>3</sup>/mol

En esta investigación se considera que la fórmula empírica C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON representa a las proteínas generadas en el sistema. Para efectos de cálculo se tomó un pKb de 6. El valor real de las propiedades de cada proteína en particular no se toma en cuenta en esta investigación ya que no se sabe con precisión qué proteínas son.

Para el caso del amonio y de la proteína generada a partir de la descomposición o lisis celular de las bacterias inactivas o muertas, el pKa1 es en realidad su pKb (pKb = -log<sub>10</sub>(Ka), Kb = constante de basicidad en mol/dm<sup>3</sup>).

Para el caso de la sacarosa y la glucosa, su disociación en el agua es tan poca que no tiene sentido tomarla en cuenta.



---

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 EXPRESIONES MATEMÁTICAS Y CONSIDERACIONES ALREDEDOR DE ELLAS

En esta sección se muestran las ecuaciones que describen lo que ocurre dentro del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, realizado conforme a la sección 3.5.4 y cuyos fundamentos están en el Capítulo 2.

##### Suposiciones generales

- 1.- Todas las variables, cambian únicamente con respecto al tiempo y/o a la posición vertical y cualquier cambio en el valor de cualquier variable respecto a la posición horizontal, se considera insignificante.
- 2.- Hay un balance para cada componente por cada fase.
- 3.- No se considera el efecto de los accesorios internos del reactor (deflectores o baffles, serpentín de calentamiento, irregularidades en la pared, etc.) mas que en el cálculo del volumen total interno del reactor.

##### Subíndices entre paréntesis y variables de integración

$z$  = Posición vertical en el reactor (dm)

$t$  = Tiempo (día)

$k$  = Especie o grupo de bacterias “ $k$ ”, que sólo expresa que hay diferentes tipos de microorganismos

$i$  = Especie “ $i$ ” disuelta en la mezcla del reactor y/o especie gaseosa

$T$  = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  o  $\text{K}$ )

[.] = Concentración de...(g o mol /dm<sup>3</sup>)

$H$  = Altura total del reactor, dm

#### 4.1.1 Balance de materia diferencial para microorganismos activos e inactivos (sólidos)

La parte sólida del reactor está formada por las bacterias de diversas especies y géneros, las cuales se alimentan de los sustratos provenientes del influente, que es la corriente a tratar: Para este caso es el agua proveniente de las colas del proceso de flotación de la mina.

##### Suposiciones

- 1.- Los microorganismos muertos o inactivos existen y se consideran para el balance general de sólidos pero no contribuyen a la reproducción o a las reacciones bioquímicas.
- 2.- Se considera que los sulfuros metálicos insolubles permanecen en emulsión y no se precipitan dentro del reactor, por lo que son tratados aquí como solutos disueltos.

3.- La presencia de otros sólidos que puedan existir en el reactor no se considera (calcificaciones, incrustaciones, polvos, basuras, restos de insectos etc.):

$$\frac{\partial X_{A(k,z,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{(z,t)} \cdot \frac{\partial X_{A(k,z,t)}}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[ V_{F(z,t)} \cdot X_{A(k,z,t)} \right] + R_{G(k,z,t)} - R_{D(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.1}$$

$$\frac{\partial X_{IN(k,z,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{(z,t)} \cdot \frac{\partial X_{IN(k,z,t)}}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[ V_{F(z,t)} \cdot X_{IN(k,z,t)} \right] + R_{D(k,z,t)} - R_{LI(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.2}$$

### Condiciones a la frontera (para ambos, activos e inactivos)

El subíndice (0,t) indica la condición a la frontera en el inicio para una H=0 en todo tiempo y el subíndice (H,t) indica la condición a la frontera en la salida del reactor para todo tiempo (máxima altura, H):

$$D_{(0,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} X_{(0,t)} = V_{F(0,t)} (X_{(0,t)}) \qquad D_{(H,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} X_{(H,t)} = 0$$

### Notación de variables

X = Concentración de microorganismos (g o mol/L)

D = Coeficiente de difusión (dm<sup>2</sup>/d)

V = Velocidad (dm/d)

R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d), sus expresiones se verán en la sección correspondiente

### Subíndices

F = Final

A = Activos

IN = inactivos

G = Reproducción bacteriana

D = Muerte o inactivación bacteriana

LI = Destrucción celular, lisis

El coeficiente de difusión "D" y la velocidad final "V" se incluyen dentro de la derivada ya que se dedujeron originalmente para el estado estacionario del sistema, por lo que habrá un valor de cada uno para cada tiempo "t".

### 4.1.2 Ecuaciones constitutivas para los sólidos

En esta sección están todas las ecuaciones de los términos existentes en las ecuaciones de balance que necesitan ser especificados o calculados, aquí es donde se agregan los conceptos desarrollados en el Capítulo 2.

### VELOCIDAD FINAL

#### Suposiciones

- 1.- La velocidad final es únicamente determinada por la diferencia entre la velocidad de flujo ascendente producida por el flujo de entrada y la velocidad de sedimentación descrita por la ley de Stokes, otros factores que la pueden afectar (como los internos del reactor) no se toman en cuenta.
- 2.- La velocidad final afecta a todos los sólidos por igual ya que los microorganismos se encuentran todos integrados en los gránulos de lodo.

$$V_{F(z,t)} = V_{AS} - V_{SE(z,t)} \quad \text{Ec. 4.3}$$

### Notación de variables

V = Velocidad (dm/d)

### Subíndices

F = Final

AS = Ascendente

SE = Sedimentación

## VELOCIDAD ASCENDENTE

### Suposiciones

- 1.- Ésta afecta a todas las especies en el reactor menos a las burbujas de gas ya que su velocidad es notablemente mayor comparada con ésta, sobre todo a TRH grandes
- 2.- La velocidad ascendente es, al inicio del tiempo, la única fuente de fluidificación y agitación del reactor
- 3.- La velocidad ascendente es la fuente de fluidificación y agitación muy importante sobre todo para las partes más bajas del reactor

$$V_{AS} = \frac{V_{iV}}{TRH \cdot V_{iS}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

### Notación de variables

$V_i$  = Reactor

THR = Tiempo de residencia hidráulico (d)

V = Velocidad (dm/día)

### Subíndices

V = Volumen (dm<sup>3</sup>)

S = Área de sección transversal (dm<sup>2</sup>)

AS = Ascendente

## VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN

### Suposiciones

- 1.- El régimen de flujo en el reactor es laminar, con un número de Reynolds < 1
- 2.- Las partículas sólidas que se sedimentan son gránulos de lodo y son esféricos

- 3.- Todos los microorganismos que hay y que se generan con el tiempo forman parte de un gránulo, la masa de microorganismos que no logra atarse a uno es insignificante
- 4.- La velocidad de sedimentación calculada afecta a todos los microorganismos por igual en un tiempo y en una posición vertical de igual forma
- 5.- La constante "A" de la ecuación compensa, en parte, otros aspectos y/o fenómenos que afectan a la velocidad de sedimentación (adherencia a las paredes o a los internos del reactor, pequeñas cantidades de gas que no pueden salir, efecto de la temperatura, etc.)

$$V_{SE(z,t)} = \frac{A_{V_{se}} \cdot [\rho_{GR(z,t)} - \rho_{H2O}] \cdot g \cdot d_{GR(z,t)}^2}{18\eta_{ME(z,t)}} \quad \text{Ec. 4.5}$$

### Notación de variables

V = Velocidad (m d<sup>-1</sup>)

ρ = Densidad (g/dm<sup>3</sup>)

g = constante de aceleración gravitatoria (734,552,064,000 dm/d<sup>2</sup>)

η = Viscosidad (g/dm\*d)

A = Constante de la ecuación (adimensional), el subíndice indica a que ecuación pertenece

d = diámetro promedio (dm)

### Subíndices

SE = Sedimentación

ME = Mezcla (la que existe en el interior del reactor)

H2O= Agua

GR = Gránulo de lodo

### VISCOSIDAD DE LA MEZCLA

Como ya se mencionó, la cantidad de sólidos en el reactor, afecta de manera directa a la viscosidad. Cuando el valor de ésta aumenta, los sólidos se sedimentan más lentamente. Por eso se buscó una expresión que la estimara a partir de la retención de sólidos, la expresión tomada, como muchas otras, es empírica.

### Suposiciones

- 1.- La viscosidad sólo es afectada por la cantidad de sólidos presentes en el reactor, que se unen entre ellos, mediante sustancias exopoliméricas secretadas por los microorganismos. Otros factores que pueden influir, como la presencia de compuestos orgánicos de diferente origen, sales diversas, la fuerza iónica, proteínas alimentadas, etc., no tienen influencia suficiente
- 2.- La constante "A" es para compensar lo más posible el efecto de todos los fenómenos que ocurren y que no se tomaron en cuenta.
- 3.- La influencia de la temperatura se refleja en la viscosidad del agua. (η<sub>H2O</sub>)

$$\eta_{ME(z,t)} = \eta_{H_2O} \cdot \text{EXP}\left(A_{\eta_{ME}} \left(17.128\varepsilon_{S(z,t)}^3 + 21.601\varepsilon_{S(z,t)}^2 - 2.2492\varepsilon_{S(z,t)} + 0.0675\right)\right) \quad \text{Ec. 4.6}$$

### Notación de variables

$\eta$  = Viscosidad (g/[dm d])

$A$  = Constante de la ecuación (adimensional), el subíndice indica a que ecuación pertenece

$\varepsilon$  = Retención de... (adimensional)

### Subíndices

$H_2O$  = Agua

$ME$  = Mezcla (la que existe en el interior del reactor)

$S$  = Sólido(a)

### RETENCIÓN DE SÓLIDOS EN EL REACTOR Y POROSIDAD DEL LECHO FLUIDIFICADO)

Otro aspecto importante que se relaciona con la viscosidad de la mezcla, útil para determinar la velocidad de sedimentación de los gránulos.

### Suposiciones

- 1.- La fluidificación está determinada por el flujo ascendente producido por la entrada del influente al reactor y por la cantidad de gas que asciende por una sección transversal
- 2.- La viscosidad de la mezcla y las densidades del líquido y del gránulo de lodo también influyen y sólo lo hacen de la forma que expresa el número de Reynolds
- 3.- Existe una relación entre la densidad, el diámetro de los gránulos y la tasa SSV/SST, misma que se relaciona con el metabolismo de las bacterias, por lo que la tasa SSV/SST también se relaciona con la porosidad de la cama “ $\varepsilon_{PO}$ ” y con la retención de sólidos
- 4.- La densidad del líquido es la densidad del agua, la influencia de compuestos orgánicos de diferente origen, sales diversas, la fuerza iónica, proteínas generadas o alimentadas, etc., no tienen influencia significativa para alterarla

$$\varepsilon_{S(z,t)} = \frac{m_S}{\rho'_S} = \frac{m_{Stot(z,t)}}{\rho_{GR(z,t)}} \quad \text{Ec. 4.7}$$

$$\varepsilon'_{PO(z,t)} = \left[ \frac{18\text{Re}_{GR(z,t)} + 2.7\text{Re}_{GR(z,t)}^{1.69}}{Ar_{(z,t)}} \right]^{A_{\varepsilon_{PO}}} \quad \text{Ec. 4.8}$$

$$\text{Re}_{GR(z,t)} = \frac{\rho_{H_2O} (V_{AS}) d_{GR(z,t)}}{\eta_{ME(z,t)}} \quad \text{Ec. 4.9}$$

$$Ar = \frac{\rho_{H_2O} \cdot g (\rho_{GR(z,t)} - \rho_{H_2O}) d_{GR(z,t)}^3}{\eta_{ME(z,t)}^2} \quad \text{Ec. 4.10}$$

**Notación de variables**

- $\varepsilon$  = Retención de, espacio ocupado por (adimensional),  
 $Re$  = Número de Reynolds, tasa entre fuerzas inerciales y viscosas, adimensional  
 $Ar$  = Número de Arquímedes, fuerzas de flotación entre fuerzas viscosas, adimensional  
 $\eta$  = Viscosidad (g/[dm d])  
 $V$  = Velocidad (dm/d)  
 $\rho$  = Densidad (g/dm<sup>3</sup>)  
 $m$  = masa  
 $A$  = Constante que compensa efectos no conocidos, el subíndice indica a qué ecuación pertenece  
 $g$  = Constante de aceleración gravitatoria (734,552,064,000 dm/d<sup>2</sup>)  
 $PO$  = Porosidad, espacio libre entre los gránulos de lodo

**Subíndices**

- $GR$  = Gránulo de lodo  
 $ME$  = Mezcla  
 $S$  = Sólido(s)  
 $H_2O$  = Agua  
 $AS$  = Ascendente  
 $PO$  = Porosidad, espacio libre entre los gránulos de lodo  
 $STot$  = Sólidos totales (biomasa total)

**Superíndices**

- $'$  = Indica que la variable está normalizada (valores entre 0 y 1, adimensional)

**DENSIDAD DE LOS GRÁNULOS**

Esta propiedad influye en la sedimentación de éstos y cómo varía con el tiempo, ya que es de importancia para establecer una distribución de tamaños de diámetro de los gránulos de lodo.

**Suposiciones**

- 1.- Existe una relación entre el metabolismo de los microorganismos en general y la densidad de los gránulos que forman
- 2.- A su vez, existe una relación entre el metabolismo de los microorganismos y la tasa SSV/SST
- 3.- La densidad obtenida es la efectiva para el cálculo de la velocidad de sedimentación. En ella se incluye ya la retención de agua de las células bacterianas y sus otros componentes
- 4.- La densidad del líquido es la densidad del agua, la influencia de compuestos orgánicos de diferente origen, sales diversas, la fuerza iónica, proteínas generadas o alimentadas, etc., no tienen influencia significativa para alterarla

- 5.- La constante "A" es para compensar lo más posible el efecto de todos los fenómenos que ocurren y que no se tomaron en cuenta  
6.- La influencia de la temperatura se refleja en la densidad del agua ( $\rho_{H_2O}$ )

$$\rho_{GR(z,t)} = 1387 - 377 \cdot \left( \frac{SSV}{SST} \right)_{(z,t)} \quad \text{Ec. 4.11}$$

### Notación de variables

$\rho$  = Densidad ( $g/dm^3$ )

SSV = Sólidos suspendidos volátiles ( $g/dm^3$ )

SST = Sólidos suspendidos totales ( $g/dm^3$ )

### Subíndices

GR = Gránulo de lodo

### DIÁMETRO DE LOS GRÁNULOS DE LODO

En buena medida, el éxito de estos reactores es debido a que las bacterias los generan, la estimación de su diámetro es importante para poder predecir la dinámica de éstos en el reactor.

### Suposiciones

- 1.- Todos los microorganismos bacterianos se agrupan formando gránulos, la masa de ellos que no lo logra es insignificante
- 2.- Los gránulos no varían en composición microbiana, tampoco varía su relación de activos/inactivos y todas las reacciones químicas asociadas a ellos se dan en cada gránulo
- 3.- Los gránulos pueden variar su composición medida como SSV y SST y ésta tiene una relación con la variación de tamaño de gránulo y la densidad del mismo
- 4.- No se considera más que a las bacterias como conformadoras de los gránulos
- 5.- El diámetro de los gránulos varía con el tiempo y con la posición vertical
- 6.- La carga orgánica, la producción de biogás, la velocidad ascendente, la proliferación o "crecimiento", muerte y descomposición celular son los principales factores que influyen en la distribución de tamaños de gránulo en el reactor
- 7.- No se consideran los movimientos internos de los gránulos adicionales y la distribución de tamaños de diámetro de gránulos de lodo es sobre el eje vertical
- 8.- El diámetro encontrado a un tiempo  $t$  y una posición  $z$  es el promedio aritmético de la distribución horizontal de tamaños de diámetro de gránulos



$$\frac{d(d_{GR(z,t)})}{dt} = \frac{A_{dGR} d_{GR(z,t)}}{3} \cdot \frac{\int_Z^{Z+\Delta Z} \sum_k (R_{G(k,z,t)} - R_{LI(k,z,t)}) \cdot Vi_{ST} \cdot dz}{\int_Z^{Z+\Delta Z} \sum_k (m_{SA(k,z,t)} + m_{SIN(k,z,t)}) \cdot Vi_{ST} \cdot dz} \quad \text{Ec. 4.12}$$

$$\left( \frac{SSV}{SST} \right)_{(z,t)} = 0.9727 \left( 1 - 10^{-0.008 \frac{d_{GR(z,t)}}{d}} \right) \quad \text{Ec. 4.13}$$

**Notación de variables**

d = Diámetro (dm)

R =Reacción química, tasa de reacción química (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

Vi =Reactor, referente a alguna propiedad o dimensión del reactor

m = Masa sólida (g o mol)

SSV = Sólidos suspendidos volátiles (g/dm<sup>3</sup>)SST = Sólidos suspendidos totales (g/dm<sup>3</sup>)A<sub>dGR</sub> Constante que compensa efectos no conocidos, el subíndice indica a qué ecuación pertenece**Subíndices**

GR = Gránulo

G = Reproducción bacteriana

LI = Destrucción celular, lisis

SA = Sólidos activos o bacterias vivas

SIN = Sólidos inactivos o bacterias muertas o inactivas

**COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA LOS SÓLIDOS**

Basándose en el concepto de difusión de sólidos para el RALLFA, se tienen las siguientes suposiciones y expresiones.

**Suposiciones**

- 1.- La difusión de las especies sólidas es posible gracias al flujo de biogás que atraviesa la sección transversal del reactor, producido por los microorganismos
- 2.- El régimen de fluidificación producido por las burbujas de biogás es homogéneo y estable y, por ende, la producción de gas en una sección transversal del reactor es homogénea también y llega a ser suficiente para que la difusión provocada a los sólidos en el reactor se tenga que tomar en cuenta
- 3.- La velocidad de las burbujas de gas y su tamaño, se considera invariable para un tiempo "t" y las variaciones de estos valores en el tiempo son relativamente pequeños, sólo reflejados en el aumento de la velocidad superficial del gas (aumento del flujo del gas) y, por ende, del coeficiente de difusión
- 4.- La composición de las burbujas de gas producidas es la misma

**Notación de variables**

$D$  = Coeficiente de difusión ( $\text{dm}^2/\text{d}$ )

$q$  = Velocidad superficial de gas, flujo volumétrico de gas por unidad de área de sección transversal del reactor ( $\text{dm}/\text{d}$ )

$A$  = Constante que compensa efectos no conocidos, el subíndice indica a que ecuación pertenece

$$D_{(z,t)} = A_{D1} \left( q_{(z,t)} \left[ 1 - e^{\frac{-A_{D2}}{q_{(z,t)}}} \right] \right)^2 \quad \text{Ec. 4.14}$$

**Subíndices**

Los subíndices de la constante son para indicar a qué ecuación pertenece, los números son para indicar que hay varios de ellos en una sola ecuación.

**4.1.3 Balance de materia diferencial para especies en disolución líquida**

La parte líquida del reactor está formada por todas las especies provenientes del influente que, para este caso, es el agua proveniente de las colas del proceso de flotación de la mina, incluyendo la fuente de carbono para el crecimiento celular, más las especies que se generan por la acción de los microorganismos.

**Suposiciones**

1.- La difusión producida por el biogás afecta de manera similar a los solutos contenidos

2.- La velocidad de sedimentación para los solutos es cero

$$\frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{(z,t)} \cdot \frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial z} \right] - V_{AS} \left[ \frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial z} \right] + R_{PR(i,z,t)} - R_{CO(i,z,t)} - M_{G(i,z,t)} - M_{S(i,z,t)}$$

Ec. 4.15

**Condiciones a la frontera**

$$D_{(0,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} N_{(0,t)} = V_{F(0,t)} (N_{(0,t)} - N^0) \quad D_{(H,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} N_{(H,t)} = 0$$

**Notación de variables**

$N$  = Concentración de soluto ( $\text{g}$  o  $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

$D$  = Coeficiente de difusión ( $\text{dm}^2/\text{d}$ )

$V$  = Velocidad ( $\text{dm}/\text{d}$ )

$R$  = Reacción química, tasa de... ( $\text{g}$  o  $\text{mol}/\text{dm}^3\text{d}$ ), sus expresiones se verán en la sección correspondiente

$M$  = Transferencia de masa a otra fase ( $\text{g}$  o  $\text{mol}/\text{dm}^3\text{d}$ ), sus expresiones se verán en la sección correspondiente

**Subíndices**

AS = Ascendente

PR = Producto, producción de...

CO = Reactivo, consumo de...

**4.1.4 Ecuaciones constitutivas para las especies líquidas (disueltas en la mezcla del reactor)**

La velocidad ascendente  $V_{ASC}$  se obtiene igual que para los sólidos, el coeficiente de difusión  $D$  también, las expresiones para la producción y consumo de la especie se verán más adelante, del mismo modo, las expresiones para la transferencia de materia a la fase gaseosa también.

**4.1.5 Ecuaciones constitutivas para la cinética de los microorganismos**

En esta sección se describe cómo se considera la proliferación o “crecimiento”, muerte y destrucción celular de los microorganismos que se encargan de la transformación de las sustancias en el efluente, en el apéndice 2 se detallan las ecuaciones para cada grupo de bacterias considerado.

**REPRODUCCIÓN BACTERIANA**

El aumento de la población de bacterias tiene como base la asimilación enzimática del sustrato. Partiendo de ella, se desarrollaron las ecuaciones aquí mostradas y detalladas en el Capítulo 2 de esta investigación.

**Suposiciones**

- 1.- Las reacciones de reproducción o síntesis de biomasa son descritas por la cinética propuesta por Monod
- 2.- Se considera que las BSR no pueden tomar otro receptor de electrones al carecer de sulfatos como para adaptarse y prosperar en ausencia de sulfatos
- 3.- Para el caso de las bacterias sulfatorreductoras se considera una ecuación de Monod con sustrato dual para tomar en cuenta la escasez de sulfatos como limitante de la reproducción de estas bacterias (para el caso de otros grupos bacterianos que presenten características similares se hace lo mismo)
- 4.- Las bacterias, al basar su reproducción y aumento de masa en la asimilación enzimática de los sustratos, son susceptibles de sufrir inhibiciones propias de las enzimas, que son competitivas, acompetitivas y no competitivas
- 5.- El consumo de sustratos para mantener funcionando a las bacterias está incorporado al consumo para la reproducción bacteriana
- 6.- Para efectos de cálculo, se considera que las nuevas bacterias, en cuanto se generan, son capaces de unirse a la biomasa activa que puede generar nuevas bacterias adicionales, el tiempo real de adaptación y las condiciones particulares para que esto suceda están consideradas de manera global en las constantes cinéticas utilizadas
- 7.- Se considera que el transporte de masa y energía dentro de las bacterias y de sus células están consideradas en las constantes cinéticas utilizadas

8.- La reacción de reproducción bacteriana es de orden cero respecto al agua y al nitrógeno amoniacal

9.- La fuente de nitrógeno para la reproducción celular es  $\text{NH}_3$ .

$$R_{G(k,z,t)} = X_{A(z,t)} \mu_{(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.16}$$

$$\mu_{(k,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(i,k)} S_{i(z,t)}}{I_{\text{NC}(i,k,z,t)} (K_{\text{SU}(i,k)} \cdot I_{\text{CO}(i,k,z,t)} + S_i I_{\text{AC}(i,k,z,t)}^{-1})} \right) \cdot \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix} \cdot F_{\text{pH}(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.17}$$

### Notación de variables

R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

X = Concentración de microorganismos (g o mol/dm<sup>3</sup>)

$\mu$  = Tasa de crecimiento específico (por día o d<sup>-1</sup>)

I = Función que toma en cuenta la inhibición, adimensional

Km = Constante cinética, en este caso es la de saturación de Monod (g o mol/dm<sup>3</sup>)

S = Sustrato que es determinante en la cinética, conocido como sustrato limitante (puede ser cualquier especie disuelta) (g o mol/dm<sup>3</sup>)

F = Función reguladora o moduladora, que modula según...(ver subíndice), ver más adelante

(...) = en este caso, este paréntesis vacío representa la existencia de otro sustrato cuya limitación también influye en el desarrollo bacteriano, por ejemplo, las BSR tendrían, uno para la fuente de carbono y otro para los sulfatos, ya que la falta de ambos afectan a su reproducción (no son las únicas con una cinética de Monod de doble sustrato)

Dependiendo de la especie bacteriana puede o no haber algunas partes de la ecuación

### Subíndices

G = Reproducción bacteriana

A = Activos

Max = Valor máximo

SU = Sustrato, relacionado con un sustrato

NC = No competitiva (refiriéndose a la inhibición)

CO = Competitiva (refiriéndose a la inhibición)

AC = Acompetitiva (refiriéndose a la inhibición)

pH = Potencial de hidrógeno

### MUERTE O INACTIVACIÓN

1.- La muerte o inactivación de las bacterias se describe con una cinética de 1er orden

2.- Las bacterias muertas o inactivas siguen siendo parte del gránulo donde nacieron pero ya no contribuyen a las reacciones químicas ni se reproducen

$$R_{D(k,z,t)} = k_{D(k)} X_{A(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.18}$$

**Notación de variables**

R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

k = Constante cinética (d<sup>-1</sup>)

X = Concentración de microorganismos (g o mol/dm<sup>3</sup>)

**Subíndices**

D = Muerte o inactivación bacteriana

A = Activos

**DESTRUCCIÓN CELULAR**

1.- La destrucción de las bacterias muertas o inactivas sigue una cinética de 1er orden

2.- Las bacterias muertas o inactivas son la fuente de la proteína soluble

$$R_{LI(k,z,t)} = k_{LI(k)} X_{IN(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.19}$$

**Notación de variables**

R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

k = Constante cinética (d<sup>-1</sup>)

X = Concentración de microorganismos (g o mol/dm<sup>3</sup>)

**Subíndices**

LI = Lisis o destrucción celular

IN = Inactivos

**INHIBICIÓN BACTERIANA**

1.- La inhibición por el pH, se considera reguladora o moduladora de la actividad microbiana y reproducción bacteriana

2.- La inhibición por el pH sigue una distribución normal de la actividad del microorganismo a lo largo de un intervalo de pH, habiendo un punto de pH óptimo

3.- La inhibición del sustrato "i" sobre el grupo bacteriano "k" seguirá la forma de la ecuación correspondiente, acoplándose en su lugar en la ecuación de reproducción bacteriana general descrita anteriormente

4.- Otros efectos del pH en el metabolismo bacteriano no son considerados o están incluidos en la inhibición del desarrollo

5.- Se considera que el transporte de masa y energía dentro de las bacterias y de sus células están consideradas dentro de la función reguladora de pH y en las

expresiones de inhibición. Cualquier otro efecto o mecanismo particular que ocurra al respecto no se considera significativo

$$F_{\text{pH}(k,z,t)} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(\text{pH}_{\text{LL}(k)} - \text{pH}_{\text{UL}(k)})}}{1 + 10^{\text{pH}_{(z,t)} - \text{pH}_{\text{UL}(k)}} + 10^{\text{pH}_{\text{LL}(k)} - \text{pH}_{(z,t)}}} \quad \text{Ec. 4.20}$$

$$I_{\text{CO}(i,k,z,t)} = I_{\text{NC}(i,k,z,t)} = I_{\text{AC}(i,k,z,t)} = 1 + \frac{[N_{\text{I}(z,t)}]}{K_{\text{I}(i,k)}} \quad \text{Ec 4.21}$$

### Notación de variables

F = Función reguladora o moduladora, que modula según...

pH = Potencial hidrógeno, adimensional

N = Concentración de soluto, en este caso, la concentración de aquél que inhibe (g o mol/dm<sup>3</sup>)

I = Función que toma en cuenta la inhibición, adimensional

K = Constante cinética, en este caso, de equilibrio de inhibición. (g o mol del inhibidor /dm<sup>3</sup>)

### Subíndices

pH = Potencial hidrógeno

UL = Límite superior, para este caso es el pH alto (básico) al cual ha disminuido al 50% la actividad microbiana "k" modulada

LL = Límite inferior, para este caso es el pH bajo (ácido) en donde ha disminuido al 50% la actividad microbiana "k" modulada

I = Sustancia soluble, inhibidor (g o mol/dm<sup>3</sup>), que puede ser cualquier sustancia "i"

Dependiendo del caso particular, se tienen expresiones distintas, las mostradas en esta sección son genéricas.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

El cambio en la temperatura tiene un efecto profundo en todos los fenómenos que ocurren dentro del reactor, en este caso el más notorio es el que tiene sobre los microorganismos.

