



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**Modelado del comportamiento no
isotérmico de un reactor
anaeróbico**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Uriel Gracia Medrano Salat

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Federico Méndez Lavielle



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



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.

A mis padres
y hermanos
que son tantos

Porque la familia no son vínculos de sangre
si no personas escogidas a voluntad.

Agradecimientos

*Los trabajadores no tienen nada que perder,
salvo sus cadenas.*

Carlos Marx

Porque pude concluir esta tarea que parecía infinita, gracias al apoyo y compañía de todos ustedes a lo largo de los años. Espero que sirva este espacio para darles una pequeña sonrisa como agradecimiento de su inspiración y motivación. Esto es solo un pequeño paso de un largo caminar en la lucha por una mejor vida, la que todos merecemos vivir.

Más que todo, quiero agradecer a mis madres Lola, Ester y Antonio por guiarme todos estos años, cada uno en su peculiar manera. Ustedes son el soporte que me permite lanzarme sin dudarlo a luchar por un mundo mejor, aunque los vuelva locos saben que estoy haciendo lo correcto. Gracias por todas las experiencias y locuras que han marcado mi vida, su historia es mi historia.

A mis hermanos Natalia y Antonio, que me han dado su amor incondicional. Gracias por todo el cariño y cuidado que me han dado, por todas las enseñanzas buenas y malas. Siempre estar con ustedes me da la mayor felicidad.

A Montse y Adrián, Gracias por todas las enseñanzas que me han dado, por el apoyo incondicional, por darme la mejor de las familias. Ustedes me han enseñado que la familia no son vínculos de sangre sino personas elegidas a voluntad.

A todos ustedes pequeños bastardos que son lo que más quiero en este mundo, Omar, Manu, Andreas, Santiago, Julián, Rafael, Azul, Nicolás, Paloma, Cesar, Octavio, Adriana, Tazio, Matías, Eva, Lucia, Marco, Vale, Lau, Emilio, Andrés, Sebastián, Pablo. Gracias por compartir este espacio y este tiempo, por su compañía en todos mis triunfos y todas mis fracturas. Ya nos hemos formado lo suficiente, ahora es momento de tomar el presente en nuestras manos y comprendiendo la realidad que vivimos afrontar nuestro porvenir.

A Karime, gracias por todo tu amor, paciencia y confianza; por acompañarme a tantas aventuras. Tu compañía estos últimos meses que han parecido años, me ha dado la fuerza para seguir adelante luchando.

A toda mi familia catalana, por todos esos veranos e inviernos que hacen las mejores vacaciones del mundo. Me encantaría poder dividirme en dos para estar con ustedes más tiempo, pero la vida me ha llamado por estas tierras y debo hacerle caso. Siempre están en mi cabeza y mi corazón, los extraño cada día. Llevo todas sus enseñanzas en mis aventuras.

A toda mi familia tepoztiza, qué bello es compartir este hermoso lugar con todos ustedes, agradezco profundamente el apoyo y compañía que me han dado todos estos años. Ya estoy listo para ayudar construir esa comunidad que tanto queremos.

A todos mis camaradas del Grupo de Acción Revolucionaria ustedes son la razón de mi lucha, su trabajo me ha formado para afrontar este mundo y confrontar las desigualdades que en el existen. Lo que más agradezco es poder decir que mi Cubículo, mi Brigada, mi Juventud y mi Grupo son el principal referente de lucha que nuestro país tiene y que junto con las comunidades rurales y el pueblo organizado ¡Venceremos!

A mis grandes maestros, Walter y Esteban por confiar ciegamente en mí, por estar conmigo en la buenas y en las malas, gracias infinitas. Genoveva, Emilia, Shahin, Manu, Ernesto y Mitzy también ustedes son mis grandes maestros, gracias por subirse al barco solo con ustedes podremos lograr este viaje. Estamos generando las raíces pronto cosecharemos los frutos.

A esos maestros que buscan la libertad de su pueblo. Fede a ti te debo este gran trabajo y espero poder pagártelo con una ciencia e ingeniería que sean revolucionarias. De aquí en adelante comienza la verdadera chamba, gracias por tu compañía estos últimos años en la facultad.

A mis compañeros ingenieros, por las buenas borracheras y las tareas sin descanso, por todas esas tareas que me pasaron y los exámenes que hicimos en equipo. Los ingenieros solo tenemos sentido si trabajamos con el pueblo y para el pueblo, está en nuestras manos cambiar este mundo, ya saben que siempre los estaré esperando junto a las comunidades que tanto nos necesitan.

A todas las comunidades que en estos últimos años me han dado techo, comida, compañía y tanto que aprender, junto a ustedes le doy sentido a mi labor de ingeniero. Y a todos los voluntarios y compañeros de trabajo que han hecho posible que nuestros proyectos salgan adelante. Entre ellos agradecer a los nuevos compañeros que han surgido de las jornadas de reconstrucción en apoyo a los afectados por el sismo del 19S: Olga, Iván, Juan y todos los compañeros de LED espero que este sea el inicio de un muy largo camino.

A todas esas lindas personas que se han cruzado por mi camino y me han dado grandes experiencias y enseñanzas.

Finalmente, a la Universidad Nacional Autónoma de México y el pueblo que le da gloria, gracias por todo el conocimiento compartido y la motivación que me han dado por luchar. Espero poder pagarlo algún día.

Resumen

*Mucha gente pequeña,
en lugares pequeños,
haciendo cosas pequeñas,
puede cambiar el mundo.*

Eduardo Galeano

En resumidas cuentas, lo que quiero es transformar la mierda en oro.

La degradación anaerobia puede ser una buena opción para el manejo de residuos sólidos orgánicos, siendo una alternativa que resuelve los problemas de contaminación y genera productos con alto valor agregado. En el régimen termofílico el tiempo de digestión se reduce hasta en un 50% lo cual permite una reducción de los volúmenes de trabajo con la misma carga orgánica, presentando una solución interesante para los lugares donde el espacio es reducido y la carga orgánica alta, como puede ser las ciudades. El manejo de reactores con regímenes termofílicos presenta problemas de inestabilidad, ya que las bacterias termofílicas son muy sensibles a variaciones de temperatura, por lo que se deben utilizar sistemas de control térmico de gran precisión. Un fenómeno que se ha presentado en la actualidad en sistemas termofílicos y mesofílicos es el de autocalentamiento de los reactores, lo que implica la generación de calor dentro del reactor por medio de reacciones bioquímicas. Este fenómeno no es contemplado en los sistemas

de control térmico, por lo cual el calor generado no se utiliza y además se requiere utilizar el sistema de enfriamiento para restar este efecto, lo cual implica un gasto energético innecesario. La temperatura es una variable fundamental en los sistemas anaerobios, cuyo comportamiento dinámico influye en multitud de procesos que ocurren en el reactor. Por tanto, realizar modelos térmicos más reales es necesario. En consecuencia, en el presente trabajo se estudia el proceso de degradación biológica con un modelo no isotérmico.

Se planteó un modelo del proceso de metanogénesis acetoclástica en un reactor CSTR no-isotérmico, utilizando tres ecuaciones del balance de masa: velocidad de acumulación del sustrato, de los microorganismos y del biogás, y una ecuación de balance de energía donde se presenta la generación de calor en la reacción exotérmica de consumo de sustrato por los microorganismos. Para poder estudiar el campo de soluciones de este modelo, se realizó la adimensionalización de las ecuaciones; utilizando el número de Damköhler (Da) y el número de Zeldovich (Ze) como parámetros principales que nos ayudan a definir las condiciones bajo las cuales sucede la reacción. Para plantear soluciones numéricas a este modelo se utilizaron parámetros obtenidos de la bibliografía, con los cuales se generaron los valores adimensionales y a partir de estos se exploró un amplio rango de valores para generar las gráficas de comportamiento del modelo.

Se realizó un programa en Matlab para resolver el sistema de ecuaciones del modelo utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden; con el cual se generaron las tablas con las múltiples soluciones para los diferentes valores de los parámetros adimensionales en estudio. A partir de estas tablas se construyeron las gráficas para analizar los efectos de los parámetros adimensionales. Por cada parámetro se realizaron cinco gráficas: la primera donde se puede observar el efecto de ese parámetro en el comportamiento de la temperatura máxima (curva de ignición), y en las siguientes se presenta el comportamiento temporal de las variables dependientes con base en los diferentes valores del parámetro adimensional (campo de soluciones).

Este trabajo como primer análisis en el que se considera el reactor mediante una operación no isotérmica nos presentará resultados muy interesantes y abre un abanico de

posibilidades para continuar investigando el carácter multivariable de las reacciones muy complejas que se llevan a cabo en los reactores anaeróbicos. Los resultados más relevantes se muestran en: la Figura 5.4 Curva de la temperatura máxima en función del Damköhler, Proceso de encendido del reactor., donde se observa claramente que para valores del número de Damköhler menores a 3.4 no hay reacción, para valores de 3.4 a 4.4 se encuentra un rango de transición y para valores mayores a 4.4 sucede la digestión. Además, el número de Damköhler nos ofrece una expresión con la cual se puede predecir el tiempo de retención hidráulico ligado a la cinética química del proceso.

$$HRT = \frac{V}{v_0} = \frac{Da_g}{A_g} \cdot \exp(Ze_g)$$

Y en la Figura 5.15 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Épsilon, donde se observa el incremento significativo de temperatura del sustrato al variar el parámetro adimensional \mathcal{E} ; con lo cual muestra que para valores de \mathcal{E} entre 0.0011 y 0.01 hay condiciones en las cuales se presenta el fenómeno de auto-calentamiento.