### Suposiciones

1.- El efecto de la temperatura es solo sobre la reproducción bacteriana, la muerte y las reacciones químicas

2.- El efecto que tiene sobre los aspectos anteriores es en igual proporción

3.- El cambio en las propiedades fisicoquímicas del agua se incluye en el cambio de las constantes cinéticas de los microorganismos

4.- El cambio que se sufre en la transferencia de materia en general, no es significativo

$$R_{B(T,k,z,t)} = R_{B(T_0,k,z,t)} A_{RB(k)}^{T-20} \text{ Ec. 4.22}$$

### Notación de variables

R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

A = constante, su subíndice indica a que ecuación pertenece

T = Temperatura de trabajo (°C)

### Subíndices

B = Indica que puede ser cualquier reacción asociada a las bacterias, como G, D, LI

To = Temperatura de referencia (°C)

### 4.1.6 Reacciones químicas

En esta sección es donde se denota la transformación química llevada a cabo en el reactor. El éxito del modelo en buena medida es el conocimiento de cómo es que los sustratos que contiene el influente a tratar son transformados en productos por los microorganismos.

### Suposiciones

- 1.- Las nuevas bacterias son activas bioquímicamente (generan reacción química) inmediatamente
- 2.- Las bacterias que mueren o se inactivan, dejan de participar en las reacciones químicas inmediatamente
- 3.- Toda reacción química está asociada al menos a un grupo bacteriano determinado, no existen otras reacciones químicas adicionales excepto las de equilibrio químico de precipitación y disociación
- 4.- La fórmula genérica para expresar la relación empírica de elementos presentes en la biomasa es C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, misma que puede ser utilizada para “transformar” gramos a moles de “bacterias”, esta fórmula aplica para todos los grupos bacterianos<sup>92</sup>
- 5.- La fórmula general para representar a los compuestos carbonosos metabolizables de la mezcla es C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, misma que puede ser utilizada para “transformar” gramos a moles de “glucosa”

Las reacciones químicas se pueden observar en el Apéndice 1.

### 4.1.7 Ecuaciones de balance de materia para gases

La producción de biogás está ligada íntimamente con los fenómenos antes descritos y con los equilibrios fisicoquímicos (que se verán más adelante), el biogás, al ascender cumple con otra función importante en el reactor, que es de



proveer de energía para la difusión de especies, sobre todo las sólidas, aspecto que se revisó ya.

### Suposiciones

- 1.- Se trabaja a la presión atmosférica
- 2.- El volumen molar puede obtenerse con la ecuación del gas ideal a la presión atmosférica y temperatura de trabajo

$$Q_{\text{Tot}(z, t)} = \sum Q_{(i, z, t)} \quad \text{Ec 4.23}$$

$$Q_{(i, z, t)} = V_{\text{Mol}(i)} \int_0^z M_{(i, z, t)} \cdot V_{iS} \cdot dz \quad \text{Ec 4.24}$$

$$\frac{dp_{(i, z, t)}}{dt} = \frac{p_{\text{ATM}} Q_{(i, z, t)} - p_{(i, z, t)} Q_{\text{Tot}(z, t)}}{\varepsilon'_{G(z, t)} V_{iV_0}} \quad \text{Ec 4.25}$$

### Notación de variables

Q = Flujo volumétrico de gas (dm<sup>3</sup>/d)

V<sub>i</sub> = Reactor, referente a alguna propiedad o dimensión del reactor

V = Volumen (dm<sup>3</sup>)

M = Transferencia de masa a otra fase (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

p = Presión (Pa o atm)

ε = Retención de espacio, espacio ocupado por

### Subíndices

Tot = Total, todo

Mol = Molar

S = Sección transversal (dm<sup>2</sup>)

V<sub>o</sub> = Volumen (dm<sup>3</sup>)

ATM = Atmósfera, atmosférico(a)

G = Gas

### Superíndices

' = Indica que la variable está normalizada (valores entre 0 y 1, adimensional)

#### 4.1.8 Ecuaciones constitutivas para los gases

En esta sección se aclara cómo calcular las variables que intervienen en el balance de materia para gases. También se aclara cómo calcular “q” que influye determinantemente en la dinámica de sólidos y líquidos, descrita en secciones anteriores.

**TASA DE TRANSFERENCIA DE MASA A LA FASE GASEOSA DESDE EL LÍQUIDO****Suposiciones**

- 1.- La transferencia de materia del líquido al gas sigue el modelo de doble capa, basado en la ley de Fick modificada, desarrollada por Lewis y Whitman en 1,926<sup>76</sup>
- 2.- La etapa dominante de transferencia de materia es la interfase líquido-gas y, por lo tanto, es la que se toma en cuenta para calcular dicha tasa
- 3.- El gránulo se puede entender como una pastilla esférica de catalizador con sitios activos, una porosidad dada, una tortuosidad dada, etc.
- 4.- La ley de Henry permite calcular la concentración en el equilibrio de la especie "i" en equilibrio con dicha especie pero en la fase gaseosa
- 5.- El coeficiente de transferencia de masa incluye a el área interfacial "a" (que no puede calcularse por separado en este caso)
- 6.- La densidad del gas se puede obtener con la ecuación del gas ideal.
- 7.- El coeficiente de transferencia de masa tiene relación con la ligera turbulencia provocada por el gas que pasa por una sección transversal del reactor, con la densidad del gas y con la viscosidad efectiva de la solución
- 8.- La composición de cada burbuja es homogénea y ésta puede cambiar con el tiempo y la posición vertical.

$$M_{(i,z,t)} = k_L a_{(z,t)} \left( N_{(i,z,t)}^* - \frac{p_{(i,z,t)}}{He_{(i)}} \right) \quad \text{Ec. 4.26}$$

$$k_L a_{(z,t)} = A_{KLA} q^{A_{KLA} q} \eta_{ME(z,t)}^{-A_{KLA} \eta} \rho_G^{A_{KLA} \rho_L} \quad \text{Ec. 4.27}$$

**Notación de variables**

M = Transferencia de masa a otra fase (g o mol/Ldía)

$k_L a$  = Coeficiente de transferencia de materia entre el líquido y el gas ( $d^{-1}$ )

N = Concentración de soluto (g o mol/L)

p = Presión (Pa)

He = Constante de Henry ( $Pa \cdot dm^3 / (g \text{ o mol})$ ).

q = Velocidad superficial de gas, flujo volumétrico de gas por unidad de área de sección transversal del reactor ( $dm^3(gas) / dm^2(sec) \text{ día} = dm/día$ )

$\eta$  = Viscosidad ( $g/dm \cdot d$ )

$\rho$  = Densidad ( $g/dm^3$ )

A = Constantes, en el caso de  $A_{KLA}$  tiene unidades de ( $d^{-1}$ ), el subíndice indica a qué ecuación pertenecen y a qué parte

**Subíndices**

ME = Mezcla en el reactor

G = Gas, gaseoso

**Superíndices**

\* = Forma no disociada de la especie

**VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL GAS****Suposiciones**

1.- Los supuestos del 2 al 4 de la ecuación del coeficiente de difusión para sólidos aplican también en esta sección.

$$q_{(z,t)} = \sum_i V_{\text{mol}(i)} \int_0^z M_{(i,z,t)} \cdot dz \quad \text{Ec. 4.28}$$

**Notación de variables**

q = Velocidad superficial de gas, flujo volumétrico de gas por unidad de área de sección transversal del reactor (dm/d)

M = Transferencia de masa a otra fase (g o mol/Ld)

V = Volumen (dm<sup>3</sup>)

**Subíndices**

Mol = Molar, referente a...

**RETENCIÓN DE GAS EN EL REACTOR**

La última característica importante necesaria para el balance de masa de gases, la retención de gas en un reactor de este tipo es generalmente muy pequeña.

**Suposiciones**

1.- La retención de gas en el reactor es proporcional a "q"

$$\varepsilon'_{G(z,t)} = A_{\varepsilon g} \left[ 2.25 + \frac{0.379}{q_{(z,t)}} \left( \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{72} \right)^{0.31} \cdot (\eta_{\text{ME}(z,t)})^{0.016} \right]^{-1} \quad \text{Ec. 4.29}$$

**Notación de variables**

$\varepsilon$  = Retención de, espacio ocupado por

q = Velocidad superficial de gas, flujo volumétrico de gas por unidad de área de sección transversal del reactor (dm/d)

$\rho$  = Densidad. (g/dm<sup>3</sup>)

$\eta$  = Viscosidad (g/dm\*d)

A = Constante

**Subíndices**

G = Gas, fase gaseosa

H<sub>2</sub>O = Agua

ME = Mezcla

### Superíndices

' =Indica que la variable está normalizada (valores entre 0 y 1, adimensional)

#### 4.1.9 Equilibrios fisicoquímicos

Muchas de las especies químicas producidas, alimentadas o transformadas por los microorganismos en el reactor, se disocian o se forman según el valor del pH de la mezcla. De estos equilibrios dependen también muchos de los fenómenos que ocurren.

En el Apéndice 4 se ven los equilibrios más importantes considerados en función del pH y de las actividades de los iones participantes, en el Apéndice 5 se observan las gráficas de disociación de las diversas especies, para dar una idea de cómo es que son influidas por el pH y a su vez, como es que éstas lo influyen.

Las gráficas no incluyen el efecto de la fuerza iónica que, a su vez, también es influida por la concentración de las diferentes especies ya que cada equilibrio puede desplazarse de maneras diferentes según cada caso, ya estando todas las especies disueltas.

La forma de calcular las concentraciones de las diferentes especies en equilibrio y la cantidad de éstas es la misma que se mostró en la sección 2.21.

#### 4.1.10 Esquema general de cálculos

Con el objeto de hacer funcionar todas las ecuaciones antes descritas, se muestra en la Figura 4.1 la forma general en la cual se ha planteado la realización de los cálculos, con ayuda de un programa de cómputo, partiendo de:

1. Condiciones iniciales que deben ser obtenidas del laboratorio y/o de la literatura
2. La información cinética y fisicoquímica, que se ha incluido en esta investigación para el esquema de reacciones escogido (que bien se puede substituir por uno mejor cuando lo haya o se necesite hacerlo, según el caso).

En la Figura 4.1 los números representan conexiones de información, en la siguiente lista el lector puede ayudarse para comprender mejor la figura

- 1: Bacterias muertas que van a una reacción química de descomposición
- 2: Bacterias activas que van a formar parte de los gránulos
- 3: Velocidad ascendente, provocada por el flujo de entrada que influye en la convección dentro del reactor
- 4: Bacterias que son destruidas y, por ende, dejan de ser parte de los gránulos de lodo, reduciéndolo, para formar CO<sub>2</sub>, proteína soluble e hidrógeno
- 5: Bacterias que son generadas y por ende, comienzan a ser parte de los gránulos de lodo, incrementando su tamaño

- 6: Cantidad de sustrato inicial que también influye en la determinación de la cantidad de éste que habrá en un instante posterior
- 7: Valores de pH dados por el sustrato, que influyen en la inhibición de la actividad bacteriana, según cada tipo de bacteria
- 8: Material en suspensión que se forma por precipitación y que va al sustrato “i”
- 9: Compuestos químicos que pueden disociarse y que tienen una especie en equilibrio con la fase gaseosa
- 10: Coeficiente de difusión de las especies sólidas y líquidas, que se calcula en función del flux de gas total producido y que influye en la convección para sólidos y líquidos en el interior del reactor
- 11: Viscosidad de la fase líquida (sólidos en suspensión y disueltos y líquido), que influye en la porosidad del lecho (números de Reynolds y Arquímedes) y en la generación de burbujas
- 12: Burbujas de gas que influyen en el movimiento de partículas
- 13: Información para calcular los números de Reynolds y de Arquímedes y la porosidad
- 14: Información de la densidad de los sólidos para calcular los números de Reynolds y de Arquímedes y la porosidad

## 4.2 RESULTADOS DE LA VERSIÓN BETA

Con el fin de empezar a analizar las capacidades y limitaciones de las expresiones descritas ya, se hizo una versión “BETA” en Excel para mostrar algunos de los primeros cálculos con todas las expresiones trabajando juntas. A continuación se muestra la manera en la que se utilizaron los métodos numéricos para hacer los diferentes cálculos y, después, los resultados de la corrida de prueba realizada.

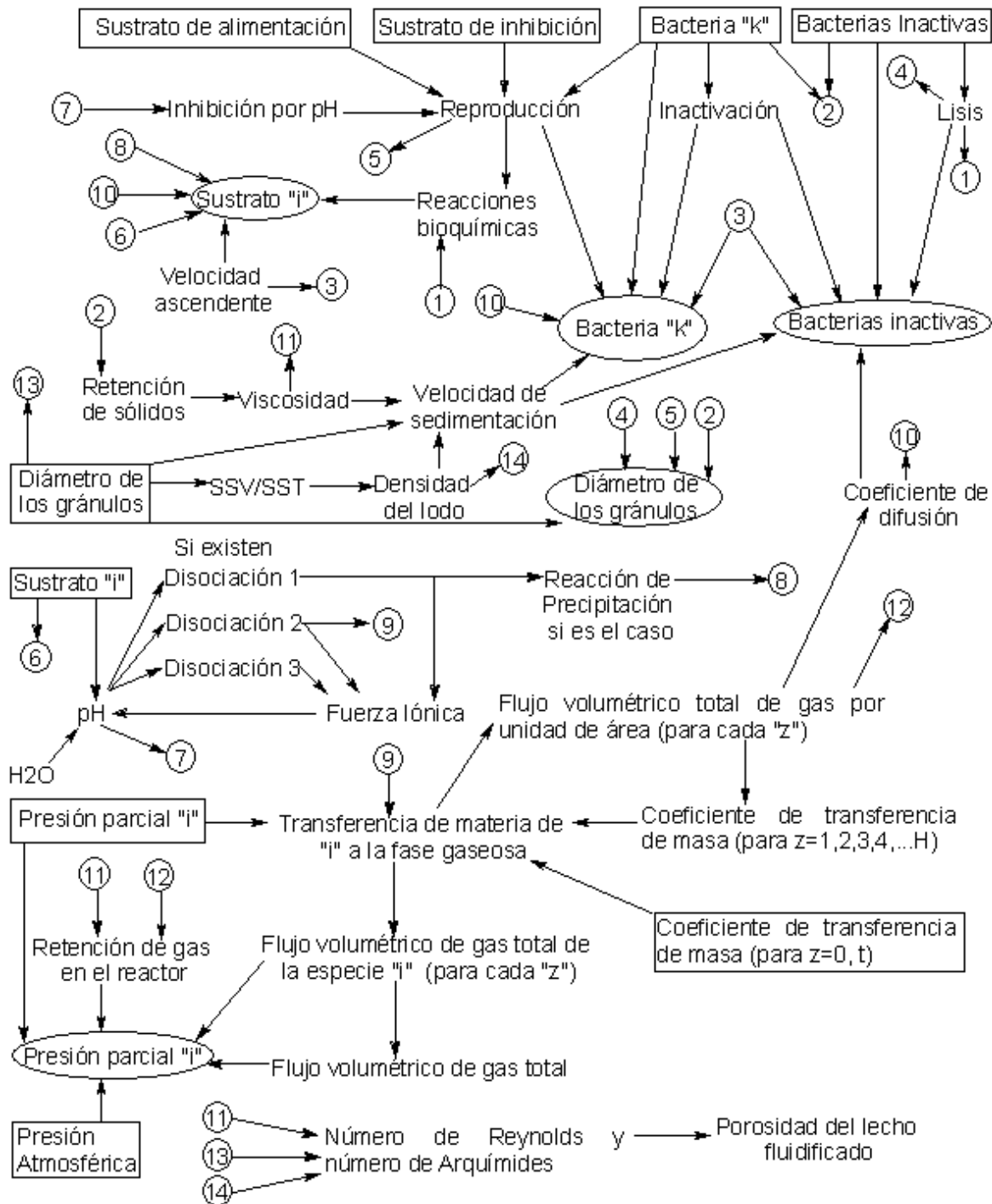
### 4.2.1 Métodos numéricos utilizados para resolver los balances de materia de bacterias

La resolución de los balances de materia son una de las principales partes del modelo. Al resolverlos, se obtienen los diferentes perfiles de bacterias, de solutos y de gases a diferentes tiempos. Estos perfiles influyen en el resto de las ecuaciones constitutivas que, a su vez, influyen en los balances.

Para resolver estos balances, se empleó el método numérico de líneas, descrito brevemente en la sección 2.24.4.

A continuación se muestran el procedimiento de aplicación del método de líneas y las ecuaciones planteadas.

Para empezar, se toma cada una de las ecuaciones de balance, como la ecuación 4.1 para bacterias activas:



**Figura 4.1.** Esquema de cálculo para “hacer trabajar” las ecuaciones del modelo, los datos en cuadros representan condiciones iniciales que el usuario debe definir o valores calculados a un tiempo “t”, los datos en óvalos representan aquellos calculados a un tiempo “t<sub>n+1</sub>”, los números en círculos son conectores que, al igual que las flechas, denotan el flujo de información, mostrando qué variables se necesitan para calcular cada una y a qué variables le es útil cada una

$$\frac{\partial X_{A(k,z,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{(z,t)} \cdot \frac{\partial X_{A(k,z,t)}}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[ V_{F(z,t)} \cdot X_{A(k,z,t)} \right] + R_{G(k,z,t)} - R_{D(k,z,t)} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Ahora, las derivadas espaciales (respecto a "z") se hacen finitas y se substituyen en la ecuación anterior. Previamente se aplican las derivadas a los contenidos de los corchetes, dando como resultado las expresiones siguientes:

$$\frac{dX_{A(k,z,t)}}{dt} = A' + B' - C' - D' + R_{G(k,z,t)} - R_{D(k,z,t)} \quad \text{Ec 4.30a}$$

$$A' = D_{(z,t)} \left( \frac{X_{A(k,z+1,t)} - 2X_{A(k,z,t)} + X_{A(k,z-1,t)}}{\Delta z^2} \right) \quad \text{Ec 4.30b}$$

$$B' = \left( \frac{D_{(k,z+1,t)} - D_{(k,z-1,t)}}{2\Delta z} \right) \left( \frac{X_{A(k,z+1,t)} - X_{A(k,z-1,t)}}{2\Delta z} \right) \quad \text{Ec 4.30c}$$

$$C' = V_{F(z,t)} \left( \frac{X_{A(k,z+1,t)} - X_{A(k,z-1,t)}}{2\Delta z} \right) \quad \text{Ec 4.30d}$$

$$D' = X_{A(z,k,t)} \left( \frac{V_{F(k,z+1,t)} - V_{F(k,z-1,t)}}{2\Delta z} \right) \quad \text{Ec 4.30e}$$

La notación es la misma que en la sección 4.1 y los términos A', B', C' y D' solamente sirven para poder expresar la ecuación completa en el espacio disponible.

Para este caso, se tomaron derivadas finitas centrales, tal como se vió en la sección 2.24.2.

Para completar al sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, se toman en cuenta las condiciones a la frontera:

$$D_{(0,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} X_{(0,t)} = V_{F(0,t)} (X_{(0,t)}) \quad D_{(H,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} X_{(H,t)} = 0$$

Mismas que se substituyen en la ecuación general para obtener las siguientes expresiones:



$$\frac{\partial X_{A(k,0,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [V_{F(0,t)} \cdot X_{A(k,0,t)}] - \frac{\partial}{\partial z} [V_{F(0,t)} \cdot X_{A(k,0,t)}] + R_{G(k,0,t)} - R_{D(k,0,t)} \quad \text{Ec. 4.31}$$

$$\frac{\partial X_{A(k,0,t)}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} [V_{F(0,t)} \cdot X_{A(k,0,t)}] + R_{G(k,0,t)} - R_{D(k,0,t)} \quad \text{Ec. 4.32}$$

Ahora, las derivadas se transforman en diferencias finitas, tal como se hizo con la ecuación general (que sirve para todas las alturas intermedias) para obtener las expresiones que faltan para describir el sistema a resolver.

$$\frac{\partial X_{A(k,0,t)}}{\partial t} = +R_{G(k,0,t)} - R_{D(k,0,t)} \quad \text{Ec. 4.33}$$

$$\frac{\partial X_{A(k,H,t)}}{\partial t} = -V_{F(H,t)} \left( \frac{X_{A(k,H,t)} - X_{A(k,H-1,t)}}{\Delta z} \right) - X_{A(z,H,t)} \left( \frac{V_{F(k,H,t)} - V_{F(k,H-1,t)}}{\Delta z} \right) + R_{G(k,H,t)} - R_{D(k,H,t)} \quad \text{Ec. 4.34}$$

Las expresiones obtenidas anteriormente se aplican para cada grupo bacteriano, incluyendo a las bacterias inactivas, en ellas, adicionalmente se sustituyen las tasas de reproducción y muerte por las de muerte (suma de todas las bacterias) y de lisis o destrucción celular.

Estos sistemas, en donde cada ecuación diferencial ordinaria, se entrelaza con las dos que tiene al lado, se resuelven con el método de Runge-Kutta de 4to orden para sistemas, mismo que se describió en la sección 2.24.4.

#### 4.2.2 Métodos numéricos utilizados para resolver los balances de materia de los solutos

Como ya se mencionó, la resolución de los balances de materia son de suma importancia, para el caso de los solutos, se procede de la misma manera que para las bacterias, siendo el único cambio importante la velocidad final, como se supone que estas sustancias simplemente no precipitan como las bacterias, la velocidad final es en realidad, la velocidad ascendente, proporcionada por el flujo de entrada.

Partiendo de la ecuación 4.15 mostrada aquí (nuevamente):

$$\frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{(z,t)} \cdot \frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial z} \right] - V_{AS} \left[ \frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial z} \right] + R_{PR(i,z,t)} - R_{CO(i,z,t)} - M_{G(i,z,t)} - M_{S(i,z,t)}$$

Y aplicando el mismo método numérico (el de líneas), descrito en la sección 2.24.4 se obtiene la ecuación general para formar los sistemas de ecuaciones.

$$\frac{dN_{(i,z,t)}}{dt} = A'' + B'' + C'' + R_{PR(i,z,t)} - R_{CO(i,z,t)} - M_{G(i,z,t)} - M_{S(i,z,t)} \quad \text{Ec. 4.35a}$$

$$A'' = D_{(z,t)} \left( \frac{N_{(i,z+1,t)} - 2N_{(i,z,t)} + N_{(i,z-1,t)}}{\Delta Z^2} \right) \quad \text{Ec. 4.35b}$$

$$B'' = \left( \frac{D_{(i,z+1,t)} - D_{(i,z-1,t)}}{2\Delta Z} \right) \left( \frac{N_{(i,z+1,t)} - N_{(i,z-1,t)}}{2\Delta Z} \right) \quad \text{Ec. 4.35c}$$

$$C'' = V_{AS} \left( \frac{N_{(i,z+1,t)} - N_{(i,z-1,t)}}{2\Delta z} \right) \quad \text{Ec. 4.35d}$$

Aplicando las condiciones de frontera siguientes:

$$D_{(0,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial Z} N_{(0,t)} = V_{AS} (N_{(0,t)} - N^0) \quad D_{(H,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial Z} N_{(H,t)} = 0$$

Se generan las siguientes ecuaciones para completar la descripción del sistema.

$$\frac{dN_{(i,0,t)}}{dt} = V_{AS} (N_{(i,0,t)} - N^0) + C'' + R_{PR(i,0,t)} - R_{CO(i,0,t)} - M_{G(i,0,t)} - M_{S(i,0,t)} \quad \text{Ec. 4.36}$$

$$\frac{dN_{(i,0,t)}}{dt} = C'' + R_{PR(i,0,t)} - R_{CO(i,0,t)} - M_{G(i,0,t)} - M_{S(i,0,t)} \quad \text{Ec. 4.37}$$

#### 4.2.3 Métodos numéricos para el cálculo del pH

El valor del pH está muy relacionado con todo lo que ocurre en el reactor, éste afecta a la reproducción bacteriana que, a su vez, influye en las reacciones bioquímicas y éstas determinan la aparición y desaparición de sustancias disueltas que influyen en el pH.

Para el caso de los gases, la cantidad de cada gas disuelto, en equilibrio con otras formas disociadas (también en el líquido) es muy importante ya que de esta cantidad se parte para obtener la transferencia de masa a la fase gaseosa. A su vez, la cantidad de gas retenido en el reactor (en burbujas), influye en la difusión de especies sólidas y líquidas y en el coeficiente de transferencia de materia del líquido al gas.

Como se puede ver, es indispensable que el cálculo del perfil de pH del reactor sea el adecuado, ya que la influencia de este parámetro es determinante en todos los demás aspectos y, a su vez, todos ellos lo influyen, en mayor o menor grado.

Lo anterior hace fácil comprender por qué el cálculo de los valores del pH para cada altura y a cada instante de tiempo, es el que más tiempo de cálculo requiere. Para poderlo obtener se recurre a la ecuación de electroneutralidad, a las

ecuaciones de las constantes de equilibrio de acidez o basicidad y a los balances de materia para cada especie (en el Apéndice 4 están las ecuaciones obtenidas a partir de las aludidas).

El método numérico utilizado para realizar la estimación del pH es uno muy sencillo y eficaz, el de la secante, que se basa en los mismos principios que el de Newton-Raphson pero evaluando la derivada de la función de manera numérica. Ambos están descritos en la sección 2.24.5.

#### 4.2.4 Corrida de prueba

Se realizaron varias corridas con el objeto de encontrar y solucionar problemas de cálculo. Finalmente, después de varias pruebas, se llegó a una versión capaz de dar los primeros resultados, mismos que muestran la tendencia del comportamiento de las diversas variables incluidas y que servirán para empezar a ajustar los diversos parámetros existentes.

A continuación se muestra en la Tabla 4.1 los valores de los parámetros utilizados para hacer los cálculos. Estos valores se fijaron arbitrariamente, algunas veces, tomando en cuenta los reportados por los autores de las ecuaciones, en otras durante ajustes de cálculo realizados al hacer corridas de prueba.

Estos coeficientes pueden ser modificados al confrontar los resultados del modelo con los de un experimento ya que para ello fueron implementados.

**Tabla 4.1.** Valores de los parámetros de las ecuaciones

	Valor	Parámetro de...		Valor	Parámetro de...
$A_{Vse}$	1	Velocidad de sedimentación	$A_{KLA}$	1	Coeficiente de transferencia de masa líquido-gas
$A_{\eta ME}$	1	Viscosidad de la mezcla	$A_{KLA\eta}$	-0.01	Coeficiente de transferencia de masa líquido-gas
$A_{dGR}$	0.996	Diámetro de los gránulos de lodo	$A_{KLAq}$	0.73	Coeficiente de transferencia de masa líquido-gas
$A_{D1}$	0.833	Coeficiente de difusión	$A_{KLApL}$	0.45	Coeficiente de transferencia de masa líquido-gas
$A_{D2}$	-132	Coeficiente de difusión (exponencial)	$A_{\varepsilon g}$	1	Retención de gas en el reactor

Los parámetros  $A_{D1}$  y  $A_{D2}$  fueron tomados de los autores<sup>49</sup> pero transformados a las unidades utilizadas en los cálculos,  $A_{KLA\eta}$ ,  $A_{KLAq}$  y  $A_{dGR}$  se ajustaron durante las corridas de prueba,. El resto no tuvo cambios.

Otro factor importante es el reactor que se consideró para las corridas de prueba, de manera arbitraria también, se tomó un reactor descrito en la Tabla 4.2, que es parecido a los encontrados en el laboratorio experimentales.

**Tabla 4.2.** Dimensiones del reactor

Altura total:	10 dm	Volumen total	31.420 dm <sup>3</sup>
Radio:	1 dm	Área transversal	3.1416 dm <sup>2</sup>
Relación altura/diámetro	5	Temperatura	25°C

Por último, la Tabla 4.3 muestra otras consideraciones adicionales a las ya descritas y que también es importante conocer.