El presente trabajo muestra las bondades del análisis adimensional, permitiendo identificar un comportamiento generalizado de los reactores anaeróbicos con una aproximación no isotérmica del carácter multivariable de la reacción.

Índice

PORTADA.....	I
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTOS	VII
RESUMEN.....	XI
ÍNDICES	XV
ÍNDICE	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABLAS	XXIII
PARTE I CONCEPTOS BÁSICOS	1
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	3
1.1. <i>Introducción</i>	3
1.2. <i>Objetivos</i>	5
CAPÍTULO 2 DEGRADACIÓN ANAEROBIA.....	7
2.1. <i>Breve historia de la degradación anaerobia</i>	8
2.2. <i>Productos finales de la degradación anaerobia</i>	9
2.3. <i>La importancia de la degradación anaerobia</i>	10
2.4. <i>El proceso microbiológico y bioquímico de la degradación anaerobia</i>	11
2.4.1 Hidrólisis.....	13
2.4.2 Acidogénesis o etapa fermentativa	16
2.4.3 Acetogénesis.....	18
2.4.4 Metanogénesis.....	20
2.5. <i>Investigación y desarrollo de los digestores anaerobios</i>	22
2.6. <i>Funcionamiento básico de un digestor, condiciones de operación</i>	23
2.6.1 Temperatura.....	24
2.6.2 Contenido de nutrientes	28
2.6.3 Tiempo de retención hidráulico y velocidad de carga orgánica	29
2.6.4 Tamaño de partícula.....	31

2.6.5 Agitación.....	32
2.6.6 pH y alcalinidad.....	32
2.6.7 Tóxicos e inhibidores.....	33
2.7. <i>Ventajas y Desventajas de la degradación anaerobia termofílica</i>	35
2.7.1 Ventajas.....	35
2.7.2 Desventajas.....	36
2.8. <i>Autocalentamiento de Digestores Anaeróbicos</i>	37
CAPÍTULO 3 CINÉTICA DE LAS REACCIONES BIOLÓGICAS.....	43
3.1. <i>Producción teórica de biogás</i>	45
3.2. <i>Modelos con cinética de la reacción</i>	48
3.2.1 Cinética de crecimiento.....	49
3.2.2 Cinética de la degradación del sustrato.....	57
3.2.3 Cinética de la formación de productos.....	60
PARTE 2 MODELO DE ESTUDIO	63
CAPÍTULO 4 MODELADO DEL SISTEMA.....	65
4.1. <i>Modelo Físico</i>	66
4.1.1 Reactores Químicos Ideales.....	66
4.1.2 Biorreactores.....	69
4.1.3 Modelo seleccionado.....	71
4.2. <i>Modelo Matemático</i>	72
4.2.1 Balance de Masa.....	72
4.2.2 Balance de Energía.....	75
4.3. <i>Adimensionalización de las Ecuaciones</i>	76
4.3.1 Parámetros adimensionales iniciales.....	76
4.3.2 Parametrizando la ecuación de balance de energía.....	78
4.3.3 Ecuaciones adimensionales de balance de masa.....	80
4.4. <i>Discusión General de los Parámetros</i>	84
4.4.1 Ecuación adimensional de la variación de la temperatura del sustrato.....	84
4.4.2 Ecuación adimensional de la variación de la concentración de sustrato.....	85
4.4.3 Ecuación adimensional de la variación de la concentración de microorganismos.....	86
4.4.4 Ecuación adimensional de variación de la concentración de biogás.....	87
CAPÍTULO 5 SOLUCIÓN Y RESULTADOS.....	89
5.1. <i>Solución Numérica</i>	90
5.2. <i>Selección de parámetros para la simulación numérica</i>	91
5.2.1 Energía de activación y Factor de frecuencia.....	92
5.2.2 Propiedades Termodinámicas del Sustrato y los Microorganismos (ρ , C_p , $Q_{reacción}$).....	96
5.2.3 Parámetros estequiométricos, cinéticos y experimentales.....	97
5.3. <i>Parámetros Adimensionales</i>	99
5.4. <i>Efectos de Damköhler</i>	103
5.4.1 Temperatura contra Damköhler. Rangos de la reacción.....	103
5.4.2 Temperatura contra Tiempo variando Damköhler.....	104
5.4.3 Concentraciones contra Tiempo variando Damköhler.....	107
5.5. <i>Efectos de Beta</i>	111
5.5.1 Temperatura contra Beta. Rangos de reacción.....	111
5.5.2 Temperatura contra Tiempo variando Beta.....	112
5.5.3 Concentraciones contra Tiempo variando Beta.....	114
5.6. <i>Efectos de Épsilon</i>	118
5.6.1 Temperatura contra Épsilon. Rangos de reacción.....	118

5.6.2 Temperatura contra Tiempo variando Épsilon	119
5.6.3 Concentraciones contra Tiempo variando Épsilon	121
5.7. <i>Discusión de Resultados</i>	125
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES.....	127
6.1. <i>Conclusiones</i>	127
ANEXOS	133
1. <i>Programa principal con variación de Damköhler</i>	133
2. <i>Función para sistemas de ecuaciones diferenciales con RK4</i>	136
BIBLIOGRAFÍA	139

Índice de figuras

Figura 2.1 Esquema de reacciones de la digestión anaeróbica de materiales poliméricos (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991). <i>Los números indican la población bacteriana responsable del proceso; 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas.</i>	12
Figura 2.2 las tres etapas de la fermentación del metano y el porcentaje de flujo de energía contenido en cada etapa de transformación de la materia orgánica compleja hasta el metano representado por la demanda química de oxígeno. (McCarty, 1981) ...	13
Figura 2.3 Simplificación de las rutas metabólicas de degradación de la glucosa por las bacterias acidogénicas (Mosey, 1983).	18
Figura 2.4. Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura.....	26
Figura 2.5. Tiempo de retención hidráulica para la digestión de desechos municipales en función de la temperatura del sustrato.	31
Figura 2.6 Termodinámica del principal digestor, en la planta de biogás de Reidling (Austria), en el periodo representativo de marzo 2004 (Lindorfer et al., 2004).....	38
Figura 2.7 Impacto del cambio de sustrato en la temperatura del digestor y la tasa de enfriamiento (Lindorfer et al., 2004)	39
Figura 3.1 Resumen del rendimiento medio de metano obtenido mediante la digestión anaerobia de los diferentes sustratos (Appels et al., 2011).....	47
Figura 3.2. Fases de crecimiento de un cultivo bacteriano y la respectiva tasa de crecimiento (Angelidaki, et al., 1993)	49
Figura 3.3. Velocidad específica de crecimiento dependiente de la concentración del sustrato (Monod, 1949)	52
Figura 3.4 Velocidad de máximo crecimiento específico dependiente de la concentración del sustrato para diferentes valores de pH (Andrews & Graef, 1971)	55
Figura 3.5 Variación de la tasa de crecimiento con respecto a la temperatura (Buhr & Andrews, 1977)	57

Figura 3.6 Comparación de los diferentes tipos de: degradación del sustrato, crecimiento bacteriano y formación de productos (Kythreotou et al. 2014)	61
Figura 4.1 Reactores ideales: BR (a), CSTR (b), y PFR (c) (Caccavale, et al., 2011). ...	67
Figura 4.2. Proceso de crecimiento celular (Fogler, 2001).....	69
Figura 4.3 Esquema del reactor seleccionado para el estudio	71
Figura 5.1 Gráfica de Arrhenius de las velocidades de crecimiento y muerte	95
Figura 5.2 Disipación de masa y energía durante la fermentación anaeróbica de glucosa con un pH de 7 (Gallert & Winter 2005).....	97
Figura 5.3 Diagrama simplificado de las reacciones y procesos que ocurren en un sistema de digestión anaeróbico (Balmant et al., 2014).	98
Figura 5.4 Curva de la temperatura máxima en función del Damköhler, Proceso de encendido del reactor.	104
Figura 5.5 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Damköhler	106
Figura 5.6 Curvas de concentración de microorganismos contra tiempo para diferentes valores de Damköhler.....	108
Figura 5.7 Curvas de concentración de sustrato contra tiempo para diferentes valores de Damköhler	109
Figura 5.8 Curvas de concentración de biogás contra tiempo para diferentes valores de Damköhler	110
Figura 5.9 Curva de la temperatura en función de Beta	112
Figura 5.10 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Beta	113
Figura 5.11 Curvas de concentración de microorganismos contra tiempo para diferentes valores de Beta	115
Figura 5.12 Curvas de concentración de sustrato contra tiempo para diferentes valores de Beta	116
Figura 5.13 Curvas de concentración de biogás contra tiempo para diferentes valores de Beta	117
Figura 5.14 Curva de Temperatura en función de Épsilon	119
Figura 5.15 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Épsilon .	120
Figura 5.16 Curvas de concentración de microorganismos contra tiempo para diferentes valores de Épsilon	122
Figura 5.17 Curvas de concentración de sustrato contra tiempo para diferentes valores de Épsilon.....	123
Figura 5.18 Curvas de concentración de biogás contra tiempo para diferentes valores de Épsilon.....	124
Figura 5.19 Simulación de la respuesta de un digestor con aguas residuales en un reactor de lote (Moletta, et al., 1986).....	125

Figura 5.20 Impacto del cambio de sustrato en la temperatura del digestor y la tasa de enfriamiento (Lindorfer et al., 2004) 126

Índice de tablas

Tabla 2.1 Comparación de las diferentes cinéticas utilizadas en la simulación de la fase hidrolítica en modelos de digestión anaerobia de sustratos complejos (X_s Sustrato a hidrolizar; X_H Biomasa hidrolítica; K_h, k_h, A y K_{HA} , parámetros cinéticos).....	16
Tabla 2.2 Reacciones acetogénicas que ocurren en los sistemas anaerobios	19
Tabla 2.3 Principales reacciones metanogénicas y otras consumidoras de hidrógeno (Campos Pozuelos, 2001)	21
Tabla 2.4. Temperatura óptima y máxima, parámetros cinéticos de crecimiento para diferentes cultivos metanogénicos acetoclásticos (Van Lier, et al., 1993).....	27
Tabla 2.5. Rangos de concentración de nutrientes, necesarios para el correcto crecimiento de las bacterias anaerobias (Henze, 1995).....	28
Tabla 5.1 Tabulación de las ecuaciones de velocidad de crecimiento y muerte presentadas por (Buhr & Andrews 1977).	93
Tabla 5.2. Tabulación de los datos obtenidos en la Tabla 5.1 para generar la gráfica de Arrhenius	94
Tabla 5.3 Energía de activación y factor de frecuencia para el modelado de la máxima velocidad de crecimiento específico	95
Tabla 5.4 Energía de activación y factor de frecuencia para el modelado de la velocidad de muerte	95
Tabla 5.5 Parámetros seleccionados del artículo de (Balmant et al., 2014).....	98
Tabla 5.6 de parámetros adimensionales para la simulación numérica	100
Tabla 5.7 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de D_{ag}	101
Tabla 5.8 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de β	101
Tabla 5.9 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de γ	102

Tabla 5.10 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de ε 102

Parte I

Conceptos básicos

Esta primera parte de la tesis presenta una aproximación básica al proceso de la degradación anaerobia, pero entrando en detalles importantes del proceso. Comenzamos planteando la relevancia social de la tecnología al presentarse como una alternativa para generar energía limpia y transformar el grave problema de contaminación relacionado con la falta de tratamiento de los desechos sólidos orgánicos.

Después de esta introducción a la solución y su relevancia nos adentramos en los siguientes dos capítulos a explicar en qué consiste el proceso de degradación anaerobia y cómo se han planteado los modelos matemáticos de este proceso, detallando la relación entre las condiciones ambientales y los modelos matemáticos desarrollados.

En el primero explicaremos cómo es el proceso biológico de degradación anaeróbica, y cada etapa que se lleva a cabo para transformar los desechos orgánicos en metano. Posteriormente discutiremos las principales condiciones ambientales necesarias que debe tener el reactor para poder permitir que el proceso de degradación suceda y cómo afectan éstas en la producción de biogás y la degradación de los desechos sólidos orgánicos, cómo se acelera el proceso y que fallas puede tener.

Para concluir esta sección, en el tercer capítulo se presentará una revisión de los diferentes modelos matemáticos que se han desarrollado para el proceso de degradación anaerobia y sus reactores. Planteando como se generan las primeras relaciones para obtener un valor aproximado del metano a producirse, las cinéticas de reacción, de una o varias etapas, y sus modificaciones incluyendo más parámetros ambientales en el modelado de la cinética de reacción: pH, inhibidores y temperatura.

Con lo analizado en esta primera parte podremos proceder a la segunda parte de la tesis y plantear nuestro modelo de estudio. Utilizando la información de la primera parte definiremos el modelo físico de reactor anaerobio a estudiar, desarrollaremos las ecuaciones que nos permitan modelar matemáticamente dicho reactor y presentaremos los resultados y conclusiones de las simulaciones realizadas.

Capítulo 1

Introducción

*El día que la mierda tenga algún valor,
los pobres nacerán sin culo.*

Gabriel García Márquez

1.1. Introducción

En el mundo existe un gran problema sanitario de contaminación producto del deficiente o nulo procesamiento de los desechos orgánicos y aguas residuales, la contaminación de los suelos y el agua se observa en las ciudades y periferias de todos los países en desarrollo. Además, existe una alta demanda a nivel mundial de recursos energéticos renovables para reducir la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) causantes del calentamiento global.

La degradación anaerobia es una alternativa tecnológica para resolver estos problemas y necesidades. Ya que, a través del procesamiento biológico de los residuos sólidos orgánicos y aguas residuales, se evita la contaminación de suelos y agua, y se generan productos con alto valor agregado, como son el biogás y biol. El biogás producido puede ser utilizado para la cocción de alimentos, iluminación, calefacción, calentamiento de agua y producción de electricidad y el lodo digerido sirve como mejorador de suelos.

Estos sistemas también tienen una gran relevancia para la mitigación de GEI debido a que aprovechan el metano producido por la descomposición de residuos y lo almacenan para su uso como biogás, que sustituye el uso combustibles fósiles o minerales. Y también porque el metano cuando se encuentra libre en la atmosfera representa un GEI.

El principal problema que presenta esta tecnología es la baja velocidad con la que se procesan los residuos sólidos orgánicos y se produce el biogás. Teniendo como consecuencia que el tamaño de los reactores biológicos es muy grande, lo que implica a su vez, la necesidad de una alta inversión inicial y la disposición de extensas superficies para llevarse a cabo. Esta es la principal limitante de la tecnología para su implementación dentro de las ciudades donde el espacio es muy reducido.

Es por esto que en las últimas décadas se ha realizado una ardua labor de investigación para definir los parámetros que afectan la velocidad del reactor, con el objetivo de incrementar la eficiencia de este proceso. Estas investigaciones han determinado que uno de los principales parámetros que afectan la rapidez del proceso es la temperatura a la cual se encuentra el sustrato en digestión.

Al incrementar la temperatura del sustrato se ha observado que la velocidad de reacción incrementa hasta en tres veces respecto a la velocidad en condiciones ambientales, lo cual implica una sustancial reducción del volumen necesario para procesar los desechos. Esto permite implementar dicha tecnología en espacios reducidos con un gran volumen a procesar. El problema que se presentó al incrementar la temperatura del sustrato fue una reducción en la estabilidad del proceso, esto debido a que bajo pequeñas variaciones de temperatura las bacterias metanogénicas que procesan los residuos se mueren, reduciendo la velocidad de reacción.

Planteado este problema, el proyecto de investigación que deseamos realizar tiene como objetivo incrementar la estabilidad térmica del sistema. Para lograr esto realizaremos una simulación numérica de parámetros adimensionales con la cual se pueda observar el desarrollo microbiano en función de la temperatura del sustrato,

tomando en cuenta el calor generado y consumido por los microorganismos en el balance total de energía. De esta manera podremos determinar el mejor régimen de calentamiento para el sistema, consiguiendo la mejor relación entre la energía consumida y la producción de biogás realizada por el sistema.

1.2. Objetivos

El objetivo de este proyecto de investigación es plantear un modelo matemático de un reactor anaerobio por medio de parámetros adimensionales, estudiando el comportamiento del reactor bajo diferentes condiciones de operación para diferentes desechos orgánicos y temperaturas.

Para lograr lo anterior, los objetivos de esta tesis serán:

- Plantear un modelo matemático de la producción de metano en función de la temperatura del sustrato utilizando parámetros adimensionales.
- Analizar el modelo del comportamiento térmico de un reactor anaerobio para definir el régimen de autocalentamiento realizando simulaciones numéricas con Matlab.
- Plantear un criterio científico para caracterizar el tiempo de retención hidráulico que se relacione con la cinética química del problema implementando el número de Damköhler.

Capítulo 2

Degradación anaerobia

*La tierra volverá a quienes la trabajan
con sus manos*

Emiliano Zapata

La degradación anaerobia es un proceso biológico degradativo en el cual parte de los materiales orgánicos de un sustrato son convertidos en biogás, mezcla de dióxido de carbono y metano con trazas de otros elementos, por un consorcio de bacterias que son sensibles o completamente inhibidas por el oxígeno. Utilizando el proceso de degradación anaerobia es posible convertir gran cantidad de residuos, residuos vegetales, estiércoles, efluentes de la industria alimentaria y fermentativa, de la industria papelera y de algunas industrias químicas, en subproductos útiles. En la degradación anaerobia más del 90% de la energía disponible por oxidación directa se transforma en metano, consumiéndose sólo un 10% de la energía en crecimiento bacteriano frente al 50% consumido en un sistema aerobio (Muñoz Valero, et al., 1987).

2.1. Breve historia de la degradación anaerobia

La importancia del metano en el mundo surge a partir de que a finales del siglo XVIII el físico italiano Alessandro Volta lo identificó por primera vez, como un gas inflamable en las burbujas que emergía de los pantanos. Este descubrimiento, de la generación de un combustible a partir de procesos biológicos revoluciona las posibilidades energéticas del mundo.