**Tabla 4.3.** Información adicional para el arranque

Cambio en la altura	0.1 dm	Tiempo de residencia hidráulico	1 día
Cambio en el tiempo	2.5 s	Presión atmosférica	0.774 atm
Flujo de entrada	31.42dm <sup>3</sup> /día	Tasa de carga del sustrato orgánico, C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	0.0313 mol/dm <sup>3</sup> día
Velocidad ascendente	10 dm/día	Tasa de carga de la fuente de nitrógeno, NH <sub>3</sub>	0.0035 mol/dm <sup>3</sup> día
Tiempo de residencia hidráulico	1 día	Tasa de carga de sulfatos SO <sub>4</sub>	0.0625 mol/dm <sup>3</sup> día
pH de la alimentación	6.536	Diámetro de gránulo de bacterias	0.005 dm
Densidad inicial del lodo	1,020.64g/dm <sup>3</sup>	Masa total inicial de bacterias presentes en el reactor	68.186 mol (8.757 dm <sup>3</sup> )

Después de tener toda la información de entrada, se muestran los resultados en forma gráfica, se tomaron datos de 3 instantes en el tiempo, 0 días, 5 días y 7 días, de operación del reactor del reactor, a 30°C y con una alimentación constante (flujo y composición).

Los perfiles iniciales son arbitrarios también y están en el instante “0”, para poderlos comparar con los obtenidos a los tiempos de operación mencionados, el tiempo “máquina” utilizado solamente para esta corrida fue de 5 días, 20 horas, 2 minutos y 24 segundos, debido a la gran cantidad de cálculos que se tienen que hacer y a que la herramienta utilizada (Excel) no es la más adecuada para estos programas. Todos los cálculos fueron realizados tomando como base un litro de influente alimentado al reactor.

#### 4.2.4.1 pH

El perfil de pH dentro del reactor es determinante para toda su actividad: influye a las bacterias, inhibiendo su reproducción y a su actividad metabólica, misma que determina el consumo de sustratos y la producción de productos.

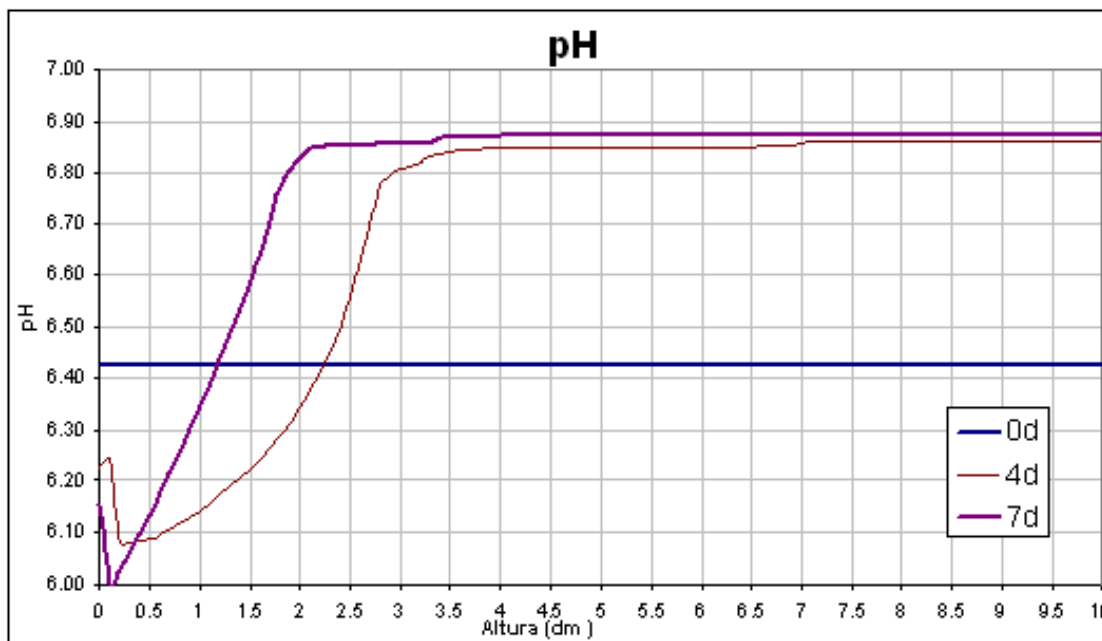
El pH también determina la disociación de las especies presentes en el reactor. Esto a su vez influye en el efecto inhibitor de ciertos sustratos sobre ciertos grupos bacterianos (como el ácido acético sobre las bacterias metanogénicas

acetotróficas) ya en varios casos la sustancia inhibitoria está en equilibrio con otras que no lo son.

Al determinar las cantidades de las sustancias que tienen 2 o más equilibrios de disociación y cuando una de éstas, generalmente la no iónica, también está en equilibrio con la fase gaseosa, también influye en la transferencia de masa hacia esta fase. Éste es el caso del sulfuro de hidrógeno que, además, tiene que ver con la formación de sulfuros metálicos, que son sumamente importantes para esta investigación. Nuevamente, el pH tiene influencia en este aspecto.

El gas producido (hidrógeno, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno) influye, a su vez, en la transferencia de masa y en la difusión de sólidos y solutos, ya que al formar burbujas y éstas al subir proveen de agitación a la mezcla en el reactor.

En la Figura 4.2 se observan los perfiles obtenidos a los tiempos marcados, en ellos se ve una etapa “ácida”, causada por la actividad bacteriana, que, como se ve en el perfil de bacterias en la Figura 4.3, cae dentro de la zona con mayor cantidad de ellas, después, el pH empieza a subir debido a las diferencias de concentración de todas las sustancias presentes, movidas por el flujo ascendente y por la difusión (ayudada por el biogás producido).



**Figura 4.2.** Perfil de valores de pH dentro del RALLFA. La zona ácida está dentro de la parte del reactor que tiene mayor cantidad de bacterias

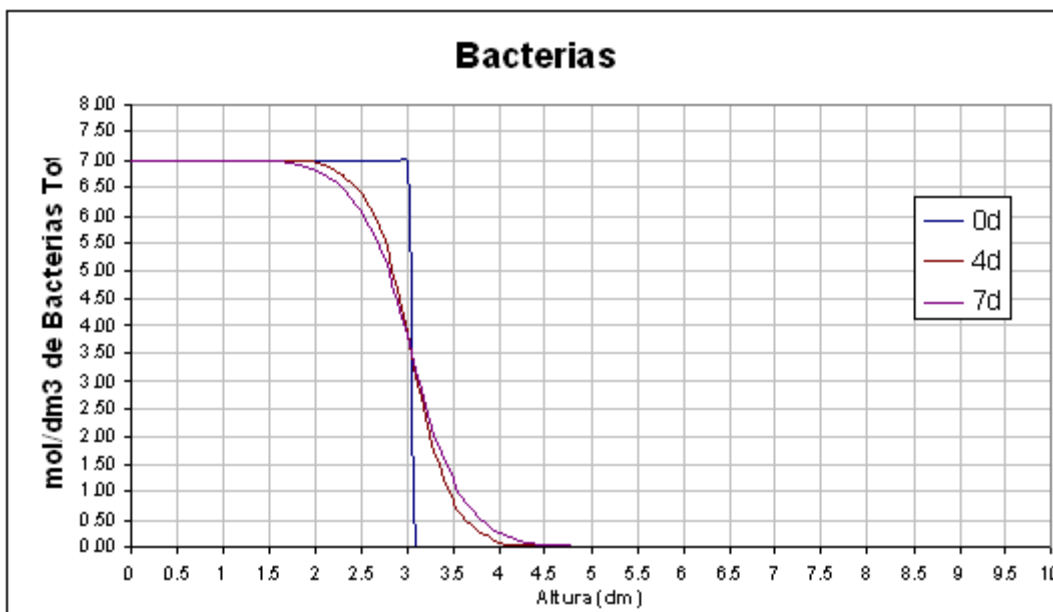
#### 4.2.4.2 Bacterias

Son a la vez, un reactivo, el catalizador del reactor y un producto. Sus gránulos están compuestos por muchas clases de ellas (en este caso por 13). Forman una cadena de consumo donde los productos metabólicos o desechos de una le sirven de nutrimento a las otras.

Al formar gránulos se sedimentan, permitiendo tiempos de residencia más cortos al impedir ser desalojadas debido al arrastre y por aumentar su eficiencia de transformación bioquímica de los sustratos de interés.

En la Figura 4.3 y 4.4 se observa el cambio del perfil de bacterias, debido principalmente al aumento de la producción de biogás por ellas mismas. La formación de este tipo de perfiles (como el observado en los días 4 y 7) hace más eficiente al reactor ya que reparte mejor a las bacterias, afectando el consumo y producción de todas las sustancias presentes en él y, a su vez, al perfil de pH.

Dependiendo de factores como la alimentación, el pH y el tiempo de residencia, la proporción de bacterias puede modificarse con el tiempo. Estos factores pueden manipularse para originar un consorcio bacteriano eficiente y resistente, acorde con las necesidades que se tengan.



**Figura 4.3.** Perfil de concentración de bacterias dentro del RALLFA, se observa la fluidificación del lecho de bacterias

En la corrida que aquí se muestra, se observó un cambio muy pequeño de estas proporciones. Para observar uno mayor se requiere de más tiempo de cálculo y de tiempo de retención celular. Una utilidad de este tipo de herramientas es la de poder ver la influencia de cada variable en las otras y estudiar la “forma” de conseguir lo que se quiere, en este caso, un consorcio bacteriano donde

predominen las bacterias más útiles. En la Figura 4.5 se ve la proporción de bacterias utilizadas, una vez más fijadas arbitrariamente.

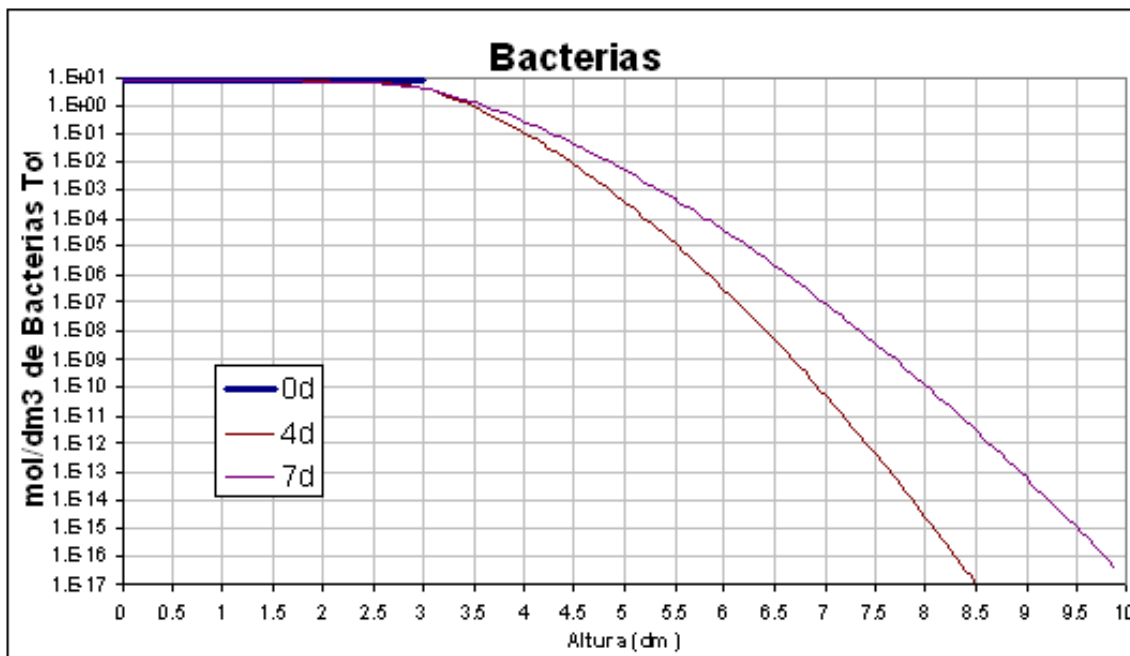


Figura 4.4 Perfil de concentración de bacterias en escala logarítmica. Aquí se puede apreciar concentraciones muy bajas de bacterias presentes a alturas mayores

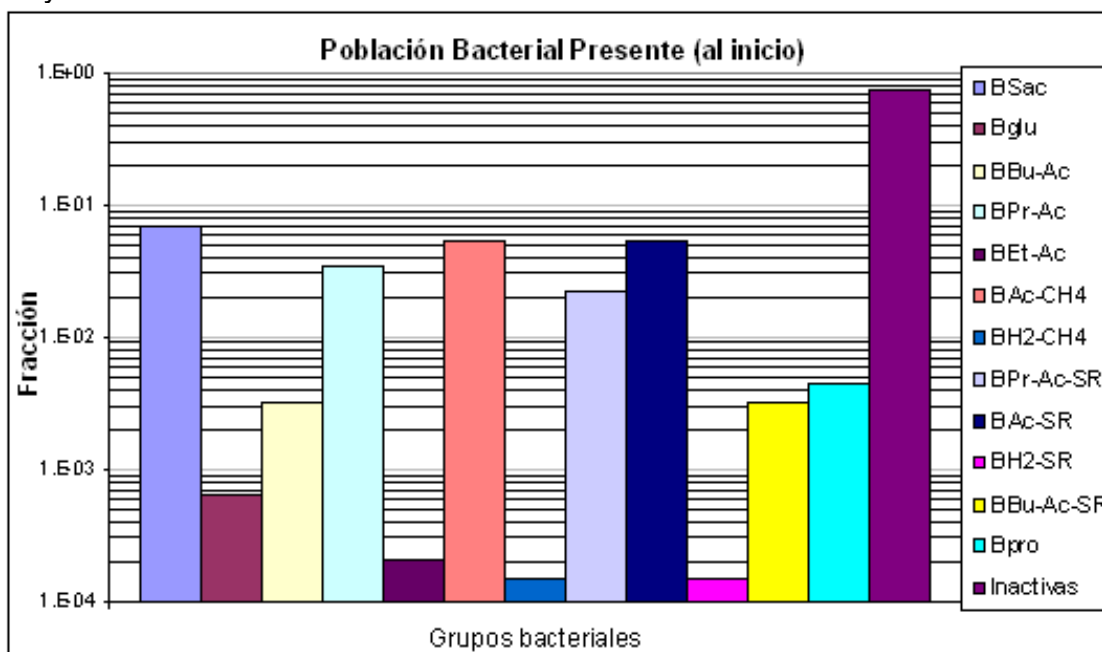


Figura 4.5. Proporción de los diferentes grupos bacteriales utilizados en la corrida de prueba, los cambios en estas proporciones vistos en el día 4 y 7 no son apreciables en esta gráfica



#### 4.2.1.3 Velocidad final, viscosidad, densidad y diámetro de los gránulos de lodo

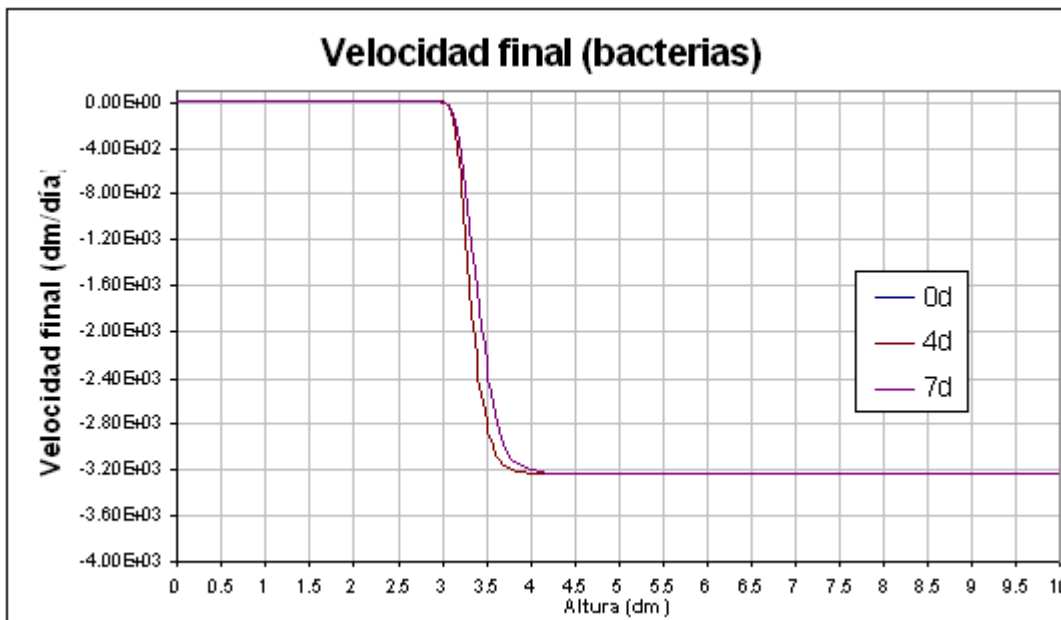
Estos parámetros, constitutivos de los sólidos del reactor (las bacterias), afectan directamente al perfil de bacterias ya visto, la velocidad final es la resta de la velocidad ascendente, provocada por el flujo de entrada, y la velocidad de sedimentación, definida por la ley de Stokes.

La viscosidad, provocada por la acción de los microorganismos y exponencialmente proporcional a su concentración, hace disminuir la velocidad de sedimentación a concentraciones altas de microorganismos, favoreciendo la fluidificación. Sin embargo, al moverse una cantidad de bacterias hacia arriba (por la difusión y el flujo ascendente), ésta disminuye y la gravedad, junto con la diferencia de densidades (entre el lodo y el agua) y el tamaño de gránulo de bacterias, hacen que caiga de nuevo, para formar un perfil bacteriano como el observado en la Figuras 4.3 y 4.4.

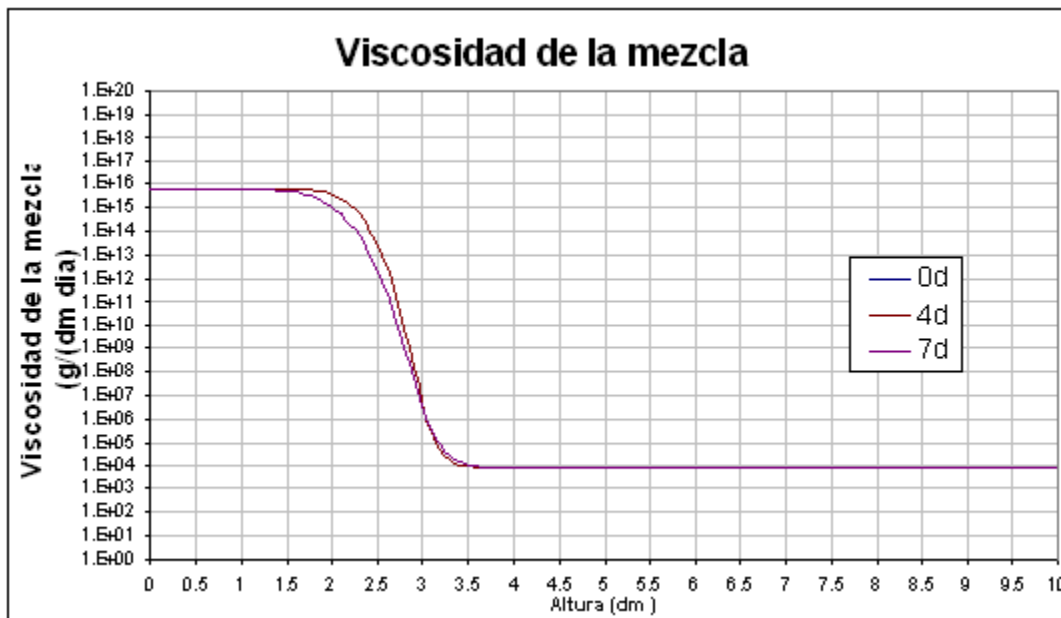
El equilibrio entre la difusión, la velocidad ascendente y la descendente es lo que determina qué tanto se fluidifica el reactor. Una distribución adecuada de las bacterias en el reactor, sin que haya una salida drástica de bacterias de éste (lavado), incrementa la eficiencia del reactor.

En la Figura 4.6 se observa el perfil de velocidades finales para las bacterias, que a su vez, está muy relacionado con el de la viscosidad, que se observa en la Figura 4.7, las bacterias generan exopolímeros que la aumentan. Este aumento ayuda a que sea posible la fluidificación del lecho de bacterias.

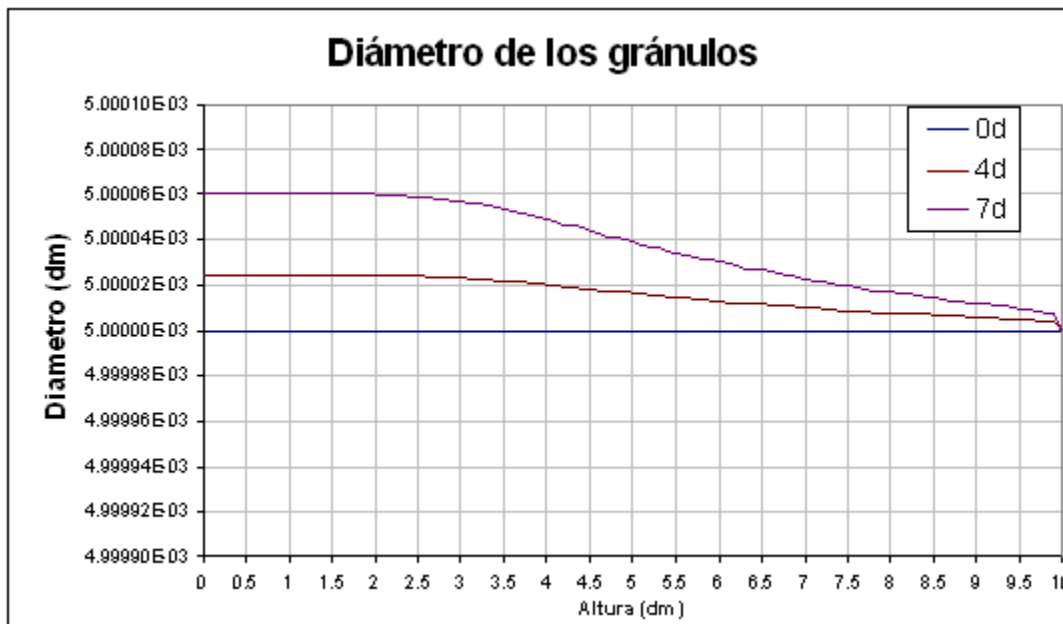
La densidad del lodo tiene que ver con su composición y ésta, con su desarrollo. En términos generales, siempre es un poco mayor a la del agua y el cambio en ella es sólo apreciable en periodos de tiempo grandes. Diversos autores han relacionado la densidad con el diámetro de gránulo ya que éste se relaciona con el desarrollo del consorcio bacteriano. Para toda la corrida, la densidad no varió significativamente de  $1,020.64\text{g/dm}^3$  y, casi de igual manera, la relación SSV/SST, en la Figura 4.8, se observa el aumento del tamaño de los gránulos. A partir de ella se puede inferir el cambio de las dos variables antes citadas.



**Figura 4.6.** Perfil de la velocidad final de las bacterias. Se observa claramente que existe una “brecha” que impide que las bacterias asciendan con facilidad en el reactor, misma que debe de ser compensada por otras fuerzas para permitirlo.



**Figura 4.7.** Perfil de la viscosidad de la mezcla. Otro efecto de las bacterias presentes en el reactor es el incremento drástico en la viscosidad de la mezcla. Este perfil es muy parecido al de las bacterias y tiene que ver con qué tan concentradas estén



**Figura 4.8.** Perfil de diámetro de gránulos de lodo que, como se ve, es realmente insignificante para el tiempo que ha transcurrido. La diferencia de diámetros se debe a las condiciones de desarrollo de las bacterias. En la parte baja del reactor se observa que la población bacteriana, en general, se ha desarrollado mejor. Influyen en esto factores como la tasa de alimentación de sustratos, el valor del pH, la presión parcial de diferentes gases, entre otros

#### 4.2.1.4 Biogás, difusión, retención de gas en el reactor y $K_LA$

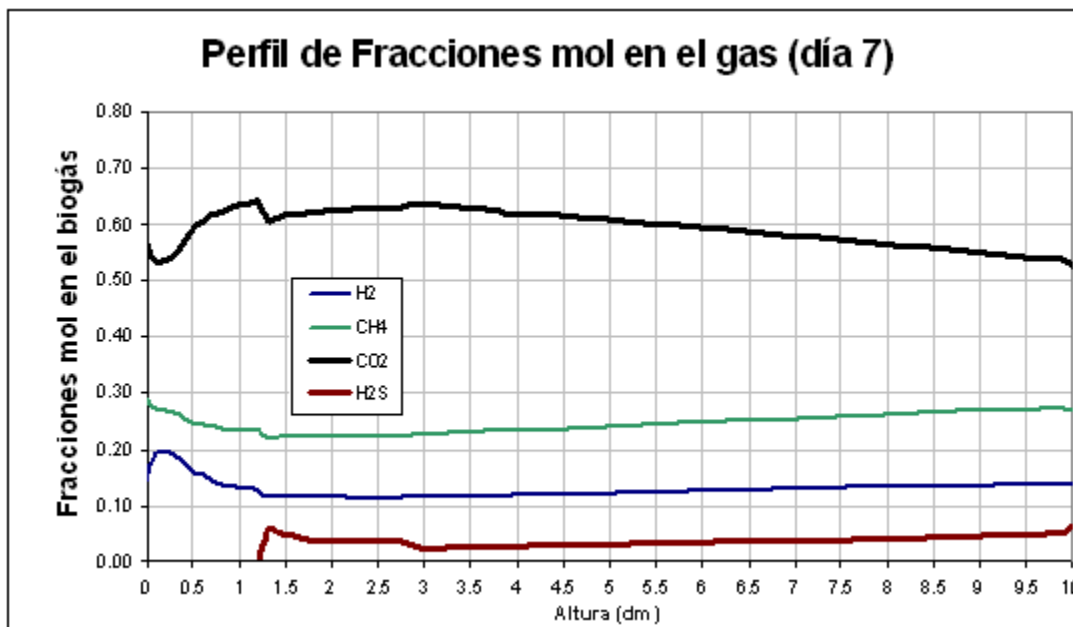
El biogás, uno de los productos más importantes de los reactores anaerobios, que se produce como consecuencia de la degradación de los sustratos, además de su importancia fuera del reactor, adentro de él, tiene que ver con toda la dinámica de fluidificación y transporte de materia.

Los 4 gases que se tomaron en cuenta son, en general, poco solubles en el agua. Su orden de solubilidad es  $H_2 < CH_4 < CO_2 < H_2S$ . Además, el sulfuro de hidrógeno tiene 3 equilibrios líquidos (con  $HS^-$  y  $S^{2-}$ ) y uno sólido (con los sulfuros metálicos).

En la Figura 4.9 se muestra el perfil de las fracciones mol de cada gas a lo largo del reactor, que es idéntico en forma al de las presiones parciales (multiplicar cada punto por 0.774 atm que es la presión total).

Como se aprecia, la fracción de sulfuro de hidrógeno se mantiene, a lo largo del reactor, en niveles bajos, ya que el equilibrio se carga hacia la formación de los sulfuros metálicos.

Al iniciar la corrida, no existe el sulfuro de hidrógeno y conforme es producido, rápidamente se forman los sulfuros metálicos, formándose primero aquellos menos solubles.