La generación de biocombustibles alcanzó una especial importancia durante la segunda guerra mundial debido a la escasez de combustibles. Al concluir la guerra y abrirse los mercados internacionales, la fácil disponibilidad de combustibles fósiles de la mano de una política de mercado donde se revalorizaron conllevó a que la mayoría de las instalaciones productoras de biocombustibles se abandonaran.

Sin embargo, en los años venideros se retomó esta tecnología en algunos países de menor desarrollo industrial y amplias bases agrícolas, con el doble propósito del aprovechamiento energético y la obtención de biofertilizantes. A comienzos de la década de los 60, se impulsó en India la implementación y desarrollo de manera notable de esta tecnología a partir principalmente de estiércol bovino. De manera similar en la década de los 70, se fomentó la construcción de digestores en China mediante programas de ámbito nacional.

A comparación de estos países donde el desarrollo de la tecnología respondía a una necesidad estratégica de abastecimiento energético, la historia de la biodigestión se ha desarrollado de manera diferente en los países más industrializados. En los segundos el desarrollo de esta tecnología ha respondido más bien a motivaciones medioambientales, constituyendo un método de estabilización de lodos activos de las plantas de tratamiento de aguas residuales domiciliarias.

El desarrollo de las energías alternativas y en especial la importancia de los biocombustibles han dependido a lo largo de la historia de la oferta y demanda de su contraparte, los combustibles fósiles. En la década de los ochenta, la degradación

anaerobia volvió a adquirir cierta importancia como forma de recuperación energética en explotaciones agropecuarias y agroindustriales. Sin embargo, con la disminución de los precios del petróleo, a finales de los años ochenta, el interés por la misma volvió a decaer.

Hasta el cambio de siglo, con el auge por el desarrollo de las energías alternativas con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ al medio ambiente esta tecnología se volvió a posicionar como una alternativa en todo el mundo. En la actualidad, el biogás se utiliza como una fuente de combustibles tanto a nivel industrial como doméstico. Su explotación ha contribuido a impulsar el desarrollo económico sostenido y ha proporcionado una fuente energética renovable alternativa al carbón y el petróleo, principalmente en los países que cuentan con gran parte de la población en estado de marginación social y son dependientes de la agricultura como medio de subsistencia, como es el caso de América Latina.

Con base en la historia recopilada por (Varnero Moreno, 2011), en el Manual de biogás.

2.2. Productos finales de la degradación anaerobia

Los principales productos del proceso de degradación anaerobia, son el biogás y el lodo digerido.

Biogás

Es una mezcla gaseosa formada, principalmente, por metano y dióxido de carbono y pequeñas proporciones de otros gases, como H₂S, H₂, NH₃, etc. La composición o riqueza del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. El potencial calorífico inferior del biogás es aproximadamente de 5,250 kcal/m³, para una riqueza en metano de 60%.

Lodo digerido

Las características del lodo digerido, dependen mucho del tipo de sistema, pero tratando con sistemas de mezcla completa y con residuos orgánicos, se puede decir que el efluente es la mezcla del influente estabilizado y la biomasa microbiana producida. Durante el proceso anaerobio parte de la materia orgánica se transforma en metano, por lo que el contenido en materia orgánica es menor que en el influente. Se trata, además, de un producto más mineralizado que el influente, con lo que normalmente aumenta el contenido de nitrógeno amoniacal y disminuye el nitrógeno orgánico (Campos Pozuelo, 2001). Este efluente con alto contenido de nitrógeno amoniacal sirve como fertilizante para todo tipo de cultivo vegetal.

2.3. La importancia de la degradación anaerobia

La tecnología anaerobia tiene una gran relevancia para el desarrollo de nuestra sociedad ya que puede cumplir con tres necesidades básicas actuales:

- a) Mitigar la contaminación por mal manejo de residuos sólidos orgánicos, mejorando las condiciones sanitarias.
- b) Generación de energías renovables para actividades domésticas.
- c) Suministrar lodo digerido como un biofertilizantes para cultivos.

El desarrollo y cumplimiento de estas necesidades básicas, son elementos que mejorarán las condiciones de marginación tanto en zonas rurales como urbanas en todos los países subdesarrollados. Como se muestra arriba la degradación anaerobia cumple con diferentes objetivos políticos, económicos y ambientales, por lo que su desarrollo y aplicación ha tomado dos diferentes caminos: la estabilización de lodos activos en las plantas de tratamiento de aguas residuales y tratamiento de residuos sólidos orgánicos, es decir para el control de la contaminación; y la obtención de recursos con valor agregado, mediante la producción de biogás como combustible alternativo y la generación de lodos digeridos para fomentar el desarrollo agrícola. En la actualidad la investigación científica y

el desarrollo tecnológico de la degradación anaerobia busca complementar ambos beneficios.

El desarrollo de digestores anaeróbicos en el mundo se puede diferenciar en dos planos:

Los países céntricos donde la industrialización tiene un nivel elevado se enfocan a incrementar la eficiencia de estos, tanto el porcentaje de metano en el biogás como la velocidad de procesamiento de los residuos sólidos. Por lo tanto, el desarrollo científico se encuentra en función de incrementar la tecnificación y automatización de los mismos.

En los países periféricos donde el nivel de industrialización es bajo, el desarrollo de los digestores anaeróbicos se basa en la generación de modelos económicos y de fácil manejo. El principal objetivo se relaciona con la implementación de estos sistemas de manera masiva, aunque tengan una baja eficiencia, ya que permiten reducir las condiciones de marginación en las zonas rurales.

2.4. El proceso microbiológico y bioquímico de la degradación anaerobia

Los modelos tradicionales de degradación anaerobia dividen las reacciones que ocurren durante el proceso de mineralización de la materia orgánica en varias fases, llevadas a cabo por diferentes grupos de bacterias, relacionados entre ellos. En la realidad muchas de estas reacciones ocurren simultáneamente sin una separación clara de fases. En la Figura 2.1 se muestra el esquema de las diferentes fases de la degradación anaerobia, con los principales microorganismos de los diferentes procesos y los compuestos intermediarios.

La primera fase es la hidrólisis, donde las partículas y moléculas complejas son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos fermentativos. Como resultado se producen compuestos solubles, que serán

metabolizados por las bacterias anaerobias en el interior de las células. Los compuestos solubles, básicamente diferentes tipos de oligosacáridos y azúcares, alcoholes, aminoácidos y ácidos grasos, son fermentados por los microorganismos acidogénicos que producen, principalmente, ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, dióxido de carbono e hidrógeno. Los ácidos grasos de cadena corta son transformados en acético, hidrógeno y CO₂, mediante la acción de los microorganismos acetogénicos. Finalmente ocurre la metanogénesis, que produce metano principalmente a partir de acético y a partir de H₂ y CO₂.

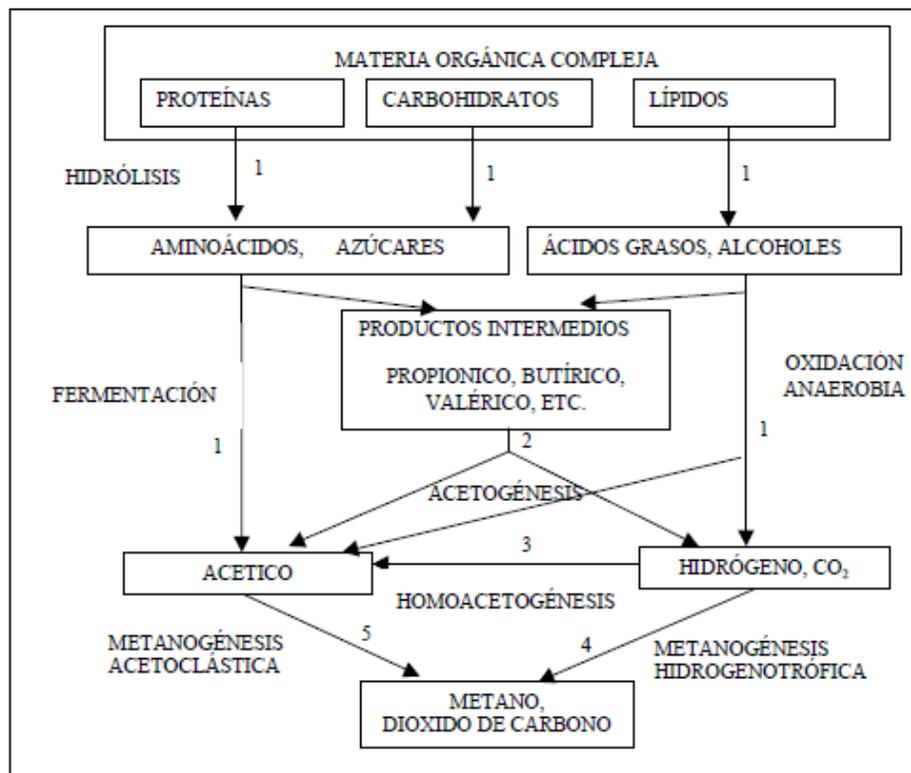


Figura 2.1 Esquema de reacciones de la degradación anaerobia de materiales poliméricos (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991). Los números indican la población bacteriana responsable del proceso; 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas.

Observando el esquema de reacciones de la degradación anaerobia nos encontramos con que el proceso de transformación de la materia orgánica en metano es

muy complejo y depende de un gran número de variables, ya que con base en la composición de la materia orgánica y las condiciones ambientales del reactor se pueden tomar diversos caminos para llegar a formar el metano. Es por esto que McCarty estudio el flujo de energía y carbono para encontrar el camino por el cual se genera la mayor cantidad de metano, con lo que logro afirmar que las tres etapas principales para generar el metano son: hidrólisis, acetogénesis y metanogénesis acetoclástica, como lo podemos observar en la Figura 2.2.

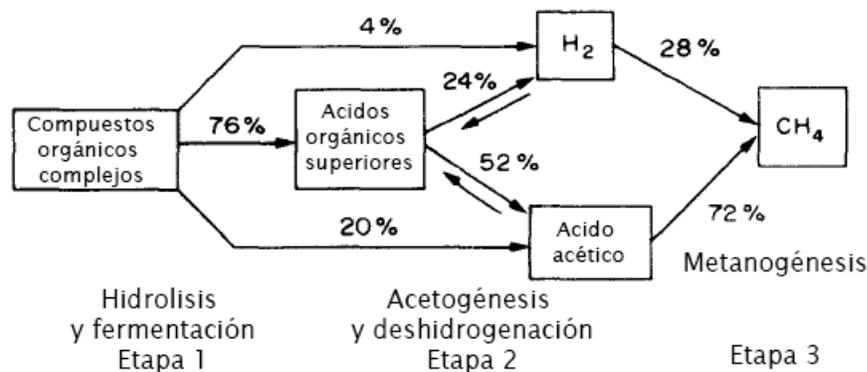


Figura 2.2 las tres etapas de la fermentación del metano y el porcentaje de flujo de energía contenido en cada etapa de transformación de la materia orgánica compleja hasta el metano representado por la demanda química de oxígeno. (McCarty, 1981)

Con base en la Figura 2.2 se realizará un estudio y modelo matemático del proceso de metanogénesis acetoclastico, pero para comprender más a detalle la degradación anaerobia a continuación explicare cada etapa, enfatizando las limitantes que tienen para su modelado matemático.

2.4.1 Hidrólisis

La materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles, que puedan atravesar la membrana celular. La hidrólisis es, por tanto, el primer paso necesario para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos. La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares excretadas por las bacterias

fermentativas. La etapa hidrolítica puede ser la etapa limitante de la velocidad del proceso global, sobre todo tratando residuos con alto contenido en sólidos. Incluso en casos donde las fases acidogénicas o metanogénicas son consideradas como pasos limitantes, la hidrólisis puede afectar el conjunto del proceso (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991).

Cualquier sustrato se compone de los tres tipos básicos de macromoléculas: hidratos de carbono, proteínas y lípidos. La hidrólisis de cada tipo de compuesto se realiza por diferentes grupos enzimáticos.

El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso depende de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica particulada (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991), y del tamaño de partícula (Hills & Nakano, 1984).

Uno de los principales componentes de la materia orgánica, son los materiales lignocelulósicos, compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa. La lignina es un material altamente refractario a la degradación anaerobia, afectando también a la biodegradabilidad de la celulosa, de la hemicelulosa y de otros polímeros, convirtiéndose su degradación en el proceso limitante de la velocidad de la hidrólisis y por tanto, de la degradación anaerobia de determinados sustratos (Sleat & Mah, 1987), (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991), (Veeken & Hamelers, 1999). Para acelerar el proceso de hidrólisis de los materiales lignocelulósicos se realizan pretratamientos fisicoquímicos y biológicos, con la finalidad de remover la lignina, hidrolizar la hemicelulosa a azúcares fermentables y reducir la cristalinidad de la celulosa para liberar la glucosa.

La tasa de hidrólisis, en general, aumenta con la temperatura (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991), (Siegrist, et al., 1993), (Veeken & Hamelers, 1999), independientemente del compuesto de que se trate.

Hills y Nakano (1984) demostraron que la tasa de hidrólisis depende, también, del tamaño de las partículas, debido fundamentalmente a la disponibilidad de superficie para la adsorción de las enzimas hidrolíticas. Los pretratamientos físico-químicos, cuyo

principal efecto es la reducción del tamaño de las partículas, producen un aumento en la tasa de hidrólisis.

Por todo lo anterior se han desarrollado diferentes modelos matemáticos del proceso de hidrólisis, donde los principales factores que afectan la cinética del proceso son: La concentración del sustrato a hidrolizar, la concentración de biomasa hidrolítica y el tamaño de la partícula.

Los modelos más simples son aquellos que toman en cuenta únicamente la concentración del sustrato a hidrolizar en una cinética de reacción de primer orden (Tabla 2.1). La principal limitante de este modelo es que se considera un único proceso general de hidrólisis de la materia orgánica insoluble. Por lo que los diferentes tipos de sustrato y pretratamientos nos entregan valores distintos en los parámetros del modelo.

Ante este problema se han desarrollado otros modelos que consideran la cinética de primer orden, pero para cada uno de los tres grandes grupos de macromoléculas, siendo por ello, más extrapolable a diferentes tipos de sustratos (Angelidaki, et al., 1999).

Otros modelos más complejos consideran la tasa de hidrólisis dependiente de la concentración de sustrato a hidrolizar y también de la concentración de biomasa responsable de la producción de las enzimas hidrolíticas (Tabla 2.1). Estas simulan la fase hidrolítica del proceso anaerobio mediante la cinética de Contois. De hecho, la cinética de primer orden se puede considerar como un caso límite de la cinética de Contois, ya que si la población bacteriana es mucho mayor que la concentración de sustrato a degradar la degradación de éste es sólo dependiente de su concentración.

Nuevos modelos consideran además de la concentración del sustrato y de la biomasa, el tamaño de las partículas (Tabla 2.1), dado que es uno de los parámetros más influyentes de esta etapa. Valentini et al. (1997) propusieron una nueva cinética general que en función de las condiciones particulares se aproximaría a una cinética de primer orden y que depende, no sólo de la concentración de sustrato, sino también de la

concentración de biomasa hidrolítica. Este autor considera que la constante de hidrólisis (K_{HA}) depende, además, del tamaño de partícula, de la superficie de sustrato disponible.

Tabla 2.1 Comparación de las diferentes cinéticas utilizadas en la simulación de la fase hidrolítica en modelos de degradación anaerobia de sustratos complejos (X_S Sustrato a hidrolizar; X_H Biomasa hidrolítica; K_h, k_h, A y K_{HA} , parámetros cinéticos)

Cinética	Referencias	Expresión
Contois	Henze <i>et al.</i> , 1995; Bagley <i>et al.</i> , 1999.	$\frac{dX_S}{dt} = -k_h \cdot \frac{\frac{X_S}{X_H}}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} X_H$
Primer orden	Siegrist <i>et al.</i> , 1993; Angelidaki <i>et al.</i> , 1999.	$\frac{dX_S}{dt} = -K_h \cdot X_S$
Tamaño de partícula	Valentini <i>et al.</i> , 1997.	$\frac{dX_S}{dt} = -K_{HA} \cdot X_S \cdot (X_H)^A$

2.4.2 Acidogénesis o etapa fermentativa

Las moléculas orgánicas solubles, tanto las que son producto de la hidrólisis como las que vienen en el sustrato inicial, son fermentadas por varios organismos fermentativos formando compuestos que pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas (acético, fórmico, H_2) y compuestos orgánicos más reducidos (láctico, etanol, propiónico, butírico, principalmente) que tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas a sustratos que puedan utilizar las metanogénicas (Stams, 1994).

Las proporciones entre los productos de la fermentación varían en función del consumo de H_2 por parte de las bacterias que utilizan hidrógeno. Cuando el H_2 es eliminado de forma eficiente las bacterias fermentativas no producen compuestos reducidos como el etanol, favoreciendo la producción de H_2 y la liberación de energía en forma de ATP (Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991). La actividad de algunas bacterias

fermentativas y acetogénicas depende de la concentración de H_2 , siendo posible sólo a valores muy bajos de presión parcial de H_2 . La eliminación continua de H_2 mediante oxidación por CO_2 (bacterias metanogénicas hidrogenotróficas) estimula la acción de las bacterias fermentativas, al eliminar un producto de la reacción (Boone & Xun, 1987).

La ruta de degradación de la glucosa en los sistemas anaerobios proporciona como principales productos ácidos grasos volátiles, H_2 y CO_2 . La principal ruta metabólica de degradación de glucosa para formar ácidos orgánicos es la de Embden-Meyerhof (Figura 2.3), que tiene como principal intermediario el piruvato (Mosey, 1983).

La fermentación de azúcares se realiza por diversos tipos de microorganismos, siguiendo diferentes rutas metabólicas, en función del organismo responsable, y obteniendo productos finales diferentes. Los principales microorganismos son los que producen butírico o butanol, básicamente del género *Clostridium*, que convierten la glucosa y algunos aminoácidos en ácido butírico, acético, CO_2 y H_2 .

Las bacterias ácido-propiónicas, del género *Propionibacterium*, llevan a cabo un proceso distinto, conocido como fermentación ácido-propiónica, en el que se produce la fermentación del ácido láctico, carbohidratos y polihidroxi-alcoholes, produciendo, principalmente, ácido propiónico, succínico, acético y CO_2 .