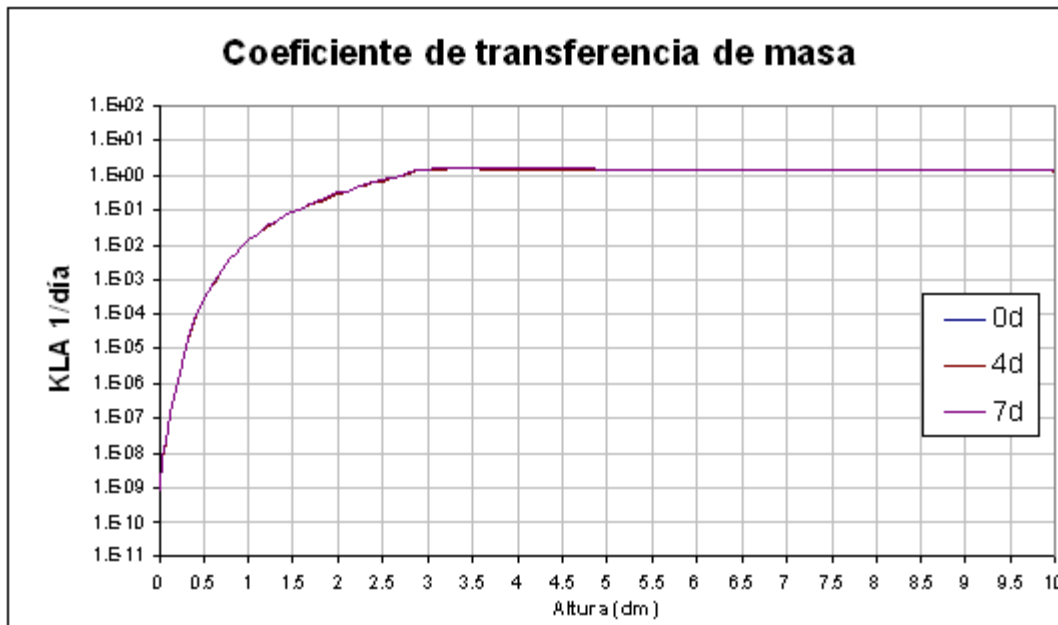
**Figura 4.9.** Perfil de fracciones mol de cada gas. Los cambios de composición, equivalentes a cambios en las presiones parciales influyen directamente en la transferencia de materia del líquido al gas y del gas al líquido. Nota: el perfil de fracciones mol del día cero no existe y el del día cuatro es parecido al presentado

Una vez que la producción de sulfuro de hidrógeno es mayor que la formación de estos sulfuros metálicos, empieza a formarse el  $H_2S_g$ , ya que al pH que opera el reactor (entre 6 y 7) la proporción del  $H_2S$  líquido respecto al total, está entre el 90% y el 50%.

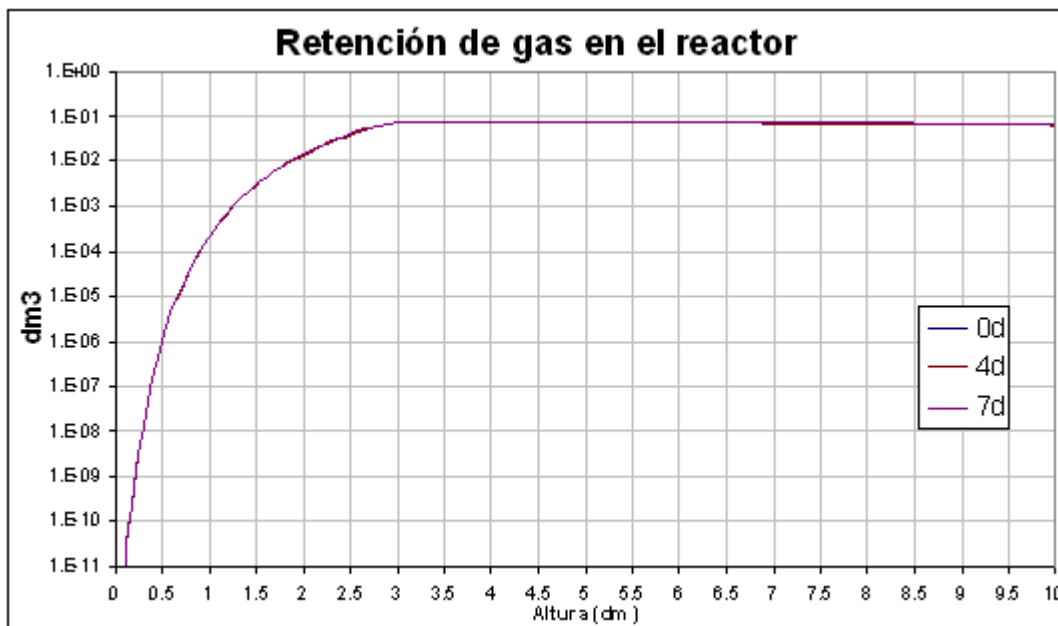
En los cambios de las fracciones mol, a lo largo del reactor, también influye el aumento del coeficiente de transferencia de materia, que se puede apreciar en la Figura 4.10 y el consumo de los gases  $CO_2$  y el  $H_2$  por algunos tipos de bacterias.

En la Figura 4.11 se ve la retención de gas en el reactor, es decir, el volumen del reactor ocupado por la pequeñas burbujas de gas, este volumen es pequeño y alcanza un nivel “estable” en la zona de mayor densidad bacteriana, que es en la cual se produce el biogás, para los dos días de corrida mostrados, la retención de gases tiene un valor aproximado del 0.21% respecto al volumen total del reactor ( $31.42 \text{ dm}^3$ ), este valor probablemente necesite ajustarse experimentalmente.

Otro aspecto importante en la dinámica del reactor es el coeficiente de difusión, que está en función del flux de gas. Al incrementarse éste, afecta a los perfiles de concentraciones de todos los solutos. Esto afecta al pH, a las reacciones bioquímicas de las bacterias, a su reproducción y, finalmente, también a la transferencia de masa al gas y al sólido desde el líquido y viceversa.



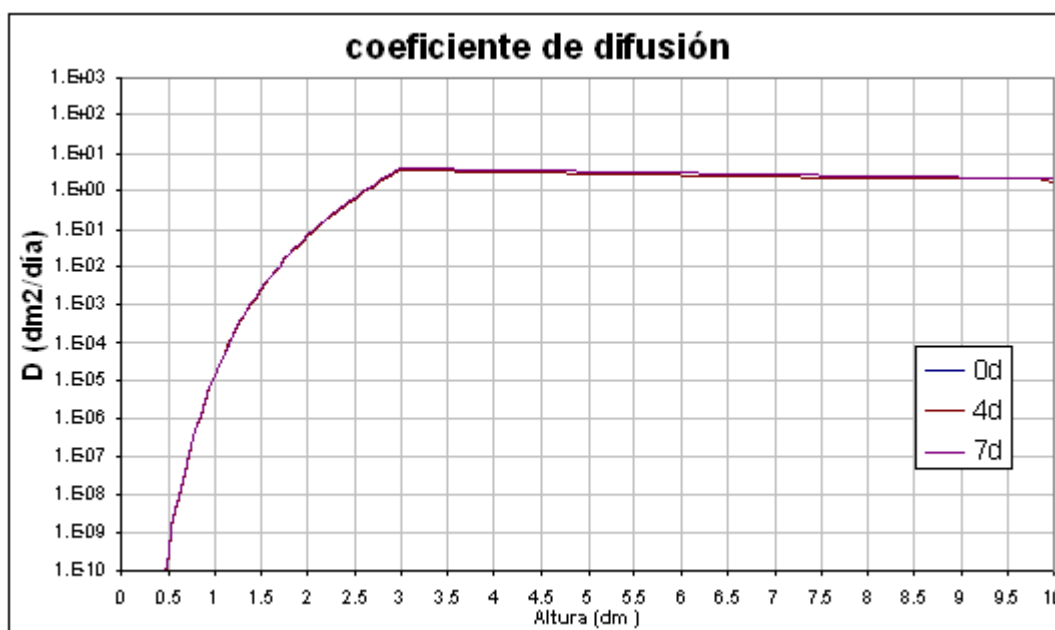
**Figura 4.10.** Perfil de valores del coeficiente de transferencia de masa. Los cambios mayores se dan en la zona de mayor densidad de bacterias, que es donde se genera la mayor parte de biogás y la viscosidad es mayor. Estos cambios afectan al perfil de presiones parciales y al coeficiente de difusión



**Figura 4.11.** Retención de gas en el reactor, es decir, el volumen que ocupan los gases que forman las burbujas en el reactor, cada cantidad de gas aquí expresada, es como si fuera el volumen total del gas en todo el reactor considerando el flux de gas pasando por la sección transversal de cada altura. En otras palabras, la retención de gas aquí mostrada no es acumulativa

En la Figura 4.12 se puede apreciar el perfil del coeficiente de difusión. Debe notarse que, como en el caso del coeficiente de transferencia de masa  $K_LA$  y las fracciones mol de los gases, los cambios más bruscos están en la zona de mayor densidad de bacterias y que hay un leve decremento después de los primeros 3 dm, debido a la resolubilización parte de los gases. Esto también se refleja en la retención de gases (Figura 4.11) pero se aprecia mejor en el coeficiente de difusión.

Debe notarse que la variación en el tiempo de la corrida no es mucha; sin embargo, en tiempos mucho mayores, tal vez cientos de días de operación, el coeficiente de difusión aumenta más (valores de 13,000  $\text{dm}^2/\text{día}$ ), siendo necesario ajustar los parámetros de la ecuación de difusión para representar en cada caso, la realidad.



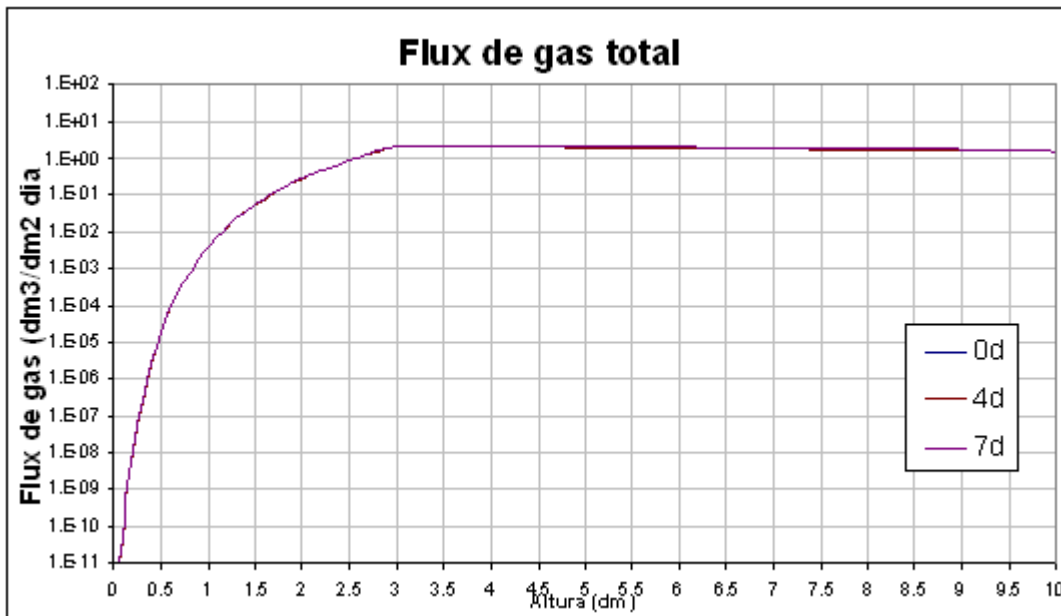
**Figura 4.12.** Perfil de valores del coeficiente de difusión. La mayor parte del volumen de gases se producen donde el lecho de bacterias es más denso. También ahí la viscosidad es mayor y disminuye al aumentar la altura, lo que a su vez también facilita el aumento de la fase gaseosa en el reactor

Finalmente, en la Figura 4.13 se muestra el perfil del flux de gas en el reactor, cuya relación con el resto de los aspectos del reactor, ya se ha detallado. Con el tiempo se espera que este perfil aumente poco a poco aunque conservando la forma y ésta adaptándose al cambio en el perfil de bacterias.

#### 4.2.1.5 Balances de materia generales

Después de mostrar los aspectos más relevantes de esta corrida de prueba, se hizo un balance de materia del día 4 y del día 7 para ver, de manera general,

cuánto se consumió de cada reactivo y cuánto se produjo de cada producto. El balance se hizo sólo tomando en cuenta lo que entró y lo que salió en los instantes de tiempo señalados, la base de cálculo es un litro de influente.



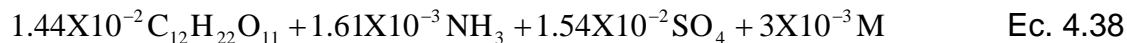
**Figura 4.13.** Flux de gas en el reactor. Los cambios en este perfil, una vez establecido en los primeros días, son dados en periodos de tiempo largos

Para el caso de las bacterias, se consideró la generación neta de ellas por litro de solución alimentado. Los resultados se han expresado en forma de una reacción química general.

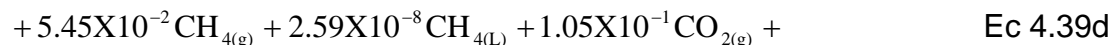
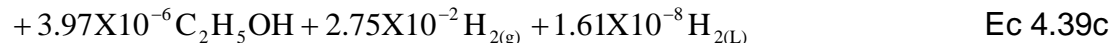
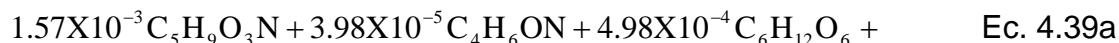
En la Tabla 4.4 se muestran las cantidades obtenidas del día 4 y del día 7 y la alimentación, que ha sido constante en flujo y en composición.

La reacción global para el día 4 queda como sigue (por litro de alimentación):

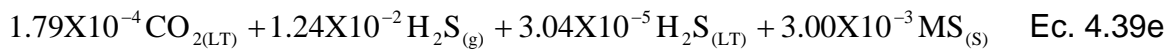
- Reactivos consumidos al reactor



- Productos obtenidos después de un día (día 4 en el tiempo de la corrida)







**Tabla 4.4.** Alimentación y salidas del reactor, información para el balance, todo en mol/dm<sup>3</sup> (solutos y bacterias) o mol (gases)

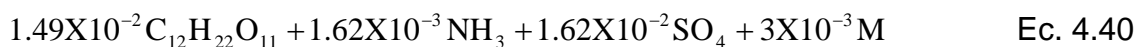
	Entrada	Salida día 4	Salida día 7
H <sub>2</sub> disuelto	0.00E+00	1.61E-08	3.54E-08
CH <sub>4</sub> disuelto	0.00E+00	2.59E-08	5.60E-08
Carbonatos	1.00E-06	1.78E-04	1.66E-04
Sulfuros disueltos	0.00E+00	3.04E-05	6.17E-05
Fosfatos	2.50E-01	2.50E-01	2.50E-01
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0.00E+00	1.84E-04	1.02E-04
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.00E+00	1.99E-04	1.27E-04
CH <sub>3</sub> COOH	0.00E+00	2.29E-04	1.77E-04
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.00E+00	3.98E-06	2.54E-06
NH <sub>3</sub>	1.80E-03	1.89E-04	1.84E-04
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ON	0.00E+00	3.98E-05	2.54E-05
Metales pesados	3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
Sulfuros metálicos	0.00E+00	3.00E-03	3.00E-03
Anión	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Catión	4.34E-01	4.34E-01	4.34E-01
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	3.13E-02	1.69E-02	1.64E-02
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0.00E+00	4.98E-04	3.18E-04
SO <sub>4</sub>	6.25E-02	4.71E-02	4.63E-02
H <sub>2</sub> gas	0.00E+00	2.75E-02	2.88E-02
CH <sub>4</sub> gas	0.00E+00	5.45E-02	5.67E-02
CO <sub>2</sub> gas	0.00E+00	1.05E-01	1.10E-01
H <sub>2</sub> S gas	0.00E+00	1.24E-02	1.32E-02

Verificando el balance de materia, elemento por elemento se tienen las siguientes diferencias, negativas cuando están a favor de los productos y positivas cuando están a favor de los reactivos.

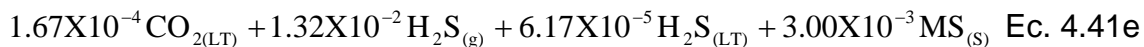
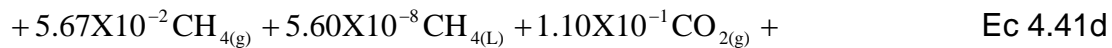
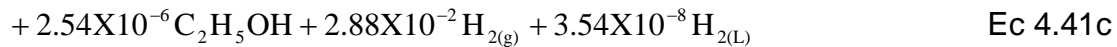
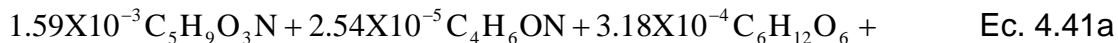
$$\text{C} = -1.59 \times 10^{-5}, \quad \text{H} = 1.63 \times 10^{-6}, \quad \text{O} = 4.15 \times 10^{-6}, \quad \text{N} = -4.63 \times 10^{-10}, \quad \text{S} = 3.97 \times 10^{-6} \text{ y} \\ \text{M} = 6.47 \times 10^{-15}$$

La reacción global para el día 7 queda como sigue:

- Reactivos consumidos en el reactor



- Productos obtenidos después de un día (día 4 en el tiempo de la corrida)



Verificando el balance de materia del día siete, del mismo modo que el día 4 se tienen las siguientes diferencias:

$$\text{C} = 1.01 \times 10^{-6}, \text{H} = 2.39 \times 10^{-5}, \text{O} = -2.77 \times 10^{-5}, \text{N} = 1.15 \times 10^{-9}, \text{S} = 1.46 \times 10^{-8} \text{ y} \\ \text{M} = 1.24 \times 10^{-14}$$

El balance de materia se hizo para los totales, es decir, una sustancia escrita en la reacción, incluye la suma de ella con todas las que están en equilibrio ácido-base con ella, por ejemplo el  $\text{CO}_{2(\text{LT})}$  en realidad es la suma de las concentraciones de  $\text{CO}_{2(\text{L})} + \text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ , la proporción de cada uno varía según el pH y los  $\text{H}^+$  y/o  $\text{OH}^-$  faltantes o sobrantes los aporta o recibe el agua.

Para realizar un balance más estricto, se tiene que agregar a los reactivos o productos, los iones  $\text{H}^+$  o los iones  $\text{OH}^-$  de un lado de la ecuación química y del otro, el agua, además de colocar donde se deba, todas las sustancias iónicas faltantes (resultado de los equilibrios ácido-base).

Se incluyeron las bacterias en el balance, aunque no entran y prácticamente no salen del reactor ya que parte de los sustratos alimentados son incorporados a la biomasa, la cantidad incorporada en la ecuación química son las bacterias netas generadas por litro de influente alimentado al reactor.

Dadas las reacciones para ambos días, la eficiencia del reactor en cada uno de ellos y para cada sustrato alimentado se ve en la Tabla 4.5.

La corrida de prueba realizada, bajo las condiciones de inicio especificados arbitrariamente, muestra un reactor metanogénico, sulfatorreductor que todavía necesita un periodo, tal vez largo, de aclimatación, pero también, una evolución lógica y probable en la realidad, lo cual permite ver que las tendencias de comportamiento de todas las variables son representadas aceptablemente.

### 4.3 CONSIDERACIONES FINALES

#### 4.3.1 Perspectiva del modelo

La construcción del presente modelo surgió a partir del conocimiento del problema económico y ecológico descrito en la introducción. Las investigaciones anteriores a ésta al respecto sugirieron investigar la posibilidad de utilizar a un reactor

anaerobio para el tratamiento del efluente del proceso. La imposibilidad de acceder a detalles técnicos del proceso de flotación (lo que impidió que el problema se abordara directamente del lado del proceso), así como las clases de reactores homogéneos y heterogéneos “tradicionales”, en donde se analiza un reactor químico con el mismo enfoque permitieron definir el presente modelo.

**Tabla 4.5.** Eficiencia del reactor simulado, la base de los cálculos es un litro de solución alimentada al reactor

	Día 4	Día 7
mgDQO/dm <sup>3</sup> de entrada (sacarosa)	12,019.20	12,019.20
mgDQO/dm <sup>3</sup> de entrada (amoniac)	129.60	129.60
mgDQO/dm <sup>3</sup> de salida total	5,834.17	5,947.52
Remoción total mgDQO/dm <sup>3</sup>	6,185.03	6,071.68
% de remoción materia orgánica total (en mgDQO)	51.46%	50.52%
Remoción de la fuente de carbono (mol)	46.02%	47.46%
Remoción de la fuente de nitrógeno (mol)	89.49%	89.77%
Remoción de sulfatos (mol)	24.67%	25.97%
Biogás producido (dm <sup>3</sup> )	4.47	4.68
Biogás producido (g)	5.99	6.26
Bacterias netas producidas (g/dm <sup>3</sup> )	0.2058	0.2084
% en masa de H <sub>2</sub> en el biogás	0.92%	0.92%
% en masa de CH <sub>4</sub> en el biogás	14.57%	14.49%
% de masa de CO <sub>2</sub> en el biogás	77.48%	77.44%
% de masa de H <sub>2</sub> S en el biogás	7.03%	7.15%

Los conocimientos de termodinámica química, en donde se plantean los fundamentos para el cálculo de propiedades, intercambios de energía, posibilidad de ocurrencia de reacciones químicas etc., los de reactores biológicos, en donde se estudiaron los parámetros y detalles particulares que los incluyen, que están explicados en el Capítulo 2 y, finalmente, la búsqueda de conocimiento sobre cómo funciona el RALLFA, permitieron sustentar la teoría.

Ésta permitió desarrollar e implementar una herramienta que pueda apoyar a los experimentos y que, finalmente, pueda contribuir a determinar si dicho tratamiento del efluente del proceso de flotación es una opción viable y con qué características tendría que abordarse.

El presente modelo parte de la idea de ver todo el proceso que ocurre dentro de un reactor bioquímico de una manera holística, atendiendo a cada parte del fenómeno hasta donde fue posible averiguar, interrelacionándolo con cada una de las otras partes.

#### 4.3.2 Origen de las ecuaciones planteadas

Las ecuaciones descritas en la sección 4.1 describen los fenómenos que ocurren dentro del RALLFA hasta donde se pudo averiguar. Muchas de ellas se plantearon en estudios específicos realizados por diversos autores y, en algunos casos, las

ecuaciones se desarrollaron con base en conocimientos generales y no precisamente los de estos reactores (ley de Stokes, por ejemplo). También existen ecuaciones alternativas que se han planteado para los diferentes aspectos del reactor, como es el caso de las ecuaciones cinéticas. Para estos casos se tomaron las ecuaciones que se consideraron que representan mejor el fenómeno y en la sección 4.1 se hizo una lista de todas las suposiciones realizadas para poder utilizarlas. En la evaluación de éstas es en donde el lector se puede dar una buena idea de los detalles del alcance de dichas ecuaciones para representar al reactor real.

El carácter modular de esta forma de representar a los fenómenos físicos que integran al RALLFA permite, con todos los cuidados pertinentes, sustituir algunas ecuaciones por otras mejores en caso de haberlas o de desarrollarlas.

#### **4.3.3 Escalas de tiempo**

Al plantear un sistema de ecuaciones dependientes del tiempo se tiene el problema de la diferencia de escalas ya que, mientras unos fenómenos ocurren en fracciones de segundo (disociación de especies), otros tardan en ocurrir días o meses (crecimiento de los gránulos de lodo). Idealmente, se quiso tomar la escala de tiempo más pequeña para la resolución de ecuaciones; sin embargo, esto no fue lo conveniente ya que en algunos casos no se cuenta con expresiones cinéticas dependientes del tiempo (equilibrios fisicoquímicos) y, al implementar la solución numérica, el volumen de cálculos puede ser simplemente demasiado grande e impráctico.

#### **4.3.4 Paquete de reacciones bioquímicas**

La serie de ecuaciones bioquímicas fue ensamblado con la idea de presentar una versión completa del modelo y de explorar, en un inicio, la posibilidad de usar este tipo de sustratos ("glucosa") para proveer a las bacterias con una fuente de carbono, este paquete de reacciones puede ser removido y sustituido por otro, dependiendo de la fuente de carbono a usar. Al hacerlo hay que incluir toda la información biocinética correspondiente. Las reacciones químicas para este caso se pueden ver en el Apéndice 1.

#### **4.3.5 Ecuaciones exponenciales**

Varias de las expresiones para los cálculos en el modelo, son de tipo exponencial, como la de la viscosidad o el coeficiente de difusión, al trabajar con todas las ecuaciones juntas, resueltas por los métodos numéricos ya descritos, estas ecuaciones causan cambios bruscos en los valores que obligaron a tomar consideraciones especiales para evitar que desequilibren la simulación.

Ya que el programa se hizo en Excel, por ser muy sencillo, práctico y rápido de hacer, no se tuvo la mejor rapidez para los cálculos, además de eso, el tamaño de paso de tiempo, tuvo que reducirse para evitar que los cambios bruscos, provocados por estas ecuaciones, causaran un aumento drástico en el error o bien, causaran que las corridas se desestabilizaran o fallaran.

#### 4.4 DISCUSIÓN FINAL

De acuerdo con los objetivos planteados en la sección 1.8, los alcances de esta investigación, planteados en la sección 1.9 y los resultados, en la presente sección se discuten los puntos 4.4.1 a 4.4.3. En el primero (4.4.1), se analizan los resultados en función del objetivo 1. En el punto 4.4.2 se menciona, de manera general, todo el trabajo que hay por delante para construir un modelo útil, listo para ser implementado en proyectos de investigación o paquetes de diseño. Finalmente, en el punto 4.4.3 se discute, en función del objetivo 2, qué información experimental y qué líneas de investigación se sugieren para robustecer la comprensión de todos los fenómenos que ocurren dentro del RALLFA y, con ello, poder mejorar al modelo y hacer de él una mejor herramienta.

##### 4.4.1 Hasta dónde se llegó en esta investigación

La presente investigación orientada a cumplir con los objetivos en el tiempo determinado que se tiene para concluir los estudios de maestría son:

1. Proponer un modelo matemático que describa lo que pasa en el RALLFA, de manera dinámica, que daría tratamiento al efluente de la mina de la empresa cooperante, incorporando todas las partes que lo componen hasta donde fue posible.
2. Hacer una versión beta del modelo, con algunas simplificaciones, para ver el comportamiento de todas las partes interactuando entre sí, de tal forma que en trabajos posteriores, dicha versión sirva de apoyo para poder generar un programa robusto y amigable al usuario y, así, poder utilizar al modelo como herramienta para apoyar los experimentos y estudiar lo que esta tecnología puede ofrecer para ayudar a cumplir el objetivo general. El resultado de esta versión beta se puede ver en la sección 4.2.
3. Determinar, de manera general, todo el trabajo que se debe hacer para llegar a tener un modelo robusto y útil. El detalle está en la sección 4.4.2.
4. Elaborar una lista con investigaciones futuras sugeridas para mejorar al modelo como herramienta y una serie de recomendaciones que van más enfocadas al trabajo inmediato con el mismo fin. La primera se puede ver en la sección 4.4.3 y la segunda en la sección 5.2.
5. Elaborar un programa de cómputo del modelo, para ver y solucionar los problemas de cálculo y empezar a ver qué se necesitará hacer, en trabajos futuros, para lograr un programa que realmente sea una herramienta práctica.

Para lograr los puntos anteriores se partió de los siguientes puntos, que dan contexto a la presente investigación.

a) Conocimiento del problema y del objetivo general del programa (en el cual se han elaborado y se elaboran actualmente varios trabajos), que consiste en hacer investigación para:

1. Ayudar a proponer opciones para que el proceso productivo de la mina de la empresa cooperante sea menos agresivo para el medio ambiente

2. Ayudar a hacer dicho proceso sustentable ecológicamente al mismo tiempo que económicamente
3. Mitigar los efectos nocivos al medio ambiente, derivados de los desechos ya generados (presas de jales)

b) Estudios de trabajos anteriores<sup>7</sup> en donde se plantearon opciones tecnológicas para consumir menos cantidades de agua fresca y, con ello, gastar menos dinero, aprovechar más el recurso explotado y reducir las cantidades de contaminantes que se tiran al medio ambiente junto con el agua (que lleva a los jales).