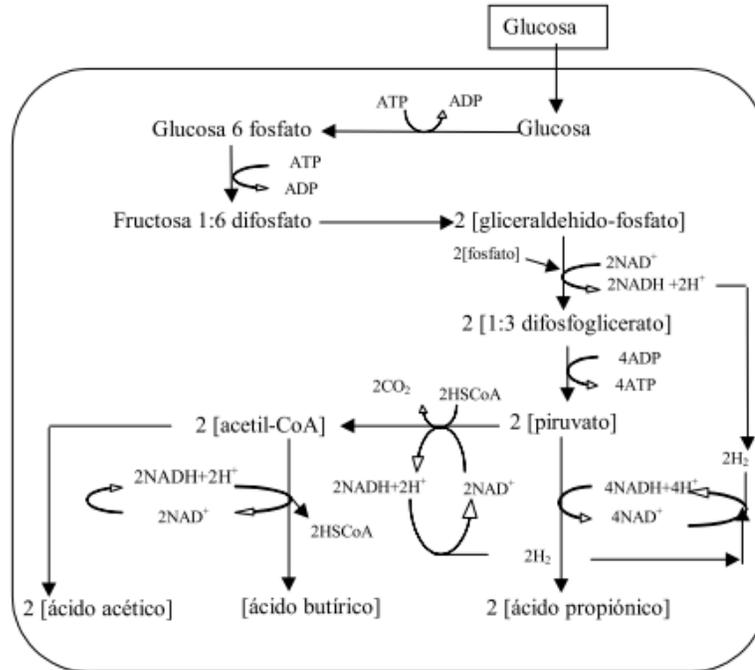


Figura 2.3 Simplificación de las rutas metabólicas de degradación de la glucosa por las bacterias acidogénicas (Mosey, 1983).

La mayoría de los modelos publicados de esta etapa simulan la velocidad de la fermentación mediante la cinética de Monod (1949), modificada por funciones de inhibición, aunque muchos autores no consideran inhibición, debido a la versatilidad de los microorganismos fermentativos.

2.4.3 Acetogénesis

Mientras que algunos productos de la fermentación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos (H_2 y acetato), otros (valerato, butirato, propionato, algunos aminoácidos, etc.) necesitan ser transformados en productos más sencillos, acetato e hidrógeno, a través de las bacterias acetogénicas (Tabla 2.2).

Los procesos acetogénicos son energéticamente difíciles, por lo que necesitan ser "ayudados" por los organismos metanogénicos u otros organismos consumidores de hidrógeno (Stams, 1994) y la energía libre de la reacción depende de la presión parcial de hidrógeno del medio.

Es por esto que los modelos que consideran esta fase aplican la cinética de Monod para su simulación matemática, modificada por coeficientes de inhibición, utilizando el tipo de inhibición no competitiva reversible, siendo el principal inhibidor de la acetogénesis el hidrógeno molecular (Fukuzaki, et al., 1990). Otros compuestos pueden inhibir también el correcto desarrollo de las poblaciones acetogénicas, como el propio ácido acético (producto de la acetogénesis) (Ahring & Westermann, 1988), (Siegrist, et al., 1993), (Hyung, et al., 1998), o los ácidos grasos de cadena larga (Angelidaki, et al., 1999), además de estar muy afectado por el valor de pH (Siegrist, et al., 1993).

Tabla 2.2 Reacciones acetogénicas que ocurren en los sistemas anaerobios
(Stams, 1994)

<i>Reacciones acetogénicas</i>	ΔG^{or} (KJ)
<i>Etanol y láctico</i>	
$Etanol + H_2O \rightarrow Acetato + H^+ + 2H_2$	+9,6
$Lactato^{-1} + 2H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + H^+ + 2H_2 + HCO_3^{-}$	-4,2
<i>Ácidos Grasos</i>	
$Acetato^{-1} + 4H_2O \rightarrow H^+ + 4H_2 + 2HCO_3^{-}$	+104.6
$Pr\ opionato^{-1} + 3H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + HCO_3^{-} + H^+ + 3H_2$	+76.1
$Butirato^{-1} + 2H_2O \rightarrow 2Acetato^{-1} + H^+ + 2H_2$	+48.1
$Valerato^{-1} + 3H_2O \rightarrow 3Acetato^{-1} + 2H^+ + 4H_2$	+96.2
<i>Aminoácidos</i>	
$Alanina + 3H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	+7.5
$Aspartato^{-1} + 4H_2O \rightarrow Acetato^{-1} + 2HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	-14.0
$Leucina + 3H_2O \rightarrow isovalerato^{-1} + HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	+4.2
$Glutamato^{-1} + 4H_2O \rightarrow propionato^{-1} + 2HCO_3^{-} + NH_4^+ + H^+ + 2H_2$	-5.8
$Glutamato^{-1} + 7H_2O \rightarrow acetato^{-1} + 3HCO_3^{-} + NH_4^+ + 3H^+ + 5H_2$	+70.3

2.4.4 Metanogénesis

Los microorganismos metanogénicos pueden ser considerados como los más importantes dentro del consorcio de microorganismos anaerobios, ya que son los responsables de la formación de metano y de la eliminación del medio de los productos de los grupos anteriores, siendo, además, los que dan nombre al proceso general de biometanización. Las bacterias metanogénicas son las responsables de la formación de metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H_2 , CO_2 , formato, metanol y algunas metilaminas.

Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal, dividiéndose en los hidrogenotróficos, que consumen hidrógeno y fórmico, y los metilotróficos o acetoclásticos, que consumen grupos metilos del acetato, metanol y algunas aminas (Cairó & París, 1988).

Las principales reacciones metanogénicas se recogen en la Tabla 2.3. La mayoría de los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H_2 como aceptor de electrones, mientras que sólo dos géneros son capaces de utilizar el acetato (Ferguson & Mah, 1987). A pesar de ello, en ciertos ambientes anaerobios, éste es el principal precursor del metano, considerándose que alrededor del 70% del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir de acetato (Ferguson & Mah, 1987). Los dos géneros que tienen especies acetotróficas son *Methanosarcina* y *Methanothrix*, siendo el principal exponente *Methanosarcina barkeri*, que es capaz de crecer en diversos sustratos, entre los que están H_2 y CO_2 , acetato, metanol, metilaminas y CO (Cairó & París, 1988).

Tabla 2.3 Principales reacciones metanogénicas y otras consumidoras de hidrógeno (Campos Pozuelos, 2001)

<i>Reacciones hidrogenotróficas</i>	ΔG° (KJ)
$4H_2 + H^+ + 2HCO_3^- \rightarrow \text{Acetato} + 4H_2O$	-104.6
$4H_2 + 4S^0 \rightarrow 4HS^- + 4H^+$	-112
$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135.6
$4H_2 + 4SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-151.9
$4H_2 + 4 \text{ fumarato} \rightarrow 4 \text{ succinato}$	-344.6
$4H_2 + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	-599.6
Interconversión formato-hidrógeno	
$H_2 + HCO_3^- \rightarrow \text{formato} + H_2O$	-1.3
Metanogénesis acetoclástica	
$\text{Acetato} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4$	-31.0
Metanogénesis a partir de otros substratos	
<i>Fórmico</i>	
$4HCOOH \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$	
<i>Metanol</i>	
$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$	
<i>Trimetil-amina</i>	
$4(CH_3)_3N + 6H_2O \rightarrow 9CH_4 + 3CO_2 + 4NH_3$	
<i>Dimetil-amina</i>	
$2(CH_3)_2NH + 2H_2O \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2NH_3$	
<i>Monometil-amina</i>	
$4(CH_3)NH_2 + 2H_2O \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 4NH_3$	

La mayoría de los modelos utilizan la cinética de Monod para simular el crecimiento de los microorganismos metanogénicos, considerando como sustrato principal el acetato. Algunos autores consideran separadamente la simulación de los organismos hidrogenotróficos, aunque muchos otros lo consideran inseparable de la fase acetogénica (Angelidaki, et al., 1999). Puesto que la acetogénesis no puede desarrollarse a no ser que el consumo de hidrógeno sea muy eficiente, puede que en los ambientes donde no haya problemas de acumulación de hidrógeno, sea suficiente con este tipo de modelo. No obstante, hay toda una generación de modelos que se basan, precisamente en el papel regulador del hidrógeno.

Diversos compuestos se han descrito como inhibidores del crecimiento de los microorganismos metanogénicos. Entre los más conocidos están el nitrógeno amoniacal, los ácidos grasos de cadena larga, ácidos grasos volátiles, algunos cationes, etc. No todos

los grupos de metanogénicos resultan igualmente inhibidos por los mismos compuestos. La inhibición por amoníaco libre es más fuerte para los metanogénicos acetoclásticos que para los hidrogenotróficos (Hansen, et al., 1998).

2.5. Investigación y desarrollo de los digestores anaerobios

Desde 1970 se ha realizado un trabajo extensivo en la investigación sobre los digestores enfocado principalmente a la determinación de parámetros que afectan la productividad y estabilidad de estos sistemas (Naik et al., 2014). Actualmente se conocen ampliamente estos parámetros, así como también el proceso de degradación microbiana de manera extensa. Este conocimiento ha permitido que se pueda aplicar esta tecnología bajo un gran número de condiciones diferentes desde las comunidades urbanas hasta las rurales, tanto en países tropicales como en los nórdicos. Más no bajo todas las condiciones se obtiene la misma productividad y estabilidad.

Debido a la complejidad de los problemas energéticos en todo el mundo y el incremento de la toma de conciencia de los problemas de salud en las áreas urbanas, se ha prestado gran atención a mejorar el funcionamiento de la eficiencia energética de estos procesos y se ha manifestado por varios autores que una gran área de mejoramiento se encuentra en la automatización para mantener calidades específicas y objetivos de operación (Alatiqi, et al., 1990).

El principal problema que se han encontrado los investigadores para incrementar la eficiencia de estos procesos es el de modelar el digestor anaeróbico de manera exacta, esto es difícil debido a la complejidad de las reacciones y la hidrodinámica del proceso. Por la evolución del gas y la presencia de los sólidos, la degradación anaerobia es esencialmente un proceso con tres fases (Alatiqi, et al., 1990).

Por lo mismo existe un gran número de artículos enfocados a investigar la interacción y dinámica de las propiedades del digestor anaeróbico. Así como también

definir estrategias de control con las cuales se logre una mayor estabilidad en la producción.

Al estudiar el proceso de degradación anaerobia se ha determinado que un parámetro muy importante para definir la rapidez del proceso, es la temperatura a la cual se realiza la digestión. Esto es de suma importancia ya que reduce el tiempo de retención de los sólidos, lo que permite que el tamaño del reactor sea más pequeño y por lo tanto la inversión inicial sea menor. Además de esta ventaja la digestión termófila puede eliminar la necesidad de una pasteurización posterior. Pero la digestión termófila tiene un gran inconveniente, la estabilidad del proceso se reduce y por lo tanto la necesidad de un sistema de control más preciso es necesario (Alatiqi, et al., 1990).

2.6. Funcionamiento básico de un digestor, condiciones de operación

Para poder definir cuáles son los parámetros que determinan la estabilidad y productividad de los digestores, primero plantearemos de manera breve en que consiste el proceso de degradación anaerobia.

La producción de biogás involucra una gran variedad de microorganismos, cada uno con condiciones específicas óptimas, con sustratos y productos que afectan el ambiente físico-químico. Normalmente hay cuatro etapas principales en la degradación anaerobia, las cuales se realizan en cadena; hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En cada etapa hay diferentes subconjuntos de microorganismos los cuales necesitan condiciones de nicho particulares para operar. Algunas cepas de microorganismos serán más resistentes que otras y también habrá algunas con mayores actividades.

Estas poblaciones de microorganismos aparecen de manera natural en los sistemas de degradación anaerobia, pero para acelerar la fase en crecimiento de dichas

poblaciones se realizan inoculaciones al sistema. Estas se pueden hacer utilizando sustratos de otros digestores o excremento de vacas o cerdos.

La degradación anaerobia sólo se puede realizar bajo ciertas condiciones ambientales donde se permite el crecimiento y desarrollo de los microorganismos encargados del proceso. Estas condiciones se definen a partir de diferentes parámetros de operación, los cuales se han determinado a lo largo de los años con base en la experimentación. Estos parámetros sirven como una referencia para asegurar que el proceso biológico se lleva a cabo, pero para poder realizar un trabajo de optimización en los digestores se necesitan modelos matemáticos donde se definen las causas y efectos que relacionan a dichos parámetros, lo cual abordaremos con detalle más adelante.

A continuación, se presentan los parámetros y condiciones necesarios para la operación de un digestor anaeróbico:

2.6.1 Temperatura

La temperatura es uno de los principales parámetros ambientales en el proceso de degradación anaerobia, por lo que su control es necesario para asegurar el óptimo comportamiento. La influencia de la temperatura abarca tanto aspectos físico-químicos del sustrato como bioquímicos de los microorganismos.

La influencia de la temperatura sobre aspectos físico-químicos se observa en:

La solubilidad de los gases, a mayor temperatura podemos observar una menor solubilidad lo cual favorece el transporte del gas en el líquido acelerando la separación entre las fases. La ventaja es que reducir estos compuestos tóxicos NH_3 , H_2S y H_2 , beneficia el crecimiento de los microorganismos anaerobios. La desventaja es reducir la concentración de CO_2 que implicará un aumento del pH, esto a alta concentración de amonio puede ser negativo (Van Lier, 1995).

La solubilidad de la mayoría de las sales aumenta con la temperatura. La ventaja se observa en las sales orgánicas que son más solubles y como consecuencia la materia

orgánica es más accesible para los microorganismos. La desventaja es que también los compuestos tóxicos son más solubles, reduciendo hasta inhibir la degradación de determinados compuestos orgánicos, como los ácidos grasos de cadena larga (Hwu, et al., 1997).

Equilibrios químicos de determinados compuestos. En general la mayor temperatura favorece las formas no ionizadas, como las del amonio-amoniaco libre o ácidos grasos volátiles ionizados-no ionizados, que resultan más tóxicos para los microorganismos (Campos Pozuelo, 2001).

La viscosidad de los líquidos y semisólidos, a mayor temperatura menor viscosidad. La ventaja es que se reduce la fricción y facilita el proceso de mezclado o agitación, también favorece la sedimentación de los sólidos.

El proceso bioquímico de la degradación anaerobia también depende de la temperatura, ya que las reacciones bioquímicas de crecimiento aumentan con la temperatura.

Este proceso se puede realizar en la naturaleza en un amplio rango de temperaturas que van desde 0° a 97°C (Muñoz Valero, et al., 1987). Sin embargo, el crecimiento de los microorganismos es muy diferente en función de la temperatura del medio. Se han definido tres rangos de temperatura con base en los microorganismos que se desarrollan en estos, el psicrófilico que es por debajo de 25°C, el mesófilico desde 25° a 45°C y el termófilico de 45° hasta 65°C. Cada uno de estos rangos tiene una tasa de crecimiento la cual depende de la temperatura y existe un intervalo en que dicho parámetro es máximo, la idea central en la presente investigación es trabajar en torno a este punto (Figura 2.4).

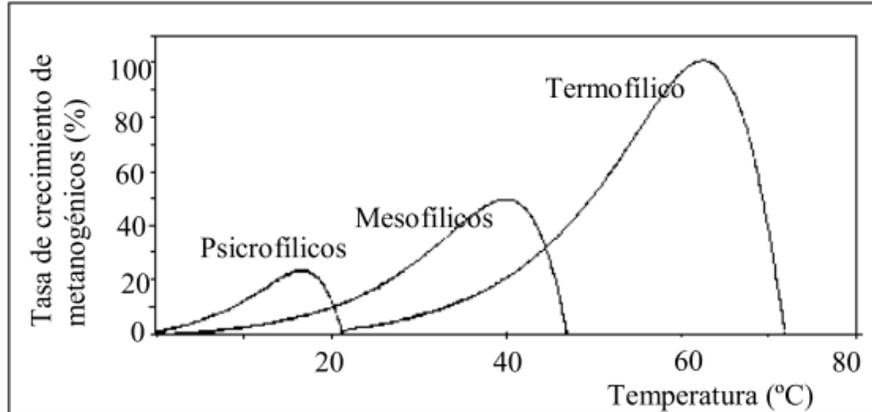


Figura 2.4. Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura (Van Lier, et al., 1993).

Aunque la velocidad del proceso aumenta con la temperatura, también aumentan los requerimientos energéticos y puede disminuir la estabilidad del proceso. Por lo que es preciso desarrollar un completo análisis económico para asegurar la viabilidad de un proyecto que trabaje a determinada temperatura. La relación entre el tamaño del reactor necesario y el costo de mantenimiento del reactor a una cierta condición ambiental es la relación a evaluar.

En la actualidad el régimen termofílico genera un gran interés ya que el incremento de la temperatura en el reactor favorece: La tasa de crecimiento de los organismos metanogénicos, por lo cual se reduce el volumen necesario para el reactor. La tasa de hidrólisis aumenta con la temperatura (Veeken & Hamelers, 1999), permitiendo la digestión de residuos con alto contenido de componentes lignocelulósicos donde la hidrólisis es la etapa limitante. Mayor producción de gas por unidad de sólidos volátiles. Y una mejora en el postratamiento del efluente ya que con la digestión termofílica se sanitiza el efluente, disminuyendo los malos olores (Ahring, et al., 1995).

Cada especie de microorganismo tiene una temperatura óptima de crecimiento, por ejemplo en la Tabla 2.4 se pueden apreciar las temperaturas óptimas para los

microorganismos metanogénicos acetoclásticos que son los principales en el proceso de degradación anaerobia.