1. Estudio de la tecnología de reactores anaerobios para el tratamiento del efluente del proceso productivo de la empresa minera cooperante ya que Luis Pacheco en su tesis<sup>7</sup>, al analizar diversas opciones, sugirió que se investigara con especial atención la propuesta que es la base de esta investigación
2. Desarrollo de un modelo matemático que, posteriormente, pueda implementarse en una herramienta de cálculo y, después, de simulación, para apoyar el trabajo de laboratorio y de campo, que permitan avanzar en el cumplimiento del inciso anterior.

Con base en el punto 2 del inciso anterior, se desarrolló esta investigación. En el Capítulo 1 se muestra una introducción al problema general; en el Capítulo 2 están los fundamentos teóricos de las expresiones mostradas en este capítulo; en el Capítulo 3 se muestra con detalle lo que se hizo para hacer esta investigación; en el Capítulo 5 están las conclusiones y en los apéndices hay material extra que apoya y aclara detalles diversos.

#### **4.4.2. Cómo llegar a un modelo aplicable, trabajo futuro sobre el modelo**

Independientemente de las investigaciones futuras deseables para robustecer las bases del modelo, objeto de esta investigación, existen otras tareas que se deben hacer al respecto. Todo lo mencionado en la sección 4.2 se debe hacer preferentemente antes pero, en sí, también se puede llevar a cabo de manera simultánea o, incluso, después. Para cada “mejora” deben comprenderse los fenómenos estudiados e incluidos y analizar hasta qué punto es necesario volver a rehacer los puntos que a continuación se citan.

##### **4.4.2.1 Solución del modelo**

Partiendo de las ecuaciones del modelo, descritas en la sección 4.1, se analizaron y se buscaron los métodos numéricos apropiados, descritos en la sección 2.24 y aplicados en la sección 4.2 de acuerdo a la herramienta utilizada (Excel).

Sin embargo, para poder utilizar el modelo como herramienta práctica, en el futuro, se debe utilizar un paquete de programación más adecuado (Fortran, Matematica, Maple, Matlab, etc.) y dependiendo de las capacidades de éste, los métodos numéricos podrían cambiar o modificarse algunos de los detalles.



Al construir un programa en alguno de estos paquetes, se debe asegurar, igual que como se hizo en la versión BETA, que todas los grados de libertad queden satisfechos y evitar errores numéricos propios del método seleccionado, dependiendo del costo-beneficio del método de solución, se puede regresar al planteamiento original y simplificarlo o detallarlo más.

Para detallarlo más, en ocasiones sólo es necesario buscar más información, mientras que en otros casos es necesario plantear toda una serie de experimentos o, incluso, una línea de investigación (como las mencionadas en la sección 4.4.3).

El planteamiento de una línea de investigación para “agregar” partes al modelo se justifica a partir de los recursos que se tienen, el objetivo y la complejidad de la tarea. De todos los aspectos generales importantes reportados en la presente investigación (ver sección 4.4.3), lo que otros autores mencionan y/o sugieren para investigar y de los que probablemente haya investigadores que lo estén realizando, son el 4.4.3.4 y ya existe algo del punto 4.4.3.10.

#### **4.4.2.2 Verificar la solución del modelo**

Una vez realizado el programa que da solución al modelo, antes de calibrarlo y compararlo con la realidad, se debe verificar si se comporta adecuadamente y si es capaz de dar las respuestas que se buscan (pH, composiciones, perfil de tamaños de gránulo en el reactor, respuestas a cambios en la temperatura, etc.)

En este punto de la investigación se debe ver si el programa está bien hecho, si tiene todos los seguros y protecciones necesarias (evitar logaritmos de números negativos, divisiones entre cero, etc.) y si las tendencias de las respuestas tienen al menos la forma que se espera o no y por qué.

Antes de ir a la realidad hay que pulir estos detalles adecuadamente para evitar errores futuros y tener que repetir trabajo.

#### **4.4.2.3 Calibrar del modelo**

Una vez que ya se tiene el modelo afinado, en este caso, el programa de cómputo, se procede a hacer un experimento, en principio a nivel de laboratorio, que simule lo más cercanamente posible cómo sería la operación real, contemplando los siguientes puntos:

1. Estimación de recursos necesarios de todo tipo (económicos, tecnológicos, humanos, técnicos, entre otros) espacios y tiempo, para asegurar que se pueda conseguir el fin deseado. Ya teniendo el modelo planteado es relativamente más fácil hacer esta estimación.
2. Obtención del equipo adecuado según las variables a medir, la forma de hacerlo y su magnitud (reactores del tamaño adecuado, bombas que puedan dar el flujo, etc.)
3. Determinación de todas las variables de entrada, que son básicamente las que el modelo expresa y es posible su medición con los recursos que



- existen. En caso de ser posible, conseguir la manera de hacerlo con la mayor cantidad posible. En este punto incluye el montaje de técnicas analíticas necesarias.
4. Determinación de todas las variables de salida, con las mismas consideraciones del punto anterior.
  5. Determinación de todas las variables a medir dentro del reactor, con las mismas consideraciones del punto anterior.
  6. Detalles prácticos de la operación del experimento (alimentación, preparación de soluciones, frecuencia, horarios, responsabilidades, registro de datos, etc.).
  7. Arranque del experimento, revisando detalles de operación y corrigiéndolos y, si es necesario, estabilizar el sistema, adquiriendo experiencia y ritmo en la operación y aplicando técnicas analíticas ya montadas, antes de empezar a registrar datos.
  8. Recolección de información, simulación de corridas y comparación de datos.
  9. Ajuste de los parámetros del modelo que, como ya se mencionó, compensan diferentes factores que no es posible cuantificar de manera directa.
  10. Si es necesario, determinar si se tiene que hacer algún cambio en la estructura del modelo, si hay que simplificarlo o agregarle algo, dependiendo del objetivo y de los resultados obtenidos.
  11. Una vez que se han hecho los ajustes de los dos puntos anteriores, se puede repetir el ajuste y comparar con otros experimentos similares (por ejemplo, corridas realizadas con otro inóculo o con diferentes muestras de agua de diferentes estaciones) y a partir de ahí, obtener “librerías” de parámetros o, si es posible, parámetros generales.

El modelo una vez calibrado, ya está en condiciones ser una herramienta útil para decidir si este tratamiento puede ser adecuado o no y si lo es, bajo qué condiciones, siempre y cuando no se desconozcan las limitaciones del modelo que para este momento se tengan.

#### 4.4.2.4 Validar el modelo

Una vez que ya se tiene pulido y calibrado al programa, ahora llega el momento de probarlo respecto a la realidad, de ver cómo se comporta y si ese comportamiento es adecuado en casos generales.

Existen varias formas de validar un modelo, dependiendo del nivel de validación a que se quiera llegar se pueden hacer algunas:

1. Realizar otro experimento, con las mismas características que el descrito en la sección anterior pero, tal vez, de mayor volumen e introduciendo desviaciones o perturbaciones al sistema y comparándolas con las predicciones del modelo bajo las mismas condiciones. Algunas de estas perturbaciones serán al límite.

Esto sirve para ver los límites de aplicación del modelo y, en algunos casos, puede servir para hacer mejoras al respecto.

2. Si es el caso, comparar directamente el comportamiento del modelo, con el del proceso y analizar la comparación.
3. Comparar resultados con otros modelos usando un caso particular común y dependiendo del objetivo, sacar conclusiones.
4. Desarrollar modelos simplificados para casos particulares y comparar las soluciones, el modelo que está siendo validado debe competir con los anteriores bajo criterios definidos.
5. Hacer el análisis estadístico de los resultados del modelo, éxitos, fracasos, pruebas de hipótesis, distribuciones, etc. Todo esto se hace para recopilar información que diga cómo es que “sirve” en la realidad y hasta dónde puede llegar manteniendo su confiabilidad, precisión y exactitud.
6. Realizar un análisis de sensibilidad para determinar cuáles son las variables más críticas o qué combinación o combinaciones de valores de ellas tienen efectos adversos o positivos.

#### **4.4.3 Consideraciones para enriquecer la información experimental que mejore al modelo**

Para desarrollar un modelo, es necesario, hacer un recuento de toda la información que se tiene sobre los fenómenos que ocurren en el sistema delimitado, para este caso, el RALLFA. Al hacerlo, también se hace evidente qué tanto se comprende y hasta qué punto. El modelado, visto así, también es una fuente útil para determinar experimentos y/o líneas de investigación futuras, con el fin de aumentar esa comprensión y que ésta sirva para mejorar al modelo.

Al plantear el modelo presente, se observaron varios aspectos que se recomienda conocer con más detalle para mejorar, añadir y/o simplificar expresiones matemáticas y así, disminuir las limitaciones que existen en el presente acercamiento. A continuación se da una lista de lo que se detectó.

##### **4.4.3.1. Composición bacteriana de la biomasa**

Uno de los principales problemas que existen para iniciar una simulación de un reactor de este tipo con un efluente tan complejo como el que se tiene en este caso, es que se sabe muy poco de qué y cuántas bacterias, de qué tipo están presentes. Por las características del modelo, esta información es sólo para el arranque, ya que el modelo puede ir prediciendo qué tanto cambia la población bacteriana activa e inactiva. Ésta es una línea interesante de investigación en la que pocos autores han trabajado a fondo y que ayudaría a tener un punto de inicio, para el modelo y las simulaciones que con él se hagan, confiable y robusto.

##### **4.4.3.2. Formación de los gránulos de lodo**

El éxito de este tipo de reactores se debe en buena medida a la capacidad de las bacterias de formar gránulos. A pesar de que se han propuesto varias teorías de cómo es que se forman y en función de qué variables, todavía no se han podido

plantear o aterrizar dichas teorías adecuadamente. Ésta es otra línea importante de investigación.

También sería importante plantear un módulo del modelo que relacione el transporte de materia, solutos y bacterias, entre la solución acuosa y los microorganismos para formar el gránulo. La cinética bacteriana, la generación de exopolímeros, etc., son, entre otros, campos de investigación para que se pueda describir cómo es que se empiezan a formar los gránulos de lodo, cosa que hasta ahora se ha incluido en el modelo con una condición inicial y que impide que se “formen” nuevos gránulos en el ambiente de simulación, lo cual influye en el perfil de distribución de tamaños y, en sí, en todo el funcionamiento del modelo ya que los gránulos de lodo y su distribución de concentraciones y tamaños de gránulo son sumamente importantes.

#### **4.4.3.3. Dinámica de unión y desunión de las bacterias a los gránulos**

Complementando al punto anterior, una vez formados los gránulos, no se conocen exactamente los mecanismos de cómo es que las bacterias se distribuyen en él (mucho tiene que ver con la formación del gránulo), cómo se integran a él, cómo se “sueltan” o desprenden, cómo forman nuevos gránulos (punto anterior), etc.

Esta dinámica influye en su eficiencia y en el transporte de materia intragranular que, en casos donde el gránulo es muy grande, llega a ser contraproducente. Por ello, entender los mecanismos que controlan y regulan este proceso sería un gran avance en la construcción de un módulo que permita “crear” y mantener un gránulo, que es un área con un microambiente que puede ser muy diferente al del seno del líquido en el reactor.

La manera en que se constituye un gránulo (capas de bacterias, ubicación, etc.) puede influir en las reacciones biocinéticas que se dan en él; por ejemplo, el predominio de la actividad sulfato-reductora sobre la metanogénica a partir de ciertas condiciones de alimentación y pH, puede deberse en parte a la formación y dinámica de crecimiento de los gránulos, ya que se cree que las bacterias metanogénicas (*Methanosaeta*) son las que inician la nucleación de los gránulos.<sup>46</sup>

También la composición de cada gránulo y su evolución en el tiempo y ligado a variables clave (alimentación, influencia de los gránulos vecinos, temperatura, etc.) puede ser la puerta para pasar de un modelo que depende de “t” y “z” a uno que dependa de “t”, “z” y “r”, pudiendo predecir con más exactitud cambios en el sistema e influencia de variables macroscópicas en él.

En el presente modelo se supone que todas las bacterias forman gránulos a partir de un tamaño inicial (condición inicial requerida). El cambio respecto al tiempo es la diferencia de las bacterias que nacen menos las que mueren o están inactivas o que se destruyen. También considera que todos los gránulos tienen la misma composición bacteriana.

#### 4.4.3.4. Transporte de masa intragranular

Prácticamente todos los trabajos que se encontraron y que han calculado constantes cinéticas no han considerado dentro de estas constantes al transporte de masa intragranular.

Una vez que el gránulo ha adquirido cierto tamaño, empiezan a formarse dentro de él condiciones ambientales diferentes al exterior, donde condiciones como pH, concentraciones de diversas sustancias e incluso la temperatura pueden variar. De ahí que la resistencia de los consorcios bacterianos granulares y su eficiencia sean mejores que los de las bacterias “libres”.

Qué mecanismos se dan en el interior del gránulo, cómo es que afectan, favorecen o desfavorecen a los objetivos que se persiguen, en el mejor de los casos, son incógnitas que se resuelven con correlaciones empíricas. El estudio y desarrollo de expresiones que muestren dichos mecanismos ayudará a desarrollar mejores modelos y estos a desarrollar una mejor tecnología.

En la versión actual, no se contempla el transporte intragranular por carecer de expresiones al respecto. Lo único que se sabe como referencia es que, a partir de cierto tamaño (2 o 3mm de diámetro), empiezan a notarse estos efectos.

#### 4.4.3.5. Transporte de masa, interfase y difusión

En el desarrollo del modelo, se explica de manera general cómo es que se mueve una especie de un lugar a otro de interés y qué paso de este transporte es el más importante (el más lento o limitante). Al conocer con más detalle la descripción del transporte de las diferentes especies químicas a través de cada etapa, sería posible ver con mayor precisión y exactitud los efectos de la escala (volumen) y el transporte, pudiendo mejorar los diseños y mecanismos de control de reactores reales.

En el presente modelo se considera que el transporte del líquido al gas lo limita la interfase líquido-gas y que la difusión está en función de la velocidad superficial de gas, al igual que el coeficiente de transferencia de masa líquido-gas, suposiciones basadas en observaciones reales y que son funcionales para dar estimados adecuados por el momento.

#### 4.4.3.6. Estudio de los equilibrios líquido-gas para mezclas complejas con electrolitos

En el presente modelo se utiliza la ley de Henry para calcular la transferencia de masa del líquido al gas, simplemente porque no se encontró otra forma de evaluarla mejor. La ley de Henry se hizo con soluciones diluidas y no electrolíticas como las que hay en la mezcla.

También, en este trabajo, se considera la influencia de los microorganismos (productores de los componentes gaseosos) del pH, la presión parcial, la fuerza iónica y de las actividades de los iones de interés (mecánica de disociación del  $H_2S$ ) bajo el supuesto de que la ley de Henry es aplicable en estas condiciones.

Un estudio más profundo al respecto daría nuevas herramientas para abordar este aspecto, uno en donde se estudie con más detalle la transferencia de masa del líquido al gas y los equilibrios de diferentes gases con ellos mismos disueltos en las condiciones que imperan en una mezcla con estas características.

#### **4.4.3.7. Estudio del cambio del potencial químico en soluciones electrolíticas concentradas**

Para representar la influencia de los iones en solución hacia los iones de la misma solución que toman parte en un equilibrio se consideró el cálculo de la fuerza iónica y de coeficientes de actividad, la información que existe al respecto aclara que en sistemas muy complejos, como es el caso, estas estimaciones no son del todo exactas, por lo que un estudio más a fondo de estas soluciones que permita estimar mejor los coeficientes de actividad de cada especie ayudaría a mejorar la capacidad de predicción del modelo.

La fisicoquímica de la solución debe incluir el comportamiento de iones tradicionales como el de metales pesados y aniones orgánicos en solución, aspecto poco estudiado hasta el momento.

Otro aspecto importante es que las sustancias no iónicas se considera que no son afectadas, cosa que tal vez no sea del todo cierta. También la influencia de la fuerza iónica en la reproducción bacteriana y su cinética no es conocida a detalle (no se consideran aquí de manera directa).

El modelo considera la ecuación de Davies con la aproximación de que “ $a_B=1$ ” por carecer de información sobre el radio de hidratación de todos los iones presentes. Esta aproximación hace que el cálculo de la actividad para algunos iones sea menos exacto que para otros.

#### **4.4.3.8. Estudio de los equilibrios fisicoquímicos**

En la versión actual del modelo esta área se encuentra gobernada por expresiones de equilibrio en especies que se disocian, en función de las expresiones de equilibrio, el balance de masa, la temperatura (a través de las constantes de equilibrio) y el pH, pero en sí no se toman en cuenta todas las especies presentes ni todos los equilibrios. Tampoco se toma en cuenta la influencia en un equilibrio por los otros más que por la fuerza iónica y los coeficientes de actividad.

En la solución seguramente existen equilibrios mucho más complejos que de conocerse y estimarse ayudarían a predecir y a estimar qué tanto pueden llegar a influir estos equilibrios en la composición, transferencia de masa, cinética, etc., y cómo son ellos influidos, cuánto y por qué variables.

El mejoramiento de un módulo de cálculos fisicoquímicos mejoraría significativamente a el cálculo de propiedades de la mezcla y esto, a su vez, a todos los fenómenos que ocurren en ella.

#### **4.4.3.9. Estudio de los fenómenos de precipitación**

Aunado al estudio de la fisicoquímica de la solución, la dinámica de la precipitación es, en casos como éste, muy compleja ya en sí. Ocurren varios fenómenos al mismo tiempo, como la precipitación, coprecipitación, redisolución y oclusión de especies.

Dada la complejidad del cálculo de la especie sólida, en los casos de mezclas muy complejas, se limitan a considerar los más importantes según algún criterio en particular, en este caso, los sulfuros de metales de interés, lo suficientemente estables a las condiciones de la mezcla (pH, fuerza iónica y temperatura) y en la cantidad suficiente como para hacer el cálculo.

A pesar de que estos estimados pueden dar una primera idea general, realmente existen muchos otros precipitados que ocurren, además, la falta de ecuaciones que permitan calcular el tamaño de partícula formada, la adherencia a gránulos de bacterias, paredes del reactor, depositación, nucleación, oclusión y redisolución hacen ver la necesidad de robustecer mucho esta parte para dar un mejor resultado, mismo que es de importancia no sólo para el reactor, sino para etapas posteriores, ya que la cantidad de precipitados formados que se mantenga en solución y la cantidad que precipite afectarán al funcionamiento del reactor y a las características del proceso que sigue.

#### **4.4.3.10. Cambio de las constantes cinéticas**

Los trabajos y artículos que se encontraron para describir la cinética bacteriana, lo hacen mediante el modelo de Monod, principalmente, a partir de él, se obtienen constantes cinéticas que corresponden a una población bacteriana no siempre identificada totalmente, en condiciones específicas y que se suponen constantes a través del tiempo, lo cual no necesariamente es cierto.

Dependiendo de muchos factores, como la temperatura, el tipo de sustratos disponibles, las características particulares de la solución, etc., el comportamiento cinético de las bacterias puede variar.

Un estudio más a detalle de la bioquímica de las bacterias que viven en estos reactores, como rutas metabólicas normales y alternas, mecanismos de adaptación, transporte intracelular, asimilación, productos intermedios intracelulares, etc., puede ayudar a desarrollar todo un módulo de "cinética bacteriana", que sea capaz de ajustar mejor la respuesta de cada bacteria, de cada especie de bacterias y del conglomerado total, a los cambios en el medio, al consumo de diferentes sustratos y a la producción de diferentes productos en el reactor.



---

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 CONCLUSIONES

Considerando que los objetivos de esta investigación son:

1. Proponer un modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera.
2. Sugerir futuras líneas de investigación y/o experimentos que, para una investigación futura, investigando los mecanismos del funcionamiento del reactor anaerobio robustezcan el modelo.
3. Realizar una prueba de cálculo del modelo propuesto, que muestre que es posible la obtención de la solución numérica del modelo propuesto, incluso en el estado dinámico, utilizando un paquete o herramienta de cómputo.

se concluye para el primer objetivo que:

1. El modelo matemático propuesto tiene las siguientes características generales
  - Toma en cuenta a todos los fenómenos conocidos que ocurren en el reactor anaerobio y que se han estudiado lo suficiente (y generalmente por separado) como para poderlos expresar usando expresiones matemáticas.
  - Es modular, lo que significa que de encontrarse un mejor juego de ecuaciones para calcular algún aspecto, propiedad o fenómeno se puede sustituir, quitar o adicionar. Esta flexibilidad le permite mejorarse, al mismo tiempo que ayuda a la investigación.
  - La resolución conjunta de las ecuaciones de balance por componente y sus correspondientes ecuaciones constitutivas da al modelo la capacidad de tomar en cuenta el efecto de grupo, es decir, cómo es que un parámetro en lo particular se ve afectado por los demás, de acuerdo con las limitaciones (suposiciones y simplificaciones) consideradas.

lo que lo hace útil y adecuado al conocimiento que se tiene de estos sistemas.

Se concluye para el segundo objetivo que:

2. Con el fin de aumentar la comprensión de los fenómenos que ocurren en el reactor, al estudiar su dinámica concretamente para el tipo de efluente de interés y buscar describir el proceso ocurrido en el reactor con expresiones matemáticas y buscar expresiones de este tipo en artículos científicos que se han enfocado en alguna característica en particular, fue posible determinar una lista de limitaciones y, por consiguiente, otra de investigaciones futuras (ver la sección 4.4.3) sugeridas para desarrollar mejores expresiones, incluir otros



aspectos y así mejorar el modelo propuesto para que, en un futuro, se desarrolle una herramienta que sea todavía más útil y práctica.

Se concluye para el tercer objetivo que:

3. Se realizó una prueba de cálculo mediante un programa de cómputo, hecho en Excel, la cual muestra que sí es posible obtener una solución numérica del modelo
  - En la corrida de prueba se observa el comportamiento de las variables del sistema en estado dinámico (acercándose al estado estacionario).
  - Es necesario utilizar un paquete de cómputo más adecuado para disminuir los tiempos de cálculo y hacer más accesible el programa a todo tipo de usuarios para poder proseguir con el desarrollo de esta herramienta.

## 5.2 RECOMENDACIONES

Para llegar a aportar un elemento que ayude a cumplir uno de los objetivos más generales del programa bajo el cual se hizo esta investigación, el de determinar si el tratamiento anaerobio es viable y adecuado para tratar el efluente del proceso productivo de la empresa minera cooperante y, a la vez, y con el mismo fin, mejorar al modelo como herramienta, se recomiendan los siguientes puntos:

- Contar con una caracterización completa del influente del reactor, con sus variaciones a través del tiempo y la región.
- Hacer experimentación sobre la viabilidad biológica, tomando en cuenta la viabilidad económica y logística de diversos sustratos orgánicos a usar, como los propios residuos de compuestos orgánicos en el mismo influente (agentes colectores, espumantes, depresores, etc.), otros residuos ricos en carbono biodegradable (efluentes con carga orgánica de otras empresas, como la de productos lácteos, las vinazas de las empresas de bebidas alcohólicas, ácidos grasos volátiles, por ejemplo).
- Si el sustrato orgánico a usar es complejo, es recomendable hacer una buena caracterización antes de emplearlo.
- Caracterizar la biomasa y, en conjunto con la investigación del punto anterior, obtener un consorcio bacteriano adecuado para el efluente descrito en el punto 1.
- Obtener las reacciones químicas principales, las constantes biocinéticas, los factores de inhibición y la influencia de factores ambientales como la temperatura y las concentraciones de metales de esos experimentos.<sup>113</sup>
- Atender los puntos de la sección 4.4.2 que describen, en general, los pasos a seguir para elaborar un modelo robusto, útil y aplicable. Es recomendable tener los puntos 1 a 5 cubiertos antes, pero es posible desarrollarlos conjuntamente con la planeación adecuada.
- Implementar, dentro de lo posible, las sugerencias de líneas de investigación dadas en la sección 4.4.3 para ampliar la utilidad del modelo y fortalecer la

---

investigación en este campo, dada la complejidad que representa lo ahí expuesto. Esta implementación se puede empezar a hacer poco a poco o en una etapa posterior.

- Probar diferentes paquetes de cómputo y determinar la mejor opción para hacer una nueva versión del programa más adecuada, accesible y rápida.

### **5.3 COMENTARIO FINAL (UTILIDAD DE UN MODELO BIEN DESARROLLADO)**

Pese al gran avance tecnológico en el tratamiento anaerobio y al avance en la comprensión de los fenómenos que ocurren en él, estos reactores son tratados en la mayor parte de los casos como “cajas negras”.

La falta de modelos que abran esas cajas ha limitado, hasta cierto punto, la obtención de una mejor tecnología y procesos más eficientes.

El modelado no sustituye el trabajo de laboratorio, piloto o de campo. El contacto con la realidad es imprescindible; sin embargo, un programa de cómputo que contenga un modelo bien estructurado, resuelto, verificado, calibrado y validado, constituye una herramienta muy útil para enfrentar esa realidad.

Un modelo puede ser una herramienta para un estudio científico de un fenómeno ya que, como se vio, hace evidente la comprensión y el nivel de comprensión que se tiene respecto de cada aspecto del fenómeno ocurrido. También puede servir como un pequeño laboratorio virtual para estudiar ciertos aspectos de la realidad antes de ir a ella. Permite en ciertos casos evaluar diferentes hipótesis y facilitar la obtención de información que no es fácilmente detectable en la realidad.

También puede ayudar a reducir el número de pruebas o experimentos y a aprovecharlos mejor. Ayuda a identificar de manera segura y más rápida a las variables que más influencia tienen en el sistema y así, servir de guía para establecer criterios de diseño, operación y optimización y, finalmente, puede ayudar a establecer causas de falla y determinar posibles medidas preventivas y o correctivas.

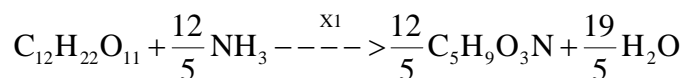
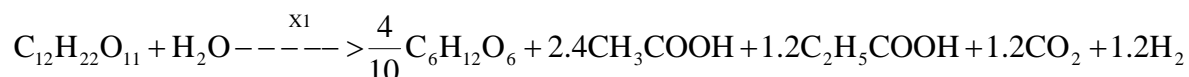
## APÉNDICE 1

### REACCIONES QUÍMICAS

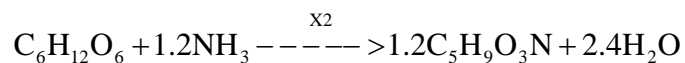
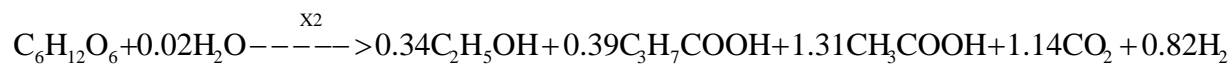
Las reacciones químicas que se muestran a continuación se tomaron de varias fuentes para integrar un proceso bioquímico de degradación a partir de la sacarosa. También se puede tomar a esta última como una forma de representar diversos azúcares.

La primera reacción mostrada para cada grupo bacteriano es la de respiración, es decir, a partir de ella las bacterias toman energía necesaria para todos sus procesos metabólicos. La segunda es de asimilación. Para poder reproducirse, la bacteria incorpora a su estructura una pequeña parte del sustrato transformándolo en otras moléculas. El consumo de nitrógeno está representado mediante el amoníaco disuelto. Consumos de otros elementos como el azufre y el fósforo también son importantes pero su consumo es tan bajo que no figuran en la fórmula empírica propuesta por Mosley<sup>92</sup>.

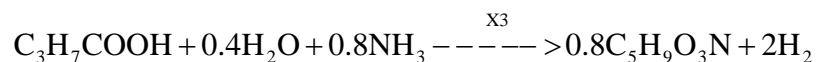
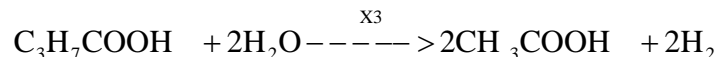
#### 1.- Bacterias sacarolíticas<sup>98</sup>

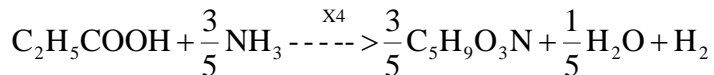
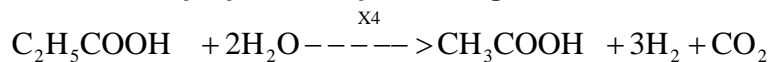
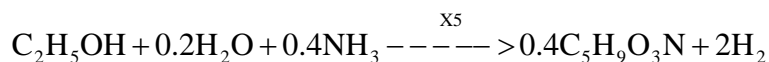
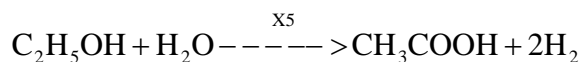
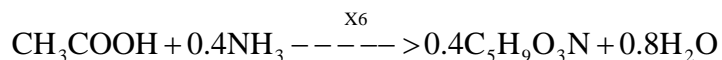
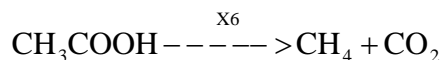
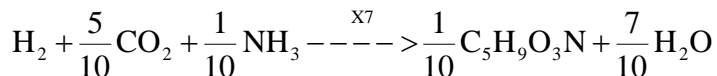
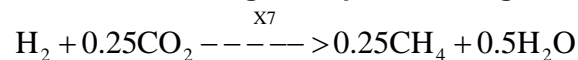
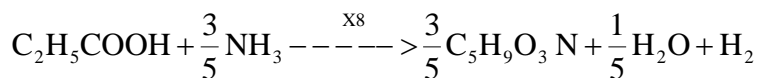
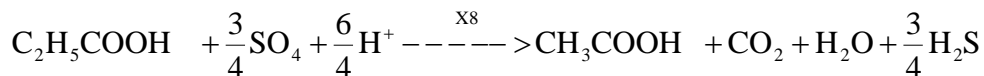


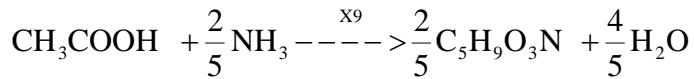
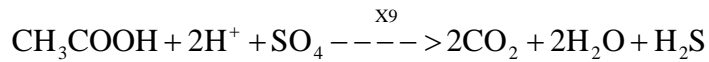
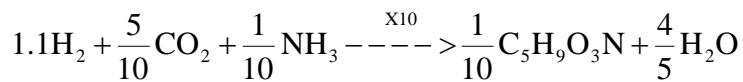
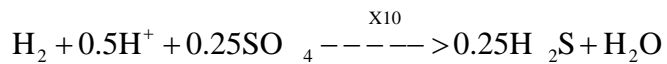
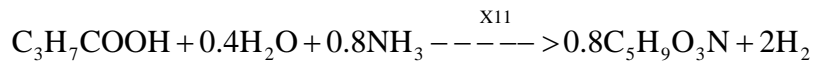
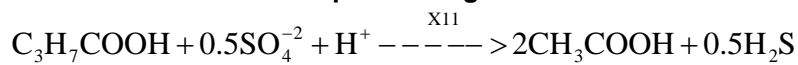
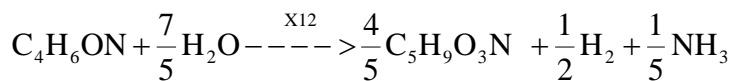
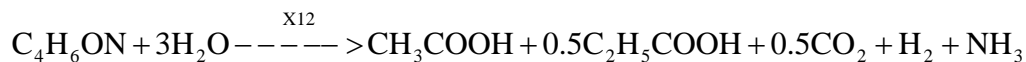
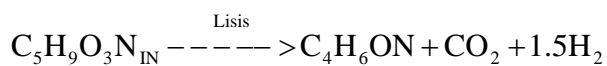
#### 2.- Bacterias glucolíticas<sup>97</sup>



#### 3.- Bacterias butiratotrópica acetogénicas<sup>97</sup>



**4.- Bacterias propionatotrópica acetogénicas<sup>96</sup>****5.- Bacterias etanoltrópica acetogénicas<sup>97</sup>****6.- Bacterias acetotrópica metanogénicas<sup>97</sup>****7.- Bacterias hidrogenotrópica metanogénicas<sup>97</sup>****8.- Bacterias propanoatotrópica acetogénicas sulfatorreductoras<sup>96</sup>**

**9.- Bacterias acetotrópica sulfatorreductoras<sup>96</sup>****10.- Bacterias hidrogenotrópica sulfatorreductoras<sup>99</sup>****11.- Bacterias butiratotrópica acetogénicas sulfatorreductoras<sup>99</sup>****12.- Bacterias proteolíticas<sup>100</sup>****13.- Destrucción celular<sup>100</sup>**

## APÉNDICE 2

### CINÉTICA BACTERIANA

En esta sección se muestran las ecuaciones desarrolladas para la reproducción bacteriana, misma que está acoplada a las reacciones químicas mostradas en el apéndice anterior. En las expresiones aquí mostradas, ya se incluye el efecto de inhibición provocado por diferentes sustancias presentes en el reactor.

Todas las bacterias consideradas en el reactor sufren de una inhibición competitiva de  $H_2S$  ya que éste perturba a varias enzimas dentro de las células bacterianas (ver las secciones 2.3 y 2.9 del Capítulo 2). Otras inhibiciones se detallarán a continuación. La inhibición por pH se obtiene según la ecuación 2.18

#### Nomenclatura

$\mu$  = Tasa de crecimiento específico ( $d^{-1}$ )

S = Sustrato que es determinante en la cinética (puede ser cualquier especie disuelta) (g o mol/dm<sup>3</sup>)

F = Función reguladora o moduladora, que modula según...

N = Concentración de soluto, en este caso, la concentración de aquél que inhibe (g o mol/dm<sup>3</sup>)

K = Constante cinética, en este caso es la de saturación de Monod (g o mol/dm<sup>3</sup>)

p = presión (Pa o atm)

X = Concentración de microorganismos (g o mol/L)

R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d)

#### Subíndices

Max = Valor máximo  
H<sub>2</sub>S = Sulfuro de hidrógeno  
Sac = Sacarosa  
Glu = Glucosa  
But = Butirato  
Pr = Propionato  
Ac = Acetato  
Et = Etanol

H<sub>2</sub> = Hidrógeno  
SO<sub>4</sub> = Sulfatos totales  
D = Muerte o inactivación

G = Reproducción.

#### Grupos bacteriales

BSac = Sacarolítica  
BGlu = Glucoítica  
BBu-Ac = Butiratotrópica acetogénica  
BPr-Ac = Propianotrópica acetogénica  
BEt-Ac = Etanoltrópica acetogénica  
BAc-CH<sub>4</sub> = Acetotrópica metanogénica  
BH<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> = Hidrogenotrópica metanogénica  
BPr-Ac-SR = Propionatotrópica acetogénica sulfatorreductora.  
BAc-SR = Acetrototrópica sulfatorreductora.  
BH<sub>2</sub>-SR = Hidrogenotrópica sulfatorreductora  
BBu-Ac-SR = Butiratotrópica acetogénica sulfatorreductora  
BPro = Proteolítica

#### Subíndices entre paréntesis

Indican de qué variables depende...

z = Posición vertical en el reactor (dm)

t = Tiempo (día)

**A) Reproducción bacteriana, ecuación general, ver ecuaciones de las  $\mu$  particulares abajo)**

$$R_{G(k,z,t)} = X_{A(z,t)} \mu_{(k,z,t)}$$

**B) Muerte o inactivación bacteriana. (Origen de las bacterias inactivas o**

$$R_{D(k,z,t)} = k_{D(k)} X_{A(k,z,t)}$$

**muertas)**

**C) Destrucción bacteriana. (origen de la proteína soluble)**

$$R_{LI(k,z,t)} = k_{LI(k)} X_{IN(k,z,t)}$$

### 1.- Bacterias sacarolíticas

a) La inhibición por la presión parcial de hidrógeno es incompetitiva<sup>98</sup>

$$\mu_{(BSac,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Sac,BSac)} \cdot S_{(Sac,z,t)}}{\left( K_{SU(Sac,BSac)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BSac)}} \right) + S_{(Sac,z,t)} \left( 1 + \frac{P_{H2(z,t)}}{K_{I(H2,BSac)}} \right)^{-1} \right)} \right) \cdot F_{pH(BSac,z,t)}$$

### 2.- Bacterias glucolíticas

a) La inhibición por la presión parcial de hidrógeno es no competitiva<sup>97 y 92</sup>

$$\mu_{(BGlu,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Glu,BGlu)} \cdot S_{(Glu,z,t)}}{\left( 1 + \frac{P_{H2(z,t)}}{K_{I(H2,BGlu)}} \right) \left( K_{SU(Glu,BGlu)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BGlu)}} \right) + S_{(Glu,z,t)} \right)} \right) \cdot F_{pH(BGlu,z,t)}$$

### 3.- Bacterias butiratótrópicas acetogénicas

a) La inhibición por la presión parcial de hidrógeno es no competitiva<sup>97</sup>

b) La inhibición por el acetato disuelto es competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BBu-Ac,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(But,BBu-Ac)} \cdot S_{(But,z,t)}}{\left( 1 + \frac{P_{H2(z,t)}}{K_{I(H2,BBu-Ac)}} \right) \left( K_{SU(But,BBu-Ac)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BBu-Ac)}} \right) \left( 1 + \frac{N_{Act(z,t)}}{K_{I(Act,BBu-Ac)}} \right) + S_{(But,z,t)} \right)} \right) \cdot F_{pH(BBu-Ac,z,t)}$$



#### 4.- Bacterias propionatotrópicas acetogénicas

- a) La inhibición por acetato es no competitiva<sup>97</sup>  
b) La inhibición por la presión parcial del hidrógeno es no competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BPr-Ac,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Pr, BPr-Ac)} \cdot S_{(Pr,z,t)}}{\left(1 + \frac{P_{H_2(z,t)}}{K_{I(H_2, BPr-Ac)}}\right) \left(1 + \frac{N_{Act(z,t)}}{K_{I(Act, BPr-Ac)}}\right) \left(K_{SU(Pr, BBu-Ac)} \cdot \left(1 + \frac{N_{H_2S(z,t)}}{K_{I(H_2S, BPr-Ac)}}\right) + S_{(Pr,z,t)}\right)} \right) \cdot F_{pH(Pr-Ac, z,t)}$$

#### 5.- Bacterias etanoltrópicas acetogénicas

- a) La inhibición por la presión parcial del hidrógeno es no competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BEt-Ac,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Et, BEt-Ac)} \cdot S_{(Et,z,t)}}{\left(1 + \frac{P_{H_2(z,t)}}{K_{I(H_2, BEt-Ac)}}\right) \left(K_{SU(Et, BEt-Ac)} \cdot \left(1 + \frac{N_{H_2S(z,t)}}{K_{I(H_2S, BEt-Ac)}}\right) + S_{(Et,z,t)}\right)} \right) \cdot F_{pH(BEt-Ac,z,t)}$$

#### 6.- Bacterias acetotrópicas metanogénicas

- a) La inhibición por etanol es no competitiva<sup>97</sup>  
b) La inhibición por butirato es no competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BAc-CH_4,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Ac, BAc-CH_4)} \cdot S_{(Ac,z,t)}}{\left(1 + \frac{N_{Et(z,t)}}{K_{I(Et, BAc-CH_4)}}\right) \left(1 + \frac{N_{Bu(z,t)}}{K_{I(Bu, BAc-CH_4)}}\right) \left(K_{SU(Ac, BAc-CH_4)} \cdot \left(1 + \frac{N_{H_2S(z,t)}}{K_{I(H_2S, Ac-CH_4)}}\right) + S_{(Ac,z,t)}\right)} \right) \cdot F_{pH(BAc-CH_4,z,t)}$$

#### 7.- Bacterias hidrogenotrópicas metanogénicas

- a) La inhibición por etanol es no competitiva<sup>97</sup>  
b) La inhibición por butirato es no competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BH_2-CH_4,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(H_2, BH_2-CH_4)} \cdot S_{(H_2,z,t)}}{\left(1 + \frac{N_{Bu(z,t)}}{K_{I(Bu, BH_2-CH_4)}}\right) \left(1 + \frac{N_{Et(z,t)}}{K_{I(Et, BH_2-CH_4)}}\right) \left(K_{SU(H_2, BH_2-CH_4)} \cdot \left(1 + \frac{N_{H_2S(z,t)}}{K_{I(H_2S, BH_2-CH_4)}}\right) + S_{(H_2,z,t)}\right)} \right) \cdot F_{pH(BH_2-CH_4,z,t)}$$

### 8.- Bacterias propionatotrópicas acetogénicas sulfatorreductoras

a) La inhibición por acetato es no competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BPr-Ac-SR,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Pr,BPr-Ac-SR)} S_{(Pr,z,t)}}{\left( 1 + \frac{N_{(Ac,z,t)}}{K_{I(Ac,BPr-Ac-SR)}} \right) \left( K_{SU(Pr,BPr-Ac-SR)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BPr-Ac-SR)}} \right) + S_{(Pr,z,t)} \right)} \right) \left( \frac{S_{(SO4,z,t)}}{K_{SU(SO4,BPr-Ac-SR)} + S_{(SO4,z,t)}} \right) \cdot F_{pH(Pr-Ac-SR,z,t)}$$

### 9.- Bacterias acetotrópicas sulfatorreductoras

$$\mu_{(BAc-SR,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(Ac,BAc-SR)} S_{(Ac,z,t)}}{\left( K_{SU(Ac,BAc-SR)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BAc-SR)}} \right) + S_{(Ac,z,t)} \right)} \right) \left( \frac{S_{(SO4,z,t)}}{K_{SU(SO4,BAc-SR)} + S_{(SO4,z,t)}} \right) \cdot F_{pH(BAc-SR,z,t)}$$

### 10.- Bacterias hidrogenotrópicas sulfatorreductoras

a) La inhibición por la presión parcial del hidrógeno es no competitiva<sup>97</sup>

$$\mu_{(BH2-SR,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(H2,BH2-SR)} S_{(H2,z,t)}}{\left( 1 + \frac{P_{H2(z,t)}}{K_{I(H2,BH2-SR)}} \right) \left( K_{SU(H2,BH2-SR)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BH2-SR)}} \right) + S_{(H2,z,t)} \right)} \right) \left( \frac{S_{(SO4,z,t)}}{K_{SU(SO4,BH2-SR)} + S_{(SO4,z,t)}} \right) \cdot F_{pH(BAc-SR,z,t)}$$

### 11.- Bacterias butiratotrópicas acetogénicas sulfatorreductoras

a) La inhibición por acetato es competitiva

$$\mu_{(BBut-AC-SR,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(But,BBut-AC-SR)} S_{(But,z,t)}}{\left( K_{SU(But,BBut-AC-SR)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BBut-AC-SR)}} \right) \left( 1 + \frac{N_{Ac(z,t)}}{K_{I(Ac,BBut-AC-SR)}} \right) + S_{(But,z,t)} \right)} \right) \left( \frac{S_{(SO4,z,t)}}{K_{SU(SO4,BBut-AC-SR)} + S_{(SO4,z,t)}} \right) \cdot F_{pH(BBut-AC-SR,z,t)}$$

### 12.- Bacterias proteolíticas

$$\mu_{(BPro,z,t)} = \left( \frac{\mu_{\max(H2,BPro)} \cdot S_{(Pro,z,t)}}{\left( K_{SU(Pro,BPro)} \cdot \left( 1 + \frac{N_{H2S(z,t)}}{K_{I(H2S,BPro)}} \right) + S_{(Pro,z,t)} \right)} \right) \cdot F_{pH(BPro,z,t)}$$

## APÉNDICE 3

# PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE SUSTRATOS DISUELTOS EN EL REACTOR

En este apéndice se muestran las ecuaciones para obtener el consumo y la producción de los diversos sustratos que participan en las reacciones químicas mostradas en el Apéndice 1, las tasas de reproducción bacteriana se calculan como se indica en el Apéndice 2.

### Nomenclatura

- X = Concentración de microorganismos (g o mol/dm<sup>3</sup>)  
 $\mu$  = Tasa de crecimiento específico (d<sup>-1</sup>)  
 S = Sustrato que es determinante en la cinética (puede ser cualquier especie disuelta) (g o mol/dm<sup>3</sup>)  
 F = Función reguladora o moduladora, que modula según...  
 N = Concentración de soluto, en este caso, la concentración de aquél que inhibe (g o mol/dm<sup>3</sup>)  
 K = Constante cinética, en este caso es la de saturación de Monod (g o mol/dm<sup>3</sup>)  
 p = Presión (Pa o atm)  
 N = Concentración de soluto (g o mol/dm<sup>3</sup>)  
 D = Coeficiente de difusión (dm<sup>2</sup>/d)  
 V = Velocidad (dm/d)  
 R = Reacción química, tasa de... (g o mol/dm<sup>3</sup>d).  
 M = Transferencia de masa a otra fase (g o mol/Ld), sus expresiones se verán en la sección correspondiente  
 Y = Coeficiente de reproducción bacteriana máximo, mg/mg o mol/mol (definido como la relación de la masa de células formadas en comparación con la masa consumida de sustrato, medida durante cualquier periodo de reproducción o "crecimiento" finito dentro de la etapa de crecimiento logarítmico)

### Grupos bacterianos

H <sub>2</sub> S = Sulfuro de hidrógeno	BSac = Sacarolítica
Sac = Sacarosa o polisacáridos	BGlu = Glucoítica
Glu = Glucosa o monosacáridos	BBu-Ac = Butiratotrópica acetogénica
But = Butirato	BPr-Ac = Propionotrópica acetogénica
Pr = Propionato	BEt-Ac = Etanoltrófica acetogénica
Ac = Acetato	BAC-CH <sub>4</sub> = Acetotrópica metanogénica
Et = Etanol	BH <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> = Hidrogenotrópica metanogénica
H <sub>2</sub> = Hidrógeno	BPr-Ac-SR = Propionatotrópica acetogénica sulfatorreductora.
SO <sub>4</sub> = Sulfatos totales	BAC-SR = Acetrotrópica sulfatorreductora.
CO = Consumo, reactivo...	BH <sub>2</sub> -SR = Hidrogenotrópica sulfatorreductora
PR = Producción, producto...	BBu-Ac-SR = Butiratotrópica acetogénica sulfatorreductora
	BPro = Proteolítica.

$$\frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{(z,t)} \cdot \frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial z} \right] - V_{UP} \left[ \frac{\partial N_{(i,z,t)}}{\partial z} \right] + R_{PR(i,z,t)} - R_{CO(i,z,t)} - M_{G(i,z,t)} - M_{S(i,z,t)}$$

### 1.- Sacarosa (o polisacáridos)

$$R_{CO(Sac,z,t)} = \frac{\mu_{(BSac,z,t)} X_{(BSac,z,t)}}{Y_{BSac}}$$

### 2.- Glucosa

$$R_{PR(Glu,z,t)} = \frac{0.4\mu_{(BSac,z,t)} X_{(BSac,z,t)}}{Y_{BSac}}$$

$$R_{CO(Glu, z,t)} = \frac{\mu_{(BGlu, z,t)} X_{(BGlu, z,t)}}{Y_{BGlu}}$$

### 3.- Ácido butírico

$$R_{PR(But,z,t)} = \frac{0.39\mu_{(BGlu,z,t)} X_{(BGlu,z,t)}}{Y_{BGlu}}$$

$$R_{CO(But,z,t)} = \frac{\mu_{(BBu-Ac,z,t)} X_{(BBu-Ac,z,t)}}{Y_{BBu-Ac}} + \frac{\mu_{(BBu-Ac-SR,z,t)} X_{(BBu-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BBu-Ac-SR}}$$

### 4.- Ácido propiónico

$$R_{PR(Pr,z,t)} = \frac{1.2\mu_{(BSac,z,t)} X_{(BSac,z,t)}}{Y_{BSac}} + \frac{0.5\mu_{(BPro,z,t)} X_{(BPro,z,t)}}{Y_{BPro}}$$

$$R_{CO(Pr,z,t)} = \frac{\mu_{(BBu-Ac,z,t)} X_{(BBu-Ac,z,t)}}{Y_{BBu-Ac}} + \frac{\mu_{(BPr-Ac-SR,z,t)} X_{(BPr-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BPr-Ac-SR}}$$

### 5.- Ácido acético

$$R_{PR(Ac,z,t)} = \frac{2.4\mu_{(BSac,z,t)} X_{(BSac,z,t)}}{Y_{BSac}} + \frac{1.31\mu_{(BGlu,z,t)} X_{(BGlu,z,t)}}{Y_{BGlu}} + \frac{2\mu_{(BBut-Ac,z,t)} X_{(BBut-Ac,z,t)}}{Y_{BBut-Ac}} + \frac{\mu_{(BPro,z,t)} X_{(BPro,z,t)}}{Y_{BPro}}$$

$$= \frac{\mu_{(BPr-Ac,z,t)} X_{(BPr-Ac,z,t)}}{Y_{BPr-Ac}} + \frac{\mu_{(BEt-Ac,z,t)} X_{(BEt-Ac,z,t)}}{Y_{BEt-Ac}} + \frac{\mu_{(BPr-Ac-SR,z,t)} X_{(BPr-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BPr-Ac-SR}} + \frac{2\mu_{(BBut-Ac-SR,z,t)} X_{(BBut-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BBut-Ac-SR}}$$

$$R_{CO(Ac,z,t)} = \frac{\mu_{(BAC-CH4,z,t)} X_{(BAC-CH4,z,t)}}{Y_{BAC-CH4}} + \frac{\mu_{(BAC-SR,z,t)} X_{(BAC-SR,z,t)}}{Y_{BAC-SR}}$$

## 6.- Etanol

$$R_{PR(Et,z,t)} = \frac{0.34\mu_{(BGlu,z,t)} X_{(BGlu,z,t)}}{Y_{BGlu}}$$

$$R_{CO(Et,z,t)} = \frac{\mu_{(BEt-Ac,z,t)} X_{(BEt-Ac,z,t)}}{Y_{BEt-Ac}}$$

## 7.- Proteína soluble

$$R_{PR(Pro,z,t)} = \sum_{k=1}^{12} k_{LI(k)} X_{IN(k,z,t)}$$

$$R_{CO(Pro,z,t)} = \frac{\mu_{(BPro,z,t)} X_{(BPro,z,t)}}{Y_{BPro}}$$

## 8.- Sulfatos

$$R_{CO(SO_4,z,t)} = \frac{0.75\mu_{(BPr-Ac-SR,z,t)} X_{(BPr-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BPr-Ac-SR}} + \frac{\mu_{(BAc-SR,z,t)} X_{(BAc-SR,z,t)}}{Y_{BAc-SR}} + \frac{0.25\mu_{(BH2-SR,z,t)} X_{(BH2-SR,z,t)}}{Y_{BH2-SR}} + \frac{0.5\mu_{(BBut-Ac-SR,z,t)} X_{(BBut-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BBut-Ac-SR}}$$

## 9.- Hidrógeno

$$\begin{aligned} R_{PR(H_2,z,t)} &= \frac{1.2\mu_{(BSac,z,t)} X_{BSac,z,t}}{Y_{BSac}} + \frac{0.82\mu_{(BGlu,z,t)} X_{BGlu,z,t}}{Y_{BGlu}} + \frac{2\mu_{(BBut-Ac,z,t)} X_{BBut-Ac,z,t}}{Y_{BBut-Ac}} \\ &= \frac{2\mu_{(BEt-Ac,z,t)} X_{BEt-Ac,z,t}}{Y_{BEt-Ac}} + \frac{3\mu_{(BPr-Ac,z,t)} X_{BPr-Ac,z,t}}{Y_{BPr-Ac}} + \frac{(1 - X_{Pr-Ac-SR})\mu_{(BPr-Ac-SR,z,t)} X_{BPr-Ac+SR,z,t}}{Y_{BPr-Ac-SR}} \\ &= \frac{(1 - X_{But-Ac-SR})\mu_{(BBut-Ac-SR,z,t)} X_{(BBut-Ac+SR,z,t)}}{Y_{BBut-Ac-SR}} + \frac{\mu_{(BPro,z,t)} X_{BPro,z,t}}{Y_{BPro}} + 1.5 \sum_{k=1}^{12} X_{IN(k,z,t)} k_{LI(k)} \end{aligned}$$

$$R_{CO(H_2,z,t)} = \frac{\mu_{(BH2-CH_4,z,t)} X_{(BH2-CH_4,z,t)}}{Y_{BH2-CH_4}} + \frac{\mu_{(BH2-SR,z,t)} X_{(BH2-SR,z,t)}}{Y_{BH2-SR}}$$

## 10.- Sulfuros

$$R_{PR(S,z,t)} = \frac{0.75\mu_{(BPr-Ac-SR,z,t)} X_{(BPr-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BPr-Ac-SR}} + \frac{\mu_{(BAc-SR,z,t)} X_{(BAc-SR,z,t)}}{Y_{BAc-SR}} + \frac{0.25\mu_{(BH2-SR,z,t)} X_{(BH2-SR,z,t)}}{Y_{BH2-SR}} + \frac{0.5\mu_{(BBut-Ac-SR,z,t)} X_{(BBut-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BBut-Ac-SR}}$$

### 11.- Metano

$$R_{PR(CH_4,z,t)} = \frac{\mu_{(BAc-CH_4,z,t)} X_{(BAc-CH_4,z,t)}}{Y_{(BAc-CH_4)}} + \frac{\mu_{(BH_2-CH_4,z,t)} X_{(BH_2-CH_4,z,t)}}{Y_{(BH_2-CH_4)}}$$

### 12.- CO<sub>2</sub>

$$\begin{aligned} R_{PR(CO_2,z,t)} &= \frac{1.14\mu_{BGlu,z,t} X_{(BGlu,z,t)}}{Y_{BGlu}} + \frac{\mu_{BPr-Ac,z,t} X_{(BPr-Ac,z,t)}}{Y_{BPr-Ac}} + \frac{\mu_{BPr-Ac-SR,z,t} X_{(BPr-Ac-SR,z,t)}}{Y_{BPr-Ac-SR}} \\ &= \frac{2\mu_{BAc-SR,z,t} X_{(BAc-SR,z,t)}}{Y_{BAc-SR}} + \frac{0.5\mu_{BPro,z,t} X_{(BPro,z,t)}}{Y_{BPro}} + \sum_{k=1}^{12} X_{IN(k,z,t)} k_{LI(k)} \\ &= \frac{\mu_{(BAc-CH_4,z,t)} X_{(BAc-CH_4,z,t)}}{Y_{(BAc-CH_4,z,t)}} \\ R_{CO(CO_2,z,t)} &= \frac{0.25\mu_{(BH_2-CH_4,z,t)} X_{(BH_2-CH_4,z,t)}}{Y_{BH_2-CH_4}} + \frac{0.5(1-x_{H_2-SR})\mu_{(BH_2-SR,z,t)} X_{(BH_2-SR,z,t)}}{Y_{BH_2-SR}} \end{aligned}$$

### 13.- Amoniaco

$$\begin{aligned} R_{PR(NH_3,z,t)} &= \frac{0.2(1-x_{BPro})\mu_{(BPro,z,t)} X_{(BPro,z,t)}}{Y_{BPro}} \\ R_{CO(NH_3,z,t)} &= \sum_{k=1}^{11} \frac{(1-x_k)C_k\mu_{(k,z,t)}}{Y_k} \end{aligned}$$

## APÉNDICE 4

### EQUILIBRIOS FISICOQUÍMICOS

#### Nomenclatura

$K_a$  = Constante de acidez.

$F_i$  = coeficiente de actividad de la especie "i"

[...] = concentración de...(g o mol /dm<sup>3</sup>)

$K_w$  = constante de disociación del agua ( $1 \times 10^{-14}$  mol<sup>2</sup>/dm<sup>6</sup> a 25°C)

$K_b$  = constante de basicidad

#### 1.- Sulfuros

$$[S^{-2}] = \frac{\text{Sulfuros Totales}}{\frac{([H^+] f_{H^+})^2 f_{S^{-2}}}{k_{a_{H_2S}} k_{a_{HS^-}}} + \frac{[H^+] f_{H^+} f_{S^{-2}}}{k_{a_{HS^-}} f_{HS^-}} + 1}$$

$$[HS^-] = \frac{\text{Sulfuros Totales}}{\frac{[H^+] f_{H^+} f_{HS^-}}{k_{a_{H_2S}}} + 1 + \frac{k_{a_{HS^-}} f_{HS^-}}{[H^+] f_{H^+} f_{S^{-2}}}}$$

$$[H_2S] = \frac{\text{Sulfuros Totales}}{1 + \frac{k_{a_{H_2S}}}{[H^+] f_{H^+} f_{HS^-}} + \frac{k_{a_{H_2S}} k_{a_{HS^-}}}{([H^+] f_{H^+})^2 f_{S^{-2}}}}$$

#### 2.- Fosfatos

$$[PO_4^{-3}] = \frac{\text{Fosfatos Totales}}{\frac{([H^+] f_{H^+})^3 f_{PO_4^{-3}}}{k_{a_{H_3PO_4}} k_{a_{H_2PO_4}} k_{a_{HPO_4^{-2}}}} + \frac{([H^+] f_{H^+})^2 f_{PO_4^{-3}}}{k_{a_{H_2PO_4}} k_{a_{HPO_4^{-2}}} f_{H_2PO_4}} + \frac{[H^+] f_{H^+} f_{PO_4^{-3}}}{k_{a_{HPO_4^{-2}}} f_{HPO_4^{-2}}} + 1}$$

$$[HPO_4^{-2}] = \frac{\text{Fosfatos Totales}}{\frac{([H^+] f_{H^+})^2 f_{HPO_4^{-2}}}{k_{a_{H_3PO_4}} k_{a_{H_2PO_4}}} + \frac{[H^+] f_{H^+} f_{HPO_4^{-2}}}{k_{a_{H_2PO_4}} f_{H_2PO_4}} + 1 + \frac{k_{a_{HPO_4^{-2}}} f_{HPO_4^{-2}}}{[H^+] f_{H^+} f_{PO_4^{-3}}}}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{\text{Fosfatos Totales}}{\frac{[H^+] f_{H^+} f_{H_2PO_4^-}}{k_{a_{H_3PO_4}}} + 1 + \frac{k_{a_{H_2PO_4}} f_{H_2PO_4^-}}{[H^+] f_{H^+} f_{HPO_4^{-2}}} + \frac{k_{a_{H_2PO_4}} k_{a_{HPO_4^{-2}}} f_{H_2PO_4^-}}{([H^+] f_{H^+})^2 f_{PO_4^{-3}}}}$$



$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{\text{Fosfatos Totales}}{1 + \frac{\text{ka}_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{[\text{H}^+]} f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \frac{\text{ka}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ka}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{([\text{H}^+])^2} f_{\text{HPO}_4^{2-}} + \frac{\text{ka}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ka}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \text{ka}_{\text{HPO}_4^{2-}}}{([\text{H}^+])^3} f_{\text{PO}_4^{3-}}}$$

### 3.- CO<sub>2</sub>, carbonatos y bicarbonatos

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{CO}_2 \text{ Total}}{\frac{([\text{H}^+])^2 f_{\text{CO}_3^{2-}}}{\text{ka}_{\text{CO}_2} \text{ka}_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{[\text{H}^+] f_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} f_{\text{CO}_3^{2-}}}{k_{\text{HCO}_3^-} f_{\text{HCO}_3^-}} + 1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{CO}_2 \text{ Total}}{\frac{[\text{H}^+] f_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} f_{\text{HCO}_3^-}}{\text{ka}_{\text{CO}_2}} + 1 + \frac{\text{ka}_{\text{HCO}_3^-} f_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}^+] f_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{CO}_2 \text{ Total}}{1 + \frac{\text{ka}_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} f_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} + \frac{\text{ka}_{\text{CO}_2} \text{ka}_{\text{HCO}_3^-}}{([\text{H}^+])^2} f_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

### 4.- Amonio

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{\text{NH}_3 \text{ Total}}{1 + \frac{\text{kwf}_{\text{NH}_4^+}}{\text{kb}_{\text{NH}_3} [\text{H}^+]} f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{\text{NH}_3 \text{ Total}}{\frac{\text{kb}_{\text{NH}_3} [\text{H}^+]}{\text{kwf}_{\text{OH}^-}} f_{\text{H}^+} f_{\text{NH}_4^+} + 1}$$

### 5.- Proteina soluble

$$[\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}^+] = \frac{\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_{\text{TOTAL}}}{1 + \frac{\text{kwf}_{\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}^+}}{\text{kb}_{\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}} [\text{H}^+]} f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}}$$

$$[C_4H_6ON] = \frac{C_4H_6ON_{TOTAL}}{\frac{kb_{C_4H_6ON} [H^+] f_{H^+} f_{C_4H_6ON^+}}{kwf_{OH^-}} + 1}$$

### 6.- Ácidos grasos (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

$$[RCOOH] = \frac{[RCOOH]_{TOTAL}}{\frac{ka_{RCOOH}}{[H^+] f_{H^+} f_{RCOO^-}} + 1}$$

$$[RCOO^-] = \frac{[RCOOH]_{TOTAL}}{1 + \frac{[H^+] f_{H^+} f_{RCOO^-}}{ka_{RCOOH}}}$$

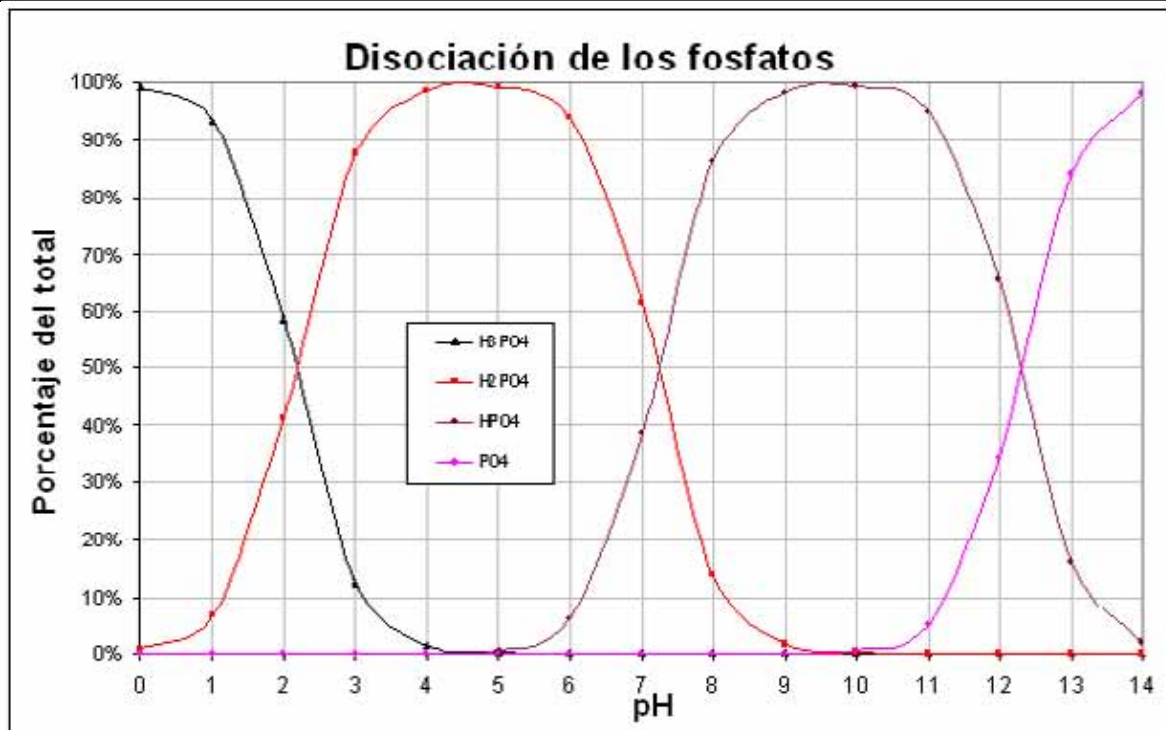
### 7.- Etanol

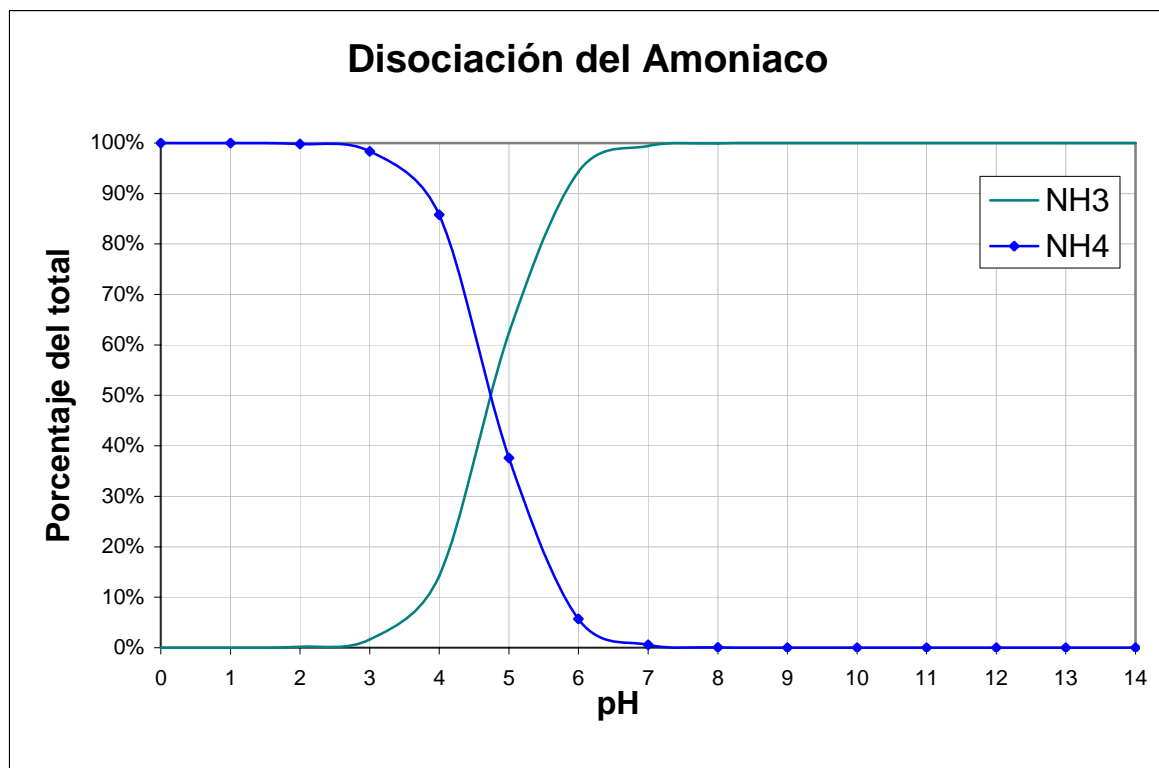
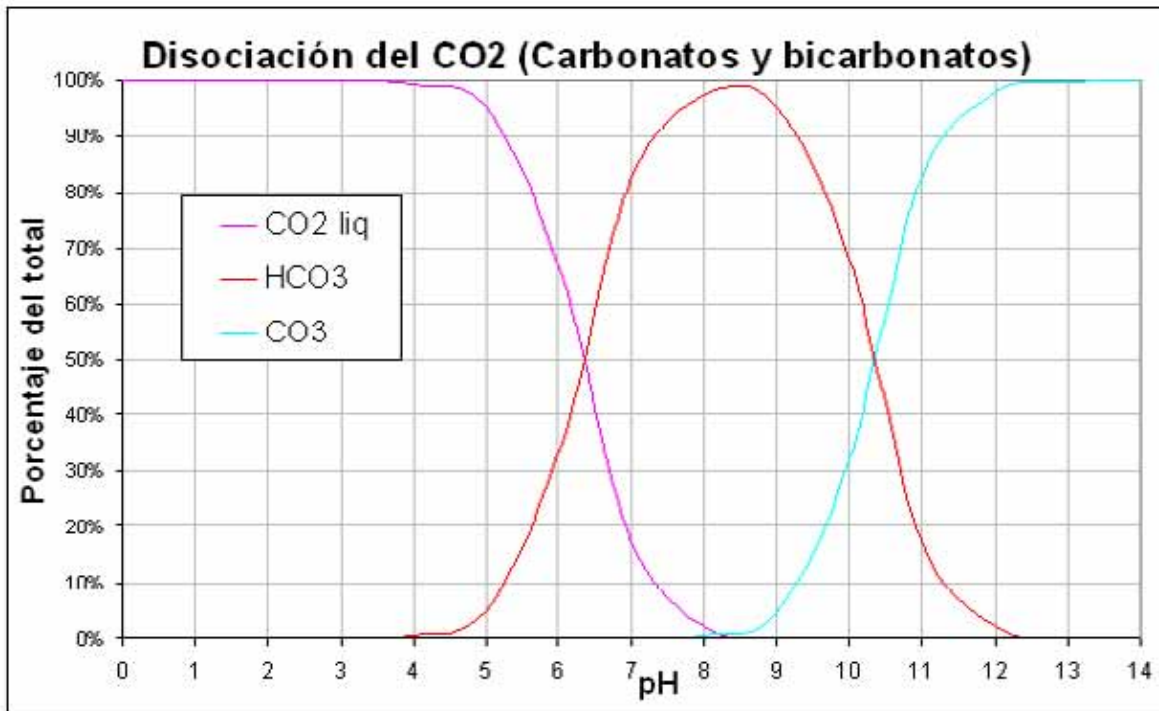
$$[ROH] = \frac{[ROH]_{TOTAL}}{\frac{ka_{ROH}}{[H^+] f_{H^+} f_{RO^-}} + 1}$$

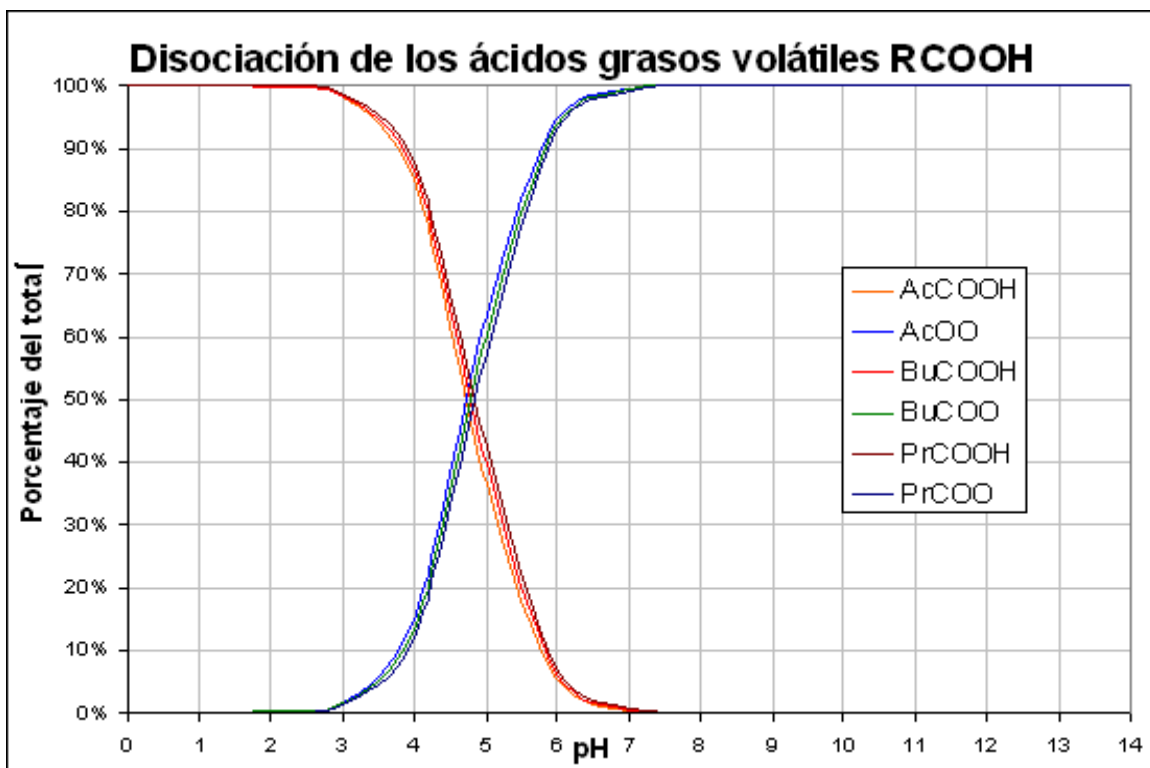
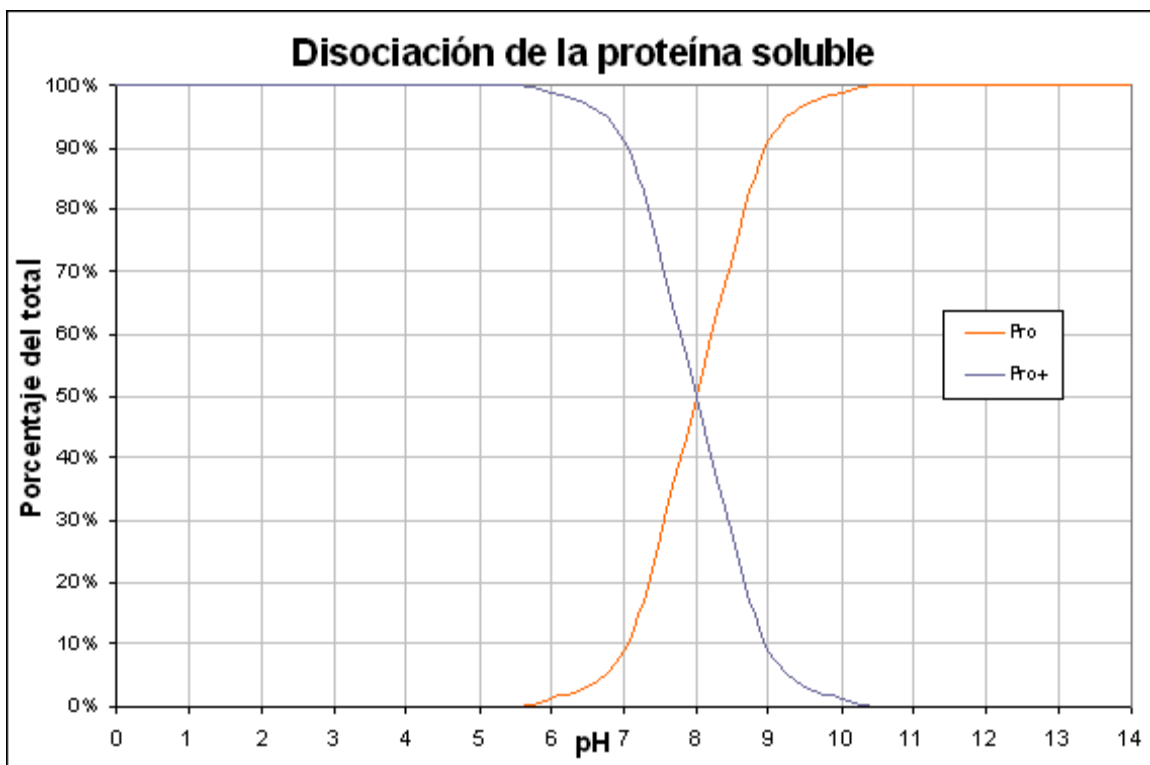
$$[RO^-] = \frac{[ROH]_{TOTAL}}{1 + \frac{[H^+] f_{H^+} f_{RO^-}}{ka_{ROH}}}$$

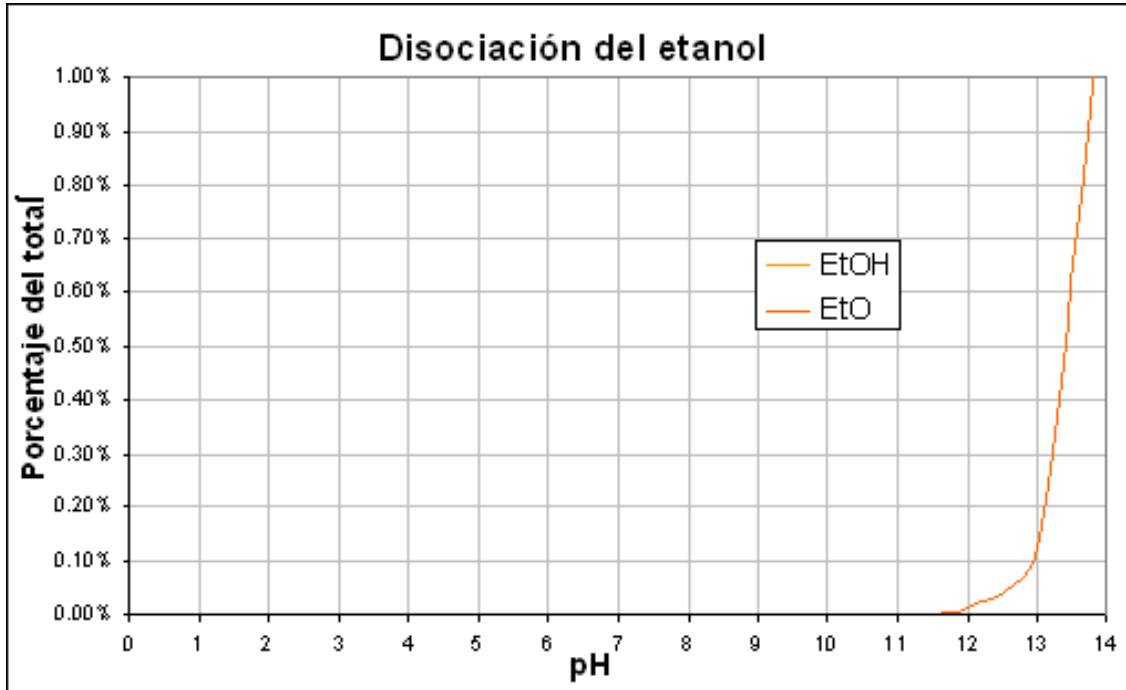
## APÉNDICE 5

### GRÁFICAS DE DISOCIACIÓN PARA LAS DIFERENTES ESPECIES CONSIDERADAS









---

## REFERENCIAS

- 1 Página del INEGI (2007), <http://inegi.gob.mx>
- 2 SEMARNAT, Dirección General de Minas, <http://semarnat.com.gob>
- 3 Bernárdez, A. 2005. El agua en cifras  
[http://www.cce.org.mx/cespedes/publicaciones/revista/revista\\_5/amaya.htm](http://www.cce.org.mx/cespedes/publicaciones/revista/revista_5/amaya.htm)
- 4 Costello, C. 2003. Acid mine drainage: Innovative treatment technologies, consulta en redes internacionales, [http://clu-in.org/download/studentpapers/costello\\_amd.pdf](http://clu-in.org/download/studentpapers/costello_amd.pdf)
- 5 Forssberg, K.S.E., Hallin, M.I. 1989. Process water recirculation in lead zinc plant and other sulphide flotation plants. En: Schumann, R., Levay, G., Dunne, R. 2002. Process water chemistry influences in base metal sulphide flotation. Water in Mining Conference. Australian Institute of Mining and Metallurgy. Brisbane, QLD. Australia.
- 6 González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos en jales ricos en pirita. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental), UNAM. México D.F.
- 7 Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral de agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química), UNAM. México D.F.
- 8 Finch, J.A. 1988. A review of water re-use in flotation. Minerals Engineering 2(1):65-85.
- 9 Steudel, R. 2000. Environmental technologies to treat sulfur pollution principles and engineering. International Water Association. London.
- 10 García-Celis, M. L. B. 2004. Bioeliminación de óxidos de azufre de efluentes. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM Iztapalapa. México D.F.
- 11 Boon, M. 2000. Bioleaching of sulfide minerals. En Environmental technologies to treat pollution-principles and engineering. Leen, P.N.L y Hulshoff Pol, L. (Eds.). International Water Association, Londres, pp 105-123.
- 12 Kuenen, J.G., Roberson, L.A, 1992, The use of natural bacterial population for the treatment of sulfur containing wastewater. Biodegradation, 3:239-254
- 13 Lens, P.N.L., Kuenen, J.G. 2001. The biological sulfur cycle, novel opportunities for environmental biotechnology. Water Science and Technology, 44(8):57-66
- 14 Kaksonen, A. H. 2001. Culturable diversity and community fatty acid profiling of sulfate-reducing fluidized-bed reactors treating acidic, metal-containing wastewater. Geomicrobiology Journal, 21:469-480
- 15 Lebduschka, V. 1993. Sulfide toxicity in anaerobic systems fed sulfate and various organics. Water Environmental Research. 65:100-109
- 16 Alvarez, M. 2003. Introducción a la Bio-Ingeniería, <http://216.47.139.198/pensim/>
- 17 Bailey, J.E., Ollis, D.F. 1986. Biochemical engineering fundamentals. McGraw Hill, Singapore

- 18 Metcalf & Eddy. 1994. 3ª Ed. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. Labor S.A. México D.F.
- 19 Anónimo. 2007, comunicación del personal de la mina
- 20 Bernal, M. 2007. Notas y material didáctico. Curso de Operaciones Unitarias. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. México D.F.
- 21 Widdel, F., Hansen, T.A. 1998. The dissimilatory sulfate and sulfur reducing bacteria. En: The prokariotes. A Handbook on the Biology of Bacteria. En García-Celis, M. L. B. 2004. Bioeliminación de óxidos de azufre de efluentes. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM Iztapalapa. México D.F.
- 22 Robertson, L.A., Kuenen, J.G. 1992. The colorless sulfur bacteria. En: The prokariotes. A Handbook on the Biology of Bacteria. en: García-Celis, M. L. B. 2004. Bioeliminación de óxidos de azufre de efluentes. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM Iztapalapa. México D.F.
- 23 Brüser, T., Lens, P., Trüper, H. 2000. The biological sulfur cycle. En Environmental technologies to treat sulfur pollution principles and engineering. En: García-Celis, M. L. B. 2004. Bioeliminación de óxidos de azufre de efluentes. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM Iztapalapa. México D.F.
- 24 Diaz D. 1998 Manual del laboratorio de microbiología, II UNAM
- 25 Polo-C., B. 2006. Effect of hydraulic retention time and attachment media on sulfide production by sulfate reduction by sulfate reducing bacteria. Journal of Environmental Engineering Science, 5:47-57
- 26 El Bayoumy, M.A. 1999. Removal of heavy metals and COD by SRB in a UAFF reactor. Journal of Environmental Engineering, 125:532-539
- 27 Annachatre, A.P. 2001. Biological reduction using molasses as a carbon source. Water Environment. 73:118:126
- 28 González-Sandoval, M.R. 2007. Comunicación personal
- 29 Singh, K.S. 1996. Low strength wastewater treatment by a USAB reactor. Bioresources Technology 55:187-194
- 30 Lens, P.N.L., Visser, A. 1998. Biotechnological treatment of sulfate rich wastewaters. Environmental Science Technology 28(1):41-88
- 31 A.H. Scragg (2005), Biotechnology for Engineers, Biological Systems in Technological Processes, Prentice Hall, New York.
- 32 UASB thecnology page <http://www.uasb.org/discover/agsv.htm>
- 33 Lettinga, G., A. F. M. van Velsen, S. W. Hobma, W. De Zeeuw, A. Klapwijk 1980. Use of upflow sludge blanket reactor concept for biological waste water treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnol. Bioengineer. 22: 699-734.
- 34 Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 35 Peck Jr., H.D., 1993. Bioenergetic strategies of the sulfatereducing bacteria. In: Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- Jorgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in sea bed: the role of



- 36 sulphate reduction. Nature 296, 643–645 En: Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 37 Ravenschlag, K., Sahm, K., Knoblauch, C., Jorgensen, B.B., Amann, R., 2000. Community structure, cellular rRNA content, and activity of sulfate-reducing bacteria in marine arctic sediments. Appl. Environ. Microbiol. 66:3592–3602.
- 38 Canfield, D.E., Des Marais, D.J., 1991. Aerobic sulphate reduction in microbial mats. Science 251, 1471–1473. En Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 39 Risatti, J.B., Capman, W.C., Stahl, D.A., 1994. Community structure of a microbial mat: the phylogenetic dimension. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 91, 10173–10177. En Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 40 Sigalevich, P., Cohen, Y., 2000. Oxygen dependent growth of the sulfate-reducing bacterium Desulfovibrio oxycinae in coculture with Marinobacter sp. strain MB in a aerated sulfate depleted chemostat. Appl. Environ. Microbiol. 66:5019–5023. Appl. Environ. Microbiol. 66:5005–5012.
- 41 Cammack, R., Fernandez, V.M., Hatchikian, E.C., 1994. Nickel–iron hydrogenase. Methods Enzymol. 243:43–68.
- 42 Zellner, G., Jargon, A., 1997. Evidence for a tungsten-stimulated aldehyde dehydrogenase activity of Desulfovibrio simplex that oxidizes aliphatic and aromatic aldehydes with flavins as coenzymes. Arch. Microbiol. 168:480–485.
- 43 Fournier, M., 2006. Function of oxygen resistance proteins in the anaerobic, sulfate-reducing bacterium Desulfovibrio vulgaris Hildenborough. En Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 44 Van Niel, E.W.J., Gottschal, J.C., 1998. Oxygen consumption by Desulfovibrio strains with and without polyglucose. Appl. Environ. Microbiol. 64, 1034–1039. En Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 45 Pohorelic, B.K.J., Voordouw, J.K., Lojou, E., Dolla, A., Harder, J., Voordouw, G., 2002. Effects of deletion of the genes encoding Fe-only hydrogenases of Desulfovibrio vulgaris Hildenborough on hydrogen and lactate metabolism. J. Bacteriol. 184:679-686.
- 46 Weingart W. 1989 The phenomenon of granulation of anaerobic sludge PhD thesis, WA University, The Netherlands
- 47 Bird R.B., W.E. Stewart, E.N. Lighthfoot 1997 Fenómenos de Transporte, un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento. Universidad de Wisconsin, Reverté, 4ta reimpression México D.F.

- 48 Gupta A, Flora J.R. 1994 Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats, I. Kinetic studies and experimentes en: García-Celis, M. L. B. 2004. Bioeliminación de óxidos de azufre de efluentes. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM Iztapalapa. México D.F.
- 49 Narnoli SK, Mehrotra I, 1997 Sludge Blanket of UASB Reactor: Mathematical Simulation Wat. Res. 31(4):715-726
- 50 Giot SR 1992 Advantages of fluidization of granular size and activity development in UASB reactors en: Narnoli SK, Mehrotra I, 1997 Sludge Blanket of UASB Reactor: Mathematical Simulation Wat. Res. 31(4):715-726
- 51 A.H. Scragg 2005, Biotechnology for Engineers, Biological Systems in Technological Processes, Prentice Hall, New York. Cap III
- 52 Jakubowski 2007 Models of Enzyme Inhibition Transport and Kinetics. <http://employees.csbsju.edu/hjakubowski/classes/ch331/transkinetics/olinhibition.htm>
- 53 Angelidaki I, Ellegaard L 1993 A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition Biotech Bioeng 42:159:166
- 54 Heidelberg, J.F., Seshadri, The genome sequence of the anaerobic, sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough. Nat. Biotechnol. 22, 554–559. en Allain D. 2006 Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, Marseille, France, Journal of Biotechnology 126:87-100
- 55 Kara, S., Balmohan, G., Shah, Y.T., Carr, N.L 1984, Hydrodynamics and Axial Mixing in a Three-Phase Bubble Column, Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, 21:584-594
- 56 Clark, K.N., 1990 “The Effect of High Pressure and Temperature on Phase Distributions in a Bubble Column,” Chemical Engineering Science, 45:2301-2307.
- 57 Saxena, S.C., Chen, Z.D., 1990, Hydrodynamics and Heat Transfer of Baffled and Unbaffled Slurry Bubble Column”, Rev. Chem. Eng., Vol. 10, (1994), pp.193. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 58 Thomas D.G. 1965 Transport Characteristics of Suspension: VIII. A Note on Viscosity of Newtonian Suspensions of Uniform Spherical Particles,” Journal of Colloid Science, Vol. 20:267-277. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 59 Guth, E., Simba, H. 1936 Viscosity of Suspensions and Solutions: III Viscosity of Sphere Suspensions, Kolloid-Z, 74:266-275. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química

- 60 Barnea, E., Mizrahi, J. A. 1973 "Generalized Approach to the Fluid Dynamics of Particulate System. Part 1 General Correlation for Fluidization and Sedimentation in Solid Multiparticle Systems," *The Chemical Engineering Journal*, 5:171-189. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 61 Roscoe, R. 1952 "The Viscosity of Suspension of Rigid Spheres," *British Journal of Applied Physics*, 3:267. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 62 Riquarts, H. P., "Disperse Zweiphasenstroemungen: Berechnungsgrundlagen und deren Anwendung," (Habilitationsschrift, TU Muenchen, 1978). En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 63 Vand, V., 1948 "Viscosity of Solutions and Suspensions. I. Theory," *Journal of Physical Chemistry*, 2:277-299. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 64 Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 65 Buffiere P, 1998, Mixing and phase hold-ups variations due to gas production in anaerobic fluidized- bed digesters: influence on reactor performance. *Biotechnol Bioeng* 60:36-43
- 66 Nigar K, Dfahir B. 2005 Bubble Column Reators Process Biochemistry 40:2263-2283
- 67 Luo X, Lee DJ, Lau R, Yang G, Fan L. 1999, Maximum stable bubble size and gas holdup in high-pressure slurry bubble columns. *AIChE J*. 45:665-85.
- 68 Krishna R, De Stewart J.W.A., Hennephof D.D., Ellenberger J, Hoefsloot H.C.J. 1994 Influence of increased gas density on hydrodynamics of bubble column reactors. *AIChE J* 40:112-9
- 69 Schumpe A, Deckwer W.D. 1987 Viscous media in tower bioreactors: Hydrodynamic characteristics and mass transfer properties. *Bioprocess Eng* 2:79-94.
- 70 Krishna R, Wilkinson PM, Van Dierendonck LL. 1991, A model for gas holdup in bubble columns incorporating the influence of gas density on flow regime transitions. *Chem Eng Sci* 46:2491-6.
- 71 Davidson JF 1999, Hydrodynamics of Fluidized Beds, Academic London, Londres.
- 72 Smith DN, Fuchs W, Lynn RJ, Smith DH, Hess M. 1984, Bubble behavior in a slurry bubble column reactor model, chemical and catalytic reactor modeling. *ACS Symp Ser*;237:125

- 73 Reilley IG, Scott DS, De Bruijn T, Jain A, Piskorz J. 1986 A correlation for gas holdup in turbulent coalescing bubble columns. Can J ChemEng 64:705–717.
- 74 Joshi JB, Sharma MM. 1979 A Circulation cell model for bubble columns. Trans Inst Chem Eng 1979;57:244–51.
- 75 Lewis, W.K. and Whitman, W.G., Principles of Gas Absorptions, Industrial Engineering Chemistry, Vol. 16, (1924), pp. 1215-1220. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 76 Shah YT, Godbole SP, Deckwer WD. Design parameters estimations for bubble column reactors. AIChE J 1982;28:353–79. En Nigar K, Dfahir B. (2004) Bubble Column Reators
- 77 Shimizu K, Takada S, Minekawa K, Kawase Y. 2004, Phenomenological model for bubble column reactors: prediction of gas holdups and volumetric mass transfer coefficients. Chem Eng J ;78:21–8.
- 78 Schumpe, A., Saxena, A.K., Fang, L.K. 1987, “Gas/Liquid Mass Transfer in a Slurry Bubble Column,” Chemical Engineering Science, 42:1787-1796. En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 79 Dewes, I., and Schumpe, A., 1997 “Gas Density Effect on Mass Transfer in the Slurry Bubble Column,” Chemical Engineering Science, 52:4105-4109 En Behkish, A. 2004 Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large Scale Slurry Bubble Column Reactors, University of Pittsburg, Tesis de Doctorado en ingeniería química
- 80 Sandoval R.S. 1992 Equilibrios Químicos en disolución en Química Analítica, teoría, ejemplos y ejercicios, UNAM Fac de Química
- 81 Castellan G.W. Fisicoquímica, 1998, Pearson, 3da edición, segunda reimpresión
- 82 Himmelblau D.M. and . Bishoff K.B Proces Analysis and Simulation, Wiley Press N.Y.
- 83 Davies M.E. 1984 Numerical Methods and Modelling for Chemical Engineers, Willey Press N.Y.
- 84 Riggs J.B. 1994, An Introduction to Numerical Methods for Chemical Engineers, University Press, L.A.
- 85 Aris R. 1978, Mathematical Modelling Techniques, Pitman London
- 86 Denn M.M. 1986 Process Modelling Longman, N.Y.
- 87 Hantos K & Cameron I 2004, Process Modelling and Model Analysis, Process System Engineering Volume 4, Academic Press
- 88 Walas S.M. 1984 Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering, University of Kansas, Kansas USA.
- 89 Penrose R. 1990, The emperor's new mind, ed Vintage en Hantos K & Cameron I 2004, Process Modelling and Model Analysis, Process System Engineering Volume 4, Academic Press

- 90 Vlyssides A.G. 2008 Simple Estimation of Granule size Distribution and Sludge Bed Porosity in a UASB Reactor, University of Athens Global NEST Journal, 10(1):73-79
- 91 Lens PNL 2004, Anaerobic Sludge Granulation Water Research 38:1376–1389
- 92 Mosey F.E. 1983 Mathematical modeling of anaerobic digestion process; regulatory mechanism form formation of short chain volatile acids from glucose, Water Sci. Technol 15:209-217
- 93 Bryers JD 1985, Structured modeling of the anaerobic digestion of biomass particulates Biotechnology Bioengineering 27:639-649
- 94 Denac M, 1988 Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses wastewater Biotechnology Bioengineering 31:1-10
- 95 Ryhiner GB 1993 Modeling and simulation of anaerobic wastewater treatment and its application to control desing, Biotechnology Bioengineering 9:332-343
- 96 Kalyuzhnyi S.V. 1998 Mathematical Modelling of Competition Between Sulphate Redcution and Methanogenesis in Anaerobic Reactors, Bioresource Technology 65:227-242
- 97 Kalyuzhnyi S.V. 1996 Batch Anaerobic Digestion of Glucose and its Mathematical Modeling II, Description, Verification and Application of Model, Bioresource Technology 59:249-258
- 98 Maloney H. 1987 anaerobic process and formation of short chain volatile acids from sacarose
- 99 Lettinga et al 1998, Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria Biodegradation 9:187-199
- 100 Kalyuzhny S.V. 2006 Dispersed Plug flow model for upflow anaerobic sludge bed reactors with focus on granular sludge dynamics J. Ind. Microbiol Biotechnol 33: 221–237
- 101 Tokiwa K. 2001 Study of Reological Properties in Sludge Bed anaerobic Reactors Journal of reological studies 10(2):34-49
- 102 González Sandoval, M.R. 2008. Generación de lixiviados acidos en jales ricos en pirita. Tesis de Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Química), en proceso, UNAM. México D.F.
- 103 Lizárraga-Mendiola L. G. 2008. Hidrogeoquímica de las presas de jales en un yacimiento de sulfuros masivos: Controles en la migración del frente ácido y metales. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Tierra (Geología ambiental). Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, en revisión, UNAM. México D.F.
- 104 Ríos-Vázquez, J.L. 2008. Diseño, construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente para el estudio de la precipitación de metales de efluentes de la industria minera. Tesis profesional (Ingeniería Química), en proceso, UNAM. México D.F.
- 105 Nieves A. Métodos Numéricos aplicados a la Ingeniería, Ed CECSA, 2da Edición, 4ta reimpresción 2005



- 106 G.D. Smith, Numerical Solution of Partial Differential Ecuations: Finite difference methods, Clarendon Press, Oxford 1985
- 107 Constantinides A, Mostoufi N, Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB applications, Prentice Hall, Int Series
- 108 Vázquez Islas M. 2007 Notas de la clase análisis matemático, posgrado en ingeniería química, Facultad de Química UNAM.
- 109 Drever 1997 Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances. [www.vaxasoftware.com/indexes.html](http://www.vaxasoftware.com/indexes.html)
- 110 García-Meza, J.V., Ramos, E., Carrillo-Chávez, A., Durán-de-Bazúa, C. (2004). Mineralogical and chemical characterization of historical mine tailings from the Valenciana mine, Guanajuato, Mexico: Environmental implications. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 72(1):170-177.
- 111 María del Refugio González-Sandoval, Liliana Lizárraga-Mendiola, Luis Alberto Pacheco-Gutiérrez, Landy Ramírez-Burgos, María del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa. 2007. Generation of mine acid tailings: Effects of water and air on the increase of sulfates formation. Presentado en el VI INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL MICROBIOLOGY & BIOTECHNOLOGY. In Honor of Professor Arny Demain. Agosto 5-12, Boston, MA, EEUU.
- 112 Liliana Lizárraga-Mendiola, María del Refugio González-Sandoval, María del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa. 2007. Presentado en el VI CONGRESO INTERNACIONAL Y XII NACIONAL DE CIENCIAS AMBIENTALES. Contaminación del agua superficial por drenaje ácido de mina (DAM) en el estado de México. Junio 6-8, Chihuahua, Chih. México.
- 113 Iván René Rincón Acelas. 2008. Cinética de la degradación anaerobia termofílica de vinazas de caña. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental), UNAM. México D.F.

## NOMENCLATURA

### Capítulo 2.

a	Número de átomos de A en la molécula (sección 2.22, ecuación de equilibrio de precipitación), límite de un intervalo (sección 2.24)
A	Constante de la ecuación del coeficiente de difusión
A	Cualquier especie química (sección 2.22, ecuación de equilibrio de precipitación)
A'	Constante propia del sistema (Sección 2.17)
Ar	Número de Arquímedes
As	Área de sección transversal
b	Número de átomos de B en la molécula (sección 2.22, ecuación de equilibrio de precipitación), límite de un intervalo (sección 2.24)
B	Cualquier especie química (sección 2.22, ecuación de equilibrio de precipitación)
B'	Constante propia del sistema (Sección 2.17)
b <sub>b</sub>	Diámetro de burbujas
C	Constante (Sección 2.19)
C*	Concentración del producto de interés en equilibrio en la interfase líquido-gas
C'	Constante de la ecuación de Hückel
C <sub>D</sub>	Coeficiente fricción
C <sub>L</sub>	Concentración del producto de interés en el seno del líquido
C <sub>sol</sub>	Concentración de sólidos
CIDT	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la empresa minera cooperante
D	Coeficiente de difusión
d <sub>GR</sub>	Diámetro de los agregados o gránulos de lodo
d <sub>rea</sub>	Diámetro del reactor
d <sub>s</sub>	Diámetro del sólido
E	Enzima
EIS	Complejo enzima, sustrato, inhibidor, incapaz de dar el producto "P"
E <sub>o</sub>	Concentración total de enzima
ES	Complejo enzima-sustrato
f	Coeficiente de actividad (el subíndice indica la especie) o función (sección 2.24)
F <sub>(pH)</sub>	Función reguladora o moduladora de actividad en función del pH
F <sub>A</sub>	Fuerza de arrastre o fricción
F <sub>C</sub>	Fuerza de corte
F <sub>f</sub>	Fuerza de flotación o que impulsa a la partícula hacia arriba
F <sub>g</sub>	Fuerza ejercida por la gravedad sobre el gránulo
FI	Fuerza iónica

---

g	Aceleración de la gravedad
h	Coefficiente de la expansión de una función con series de Taylor, utilizado para describir el incremento de la variable "x".
HA <sup>-</sup>	Acetato
He	Constante de Henry
I	Inhibidor
j	Variable utilizada en la expansión sobre un punto de una función, utilizando series de Taylor
k	Constante de proporcionalidad, en la sección 2.24 representa el incremento de la variable (expansión en series de Taylor alrededor de un punto).
K1	Solubilidad intrínseca
k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , k <sub>3</sub>	Constantes de velocidad cinética
K2	Constante de disociación de la molécula proveniente del sólido ya disuelto
Ka	Constante de acidez o de disociación ácida (el resto del subíndice indica de qué especie)
k <sub>d</sub>	Coefficiente de decaimiento endógeno
K <sub>I</sub>	Constante de equilibrio del complejo [EI] (formación y destrucción)
k <sub>L</sub>	Coefficiente de transferencia de masa líquido-gas
k <sub>L</sub> a	Coefficiente de transferencia de masa por unidad de área interfacial líquido-gas o coeficiente volumétrico de transporte de materia del lado del líquido
K <sub>m</sub> = (k <sub>2</sub> +k <sub>3</sub> )/k <sub>1</sub>	Constante cinética de consumo medio
Ks	Constante del producto de solubilidad
L	Altura promedio a la cual los gránulos de lodo se elevan
LA <sup>-</sup>	Lactato
m	Masa de agua (de un elemento del reactor analizado)
M <sub>L</sub>	Transferencia de masa interfacial (del líquido a la fase gaseosa)
m <sub>s</sub>	Masa del sólido (en general)
M <sub>s</sub>	Precipitados formados con los metales (material transferido a la fase sólida)
m <sub>ST</sub>	Masa total de microorganismos
m <sub>sTot</sub>	Masa total de sólido (en general)
n	Exponente, cualquier número
n	Número de burbujas, coeficiente en la serie de Taylor (sección 2.24)
N	Número de particiones o divisiones de un intervalo
N <sub>GR</sub>	Número de gránulos de lodo
O	Error que se tiene al cortar una serie de Taylor
P	Producto
PA <sup>-</sup>	Propionato
PH	Potencial hidrógeno



---

$pH_{LL}$	Valor de pH bajo (ácido) en donde ha disminuido al 50% la actividad modulada
$pH_{UL}$	Valor de pH alto (básico) al cual ha disminuido al 50% la actividad modulada
$P_i$	Presión parcial
$q$	Velocidad superficial del gas, definida como el flujo volumétrico de gas que pasa por una sección transversal del reactor
$r'_g$	Tasa <u>net</u> a de proliferación o “crecimiento” bacteriano
$Re$	Número de Reynolds
$r_g$	Tasa de proliferación o “crecimiento” bacteriano
$Rg$	Tasa de proliferación o “crecimiento” de la bacteria “k”
$r_{max}$	Tasa de reacción máxima
$r_{reactor}$	Radio del RALLFA
$r_s$	Velocidad total del proceso
$r_{sol}$	Radio de la partícula sólida (del lodo granular)
$r_{su}$	Tasa de utilización del sustrato
$S$	Sustrato
$SST$	Sólidos suspendidos totales
$SSV$	Sólidos suspendidos volátiles
$ST$	Sección transversal
$S_{TOT}$	Sulfuros totales
$t$	Tiempo
$T$	Intervalo de tiempo entre una burbuja y otra
$u$	Velocidad ascendente promedio de la masa de agua después de la salida de la burbuja en cualquier tiempo “t” (provocada por la ascensión de las burbujas)
$U$	Velocidad promedio de la masa de agua alrededor de los sólidos
$u'$	Velocidad descendente promedio de la masa de agua después de la salida de la burbuja en cualquier tiempo “t” (provocada por la ascensión de las burbujas)
$U_a$	Velocidad de la masa de agua inmediatamente después de que la burbuja sale
$U_p$	Velocidad promedio inducida a los sólidos por las burbujas de gas que suben
$V_{as}$	Velocidad ascendente (carga hidráulica)
$V_b$	Velocidad de ascensión de las burbujas
$V_{BU}$	Volumen promedio de una burbuja
$V_{GR}$	Volumen de los gránulos o agregados de lodo
$V_s$	Velocidad de sedimentación
$V_{sed}$	Velocidad de sedimentación
$V_{sol}$	Volumen del sólido (para los gránulos de lodo bacteriano, se consideran esferas con un volumen de $1/6\pi d^3$ )
$V_T$	Volumen total del reactor

---

X	Concentración de bacterias
x	Posición respecto al eje horizontal, variable dependiente
y	Variable independiente
Y	Coeficiente máximo de reproducción bacteriana, definido como la relación de la masa de células formadas en comparación con la masa consumida de sustrato consumida
$Y_{obs}$	Coeficiente máximo observado de reproducción bacteriana, definido como la relación de la masa de células formadas en comparación con la masa consumida de sustrato consumida
z	Posición respecto al eje vertical
Z	Carga del ion

### Letras griegas

$\alpha$	Signo de proporcionalidad
$\beta$	Constante de proporcionalidad
$\Delta$	Intervalo de valores, ubicados entre dos límites
$\epsilon_F$	Retención de fase en el reactor
$\epsilon_{PO}$	Porosidad del lecho
$\epsilon_S$	Retención de sólidos
$\epsilon_g$	Retención del gas
$\eta$	Viscosidad del líquido (o la viscosidad de la mezcla en kg/ms)
$\eta_{eff}$	Viscosidad efectiva de la lechada
$\eta_L$	Viscosidad del líquido (agua)
$\eta_{Le}$	Viscosidad de la lechada (agua)
$\mu$	Tasa específica de crecimiento del microorganismo, en la sección 2.24 es una variable utilizada en la deducción del método de Runge-Kutta con valores entre cero y uno
$\lambda$	Es una variable utilizada en la deducción del método de Runge-Kutta, con valores entre cero y uno
$\mu_{max}$	Tasa específica máxima de crecimiento del microorganismo
$\pi$	Número de veces que es mayor la circunferencia de un círculo respecto al diámetro del mismo (3.141592...)
$\rho_G$	Densidad del gas
$\rho_{GR}$	Densidad de los gránulos de lodo
$\rho_L$	Densidad del líquido (agua)
$\rho_{Lec}$	Densidad de la lechada
$\rho_s$	Densidad del sólido (en general)
$\rho_{sol}$	Densidad del lodo
$\sigma_L$	tensión superficial del líquido
T	Esfuerzo de corte

## Nomenclatura del modelo, presentado en el capítulo IV

### Subíndices entre paréntesis y variables de integración

z	Posición vertical en el reactor (dm)
t	Tiempo (día)
k	Especie o grupo de bacterias "k"
i	Especie "i" disuelta en la mezcla del reactor y/o especie gaseosa
T	Temperatura (°C o K)
[..]	concentración de...(g o mol /dm <sup>3</sup> )
H	Altura total del reactor, (dm)

### Notación de variables

X	Concentración de microorganismos (g o mol/L)
D	Coeficiente de difusión (dm <sup>2</sup> /d)
V	Velocidad (dm/d)
R	Reacción química, tasa de reacción química (g o mol/dm <sup>3</sup> d)
V <sub>i</sub>	Reactor, referente a alguna propiedad o dimensión del reactor
THR	Tiempo de residencia hidráulico (d)
G	constante de aceleración gravitatoria
A	Constante, su subíndice indica a qué ecuación pertenece.
D	Diámetro promedio (dm)
I	Función que toma en cuenta la inhibición, adimensional
EXP	Función exponencial
Q	Velocidad superficial del gas, flujo volumétrico de gas pasando por una sección transversal del reactor (dm/d)
Re	Número de Reynolds, tasa entre fuerzas inerciales y viscosas, adimensional
Ar	Número de Arquímedes, fuerzas de flotación entre fuerzas viscosas, adimensional
SSV	Sólidos suspendidos volátiles (g/dm <sup>3</sup> )
SST	Sólidos suspendidos totales (g/dm <sup>3</sup> )
M	Masa sólida (g o mol)
N	Concentración de soluto (g o mol/dm <sup>3</sup> )
M	Transferencia de masa a otra fase (g o mol/dm <sup>3</sup> d)
P	presión (Pa o atm)
K <sub>m</sub>	Constante cinética de saturación de Monod (g o mol/dm <sup>3</sup> )
S	Sustrato que es determinante en la cinética (puede ser cualquier especie disuelta) (g o mol/dm <sup>3</sup> )
F	Función reguladora o moduladora, que modula según...(ver subíndice)
K	Constante cinética (d <sup>-1</sup> )
K	Constante cinética, de equilibrio de inhibición (g o mol del inhibidor /dm <sup>3</sup> ) o de equilibrio fisicoquímico (unidades según la reacción en equilibrio).
Q	Flujo volumétrico de gas (dm <sup>3</sup> /d)
V <sub>o</sub>	Volumen (dm <sup>3</sup> )

**letras griegas**

$\eta$	Viscosidad (g/(dm*d)).
$\rho$	Densidad (dm <sup>3</sup> )
$\varepsilon$	Retención de, espacio ocupado por... (adimensional)
$\mu$	Tasa de crecimiento específico (por día o d <sup>-1</sup> )

**subíndices**

F	Final
A	Activos
IN	Inactivos
G	Reproducción bacteriana
D	Muerte o inactivación bacteriana
LI	Destrucción celular, lisis
AS	Ascendente
SE	Sedimentación
V	Volumen (dm <sup>3</sup> )
S	Área de sección transversal (dm <sup>2</sup> )
ME	Mezcla (la que existe en el interior del reactor)
H <sub>2</sub> O	Agua
GR	Gránulo de lodo
S	Sólido(a)
GR	Gránulo de lodo
SA	Sólidos activos o bacterias vivas
SIN	Sólidos inactivos o bacterias muertas o inactivas
PR	Producto, producción de...
CO	Reactivo, consumo de...
Max	Valor máximo
SU	Sustrato, relacionado con un sustrato
NC	No competitiva (refiriéndose a la inhibición)
CO	Competitiva (refiriéndose a la inhibición)
AC	Incompetitiva (refiriéndose a la inhibición)
pH	Potencial de hidrógeno
I	Sustancia soluble, inhibidor (g o mol/dm <sup>3</sup> ), que puede ser cualquier sustancia "i"
UL	Límite superior, para este caso es el pH alto (básico) al cual ha disminuido al 50% la actividad microbiana "k" modulada
LL	Límite inferior, para este caso es el pH bajo (ácido) en donde ha disminuido al 50% la actividad microbiana "k" modulada
B	Indica que puede ser cualquier reacción asociada a las bacterias, como G, D, LI
To	Temperatura de referencia (°C)
Tot	Total, todo
Mol	Molar
ATM	Atmósfera, atmosférico(a)
G	Gas, gaseoso

$k_{La}$	Coefficiente de transferencia de materia entre el líquido y el gas ( $\text{día}^{-1}$ )
He	Constante de Henry ( $\text{Pa} \cdot \text{dm}^3 / (\text{g o mol})$ ).

**Glosario.**

Alcance	Capacidad física, intelectual o de otra índole que permite realizar o abordar algo o acceder a ello
BMG	Bacterias Metanogénicas
BSR	Bactrerias Sulfatorreductoras
CD	Disco compacto, o " <i>Compact Disk</i> " en inglés
Intemperie	Del latín <i>intemperies</i> . Desigualdad del tiempo. A cielo descubierto, sin techo ni otra protección
Intemperización o Intemperismo	Palabras que no existen en el Diccionario de la RAE (Real Academia Española) se utilizan para tipificar los procesos que ocurren sobre los materiales por efectos de los cambios climáticos (vientos, lluvia, diferencias de temperatura) y de los organismos (microorganismos, plantas, animales)
Jal o jales	Del náhuatl " <i>xalli</i> ", arenas finas, son residuos sólidos conformados por finas partículas minerales fluidificados en agua que incluyen, entre otros materiales, metales y metaloides potencialmente tóxicos en elevadas concentraciones
Mena	Cuerpo de roca de composición mineralógica uniforme, generalmente metálica que, en forma de cuerpos continuos, forma parte de las reservas económicas de un yacimiento
Parsimonia	Es un principio que indica que la solución o la explicación de un problema generalmente es la más simple. Del lat. <i>parsimonia</i> . <b>2.</b> f. Frugalidad y moderación en los gastos. <b>3.</b> f. Circunspección, templanza
Pirita	Sulfuro ferroso, $\text{FeS}_2$ conocido también como "oro de los tontos"
Zacazonapan	Palabra de origen náhuatl, proveniente de 3 vocablos que son; " <i>zacatzontetl</i> ", que significa "césped o pasto", " <i>atl</i> " "agua" y " <i>pa</i> ", significa " <i>en</i> ", lo que en conjunto significa "lugar en el agua con césped, pasto o zacates"