Tabla 2.4. Temperatura óptima y máxima, parámetros cinéticos de crecimiento para diferentes cultivos metanogénicos acetoclásticos (Van Lier, et al., 1993)

Metanogénicos acetoclásticos	T _{opt} (°C)	T _{max} (°C)	μ _{max} (d ⁻¹)	K _s (Ac) mg DQO/L
<i>Metanosarcina barkeri</i>	35-40	-	0.023	320
<i>Metanosarcina thermophila</i>	50	55-60	0.058	288
<i>Metanosarcina CALS-1</i>	55-58	60	0.058	-
<i>Metanosarcina MP</i>	55	60	-	-
<i>Metanosarcina MSTA-1</i>	55	65	0.053	685
<i>Metanosarcina CHTI55</i>	57	63	0.085	614
<i>Metanobirx soebgenii</i>	37	45-50	0.0085	45
<i>Metanobirx conciliii</i>	35-40	40-45	0.029	77
<i>Metanosaeta sp. P_T</i>	55	65-70	0.020	-
TAM	60	70	0.012	51
<i>Metanobirx sp. CALS-1</i>	60	65-70	0.028	<64
<i>Metanobirx thermoacetophila</i>	65	70	-	-
Co-cultivo oxidante de acetato	60	-	0.019	-

La degradación anaerobia es un proceso complejo de multipasos, en general la cinética de la reacción del desecho a utilizar durante el tratamiento anaeróbico es gobernada por la cinética del paso más lento. El cual corresponde normalmente al proceso metanogénico. La excepción se presenta cuando tratamos un material orgánico complejo o el tratamiento anaeróbico se da a bajas temperaturas, en este caso se considera como paso limitante la hidrólisis (Vavilin, et al., 2008).

La influencia de la temperatura ha sido estudiada extensivamente para la tasa límite de producción en la fase metanogénica tanto a condiciones mesofílicas como termofílicas (Hedge & Pullammanappallil, 2007). Pero se ha prestado poca atención el efecto de la temperatura en la hidrólisis y la acidogénesis. Las constantes de velocidad en la hidrólisis tienen una alta dependencia de la temperatura, ya que la hidrólisis es una reacción bioquímica catalizada por enzimas, las cuales son muy sensibles térmicamente. (Sanders, et al., 2000). Aunado a esto, la cabal comprensión de los efectos de la temperatura en la acidogénesis puede resultar con una mejora de la estabilidad del

digestor debido a la separación física de las fases, el incremento en la concentración de orgánicos solubles y la optimización del proceso de renovación de nutrientes biológicos (Banerjee, et al., 1998).

2.6.2 Contenido de nutrientes

Todo proceso biológico necesita de una serie de nutrientes minerales, una fuente de carbono, energía y en algunos casos compuestos orgánicos como vitaminas, para generar biomasa microbiana. Los procesos anaerobios se caracterizan por realizarse con una baja producción de biomasa, por lo cual los requerimientos de nutrientes también son bajos. Para la reproducción del sistema anaerobio los nutrientes que se necesitan son: nitrógeno, sulfuro, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio, riboflavina y vitamina B12 (Speece, 1987). Valores de concentración necesarios de los nutrientes para el correcto crecimiento de los microorganismos se muestra en la Tabla 2.5

Tabla 2.5. Rangos de concentración de nutrientes, necesarios para el correcto crecimiento de las bacterias anaerobias (Henze, 1995)

	g/kg SSV	g/kg DQO (B)
Nitrógeno	80-120	55-85
Fósforo	10-25	7-18
Azufre	10-25	7-18
Hierro	5-15	4-11

La composición de los desechos es importante. Demasiado nitrógeno evoluciona en amonio inhibitor; demasiado carbón provoca que el proceso de hidrólisis sea muy rápido y por consecuencia la caída del pH.

Por esto otros autores han expresado las necesidades nutricionales con base en ciertas relaciones, como son la concentración de nitrógeno y fósforo en función del

carbono de alimentación. Se consideran óptimas las relaciones C/N entre 20–30:1 (Naik et al., 2014) y C/P de 75-113:1 (Speece, 1987).

En operaciones rurales, la materia prima es típicamente homogénea, aunque la composición puede cambiar en función de la estación del año. En las operaciones urbanas la materia prima está compuesta por un amplio espectro de diferentes desechos orgánicos, esta composición heterogénea de la fracción orgánica de los desechos sólidos municipales lleva a que varíe de manera significativa cada día.

2.6.3 Tiempo de retención hidráulico y velocidad de carga orgánica

El tiempo de retención hidráulico es el principal parámetro de un reactor anaerobio, este representa el tiempo que permanecen los desechos sólidos dentro del reactor para ser degradados: si el tiempo es muy corto no permitiremos que se realice el proceso de degradación ya que no dejamos que se desarrolle la colonia de microorganismos, pero si lo dejamos demasiado tiempo si logramos que se degraden los desechos; sin embargo, esta colonia comienza a extinguirse por falta de alimento suficiente para mantenerlos vivos.

La velocidad de carga orgánica es la cantidad de materia a degradar que se introduce en un reactor durante un determinado tiempo. Las unidades de carga orgánica pueden ser DQO o de sólidos volátiles. Este parámetro depende de la concentración del sustrato y del tiempo de retención hidráulico.

Existe una relación perversa entre el tiempo de retención hidráulico y la carga orgánica, ya que entre estos dos parámetros se definirá la cantidad de desechos que se degradarán por unidad de tiempo. Al diseñar un reactor anaeróbico lo que buscas es tener el menor tiempo de retención hidráulico para la mayor carga orgánica, es decir la mayor velocidad de carga orgánica.

La estabilidad del digestor anaeróbico y de la tasa de producción del biogás depende de la velocidad de carga orgánica. La velocidad de carga orgánica necesita ser optimizada para la máxima producción del gas, o el sistema no estará trabajando con el máximo rendimiento, por lo tanto, la productividad será baja. En los casos donde la velocidad de carga orgánica es más alta de lo normal, el proceso de digestión usualmente se desbalancea debido a la excesiva producción de ácidos volátiles hasta concentraciones inhibitoras. La producción de dióxido de carbono bajo estas condiciones normalmente conduce a la formación de espumas en el digestor y contribuye con más problemas de operación. Mantener una tasa de carga uniforme o casi uniforme, basado en la adición frecuente o constante del sustrato al digestor, conduce a una operación del digestor con un rendimiento consistente. Si la velocidad de carga hidráulica es muy alta, el sistema puede -lavarse- lo que significa que la población microbiana sale del sistema antes de que puedan reproducirse y degradar los desechos (Naik et al. 2014). Por lo tanto, la velocidad de carga orgánica depende de dos cosas: el tiempo de crecimiento y reproducción de los microorganismos y el volumen de tu reactor, como el tiempo de crecimiento varía para las bacterias termofílicas y mesofílicas también varía el tiempo de digestión con base a la temperatura del sustrato.

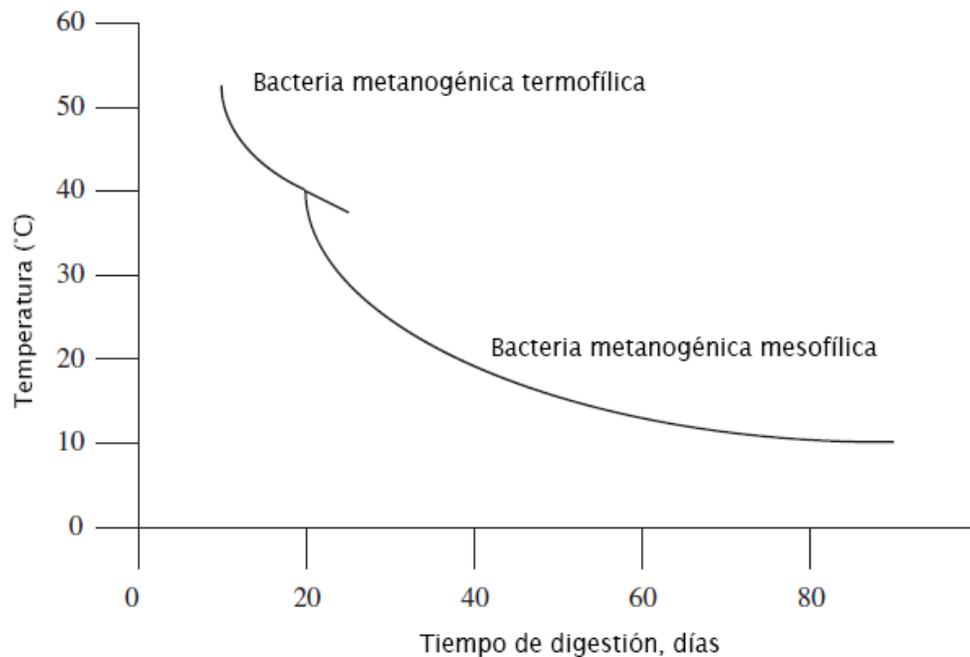


Figura 2.5. Tiempo de retención hidráulica para la digestión de desechos municipales en función de la temperatura del sustrato.

2.6.4 Tamaño de partícula

En el caso de la fermentación con metano de materiales orgánicos sólidos tales como residuos de alimentos y lodos activados de residuos, el rendimiento de metano es significativamente afectado por la transferencia de masa en cada paso biológico, así como por la disponibilidad de alimentos. En particular, las etapas de hidrólisis y acidogénesis se consideran etapas limitantes de velocidad en el proceso, ya que estas dos etapas afectan directamente tanto a la transferencia de masa como a la disponibilidad de alimentos en el proceso. Para reducir el impacto de estas etapas de limitación de velocidad, se requiere pretratamiento de sólidos orgánicos con calor, presión o trituración mecánica. Estos tratamientos aceleran la solubilización (hidrólisis y acidogénesis) del sustrato y reducen el tamaño de partícula del residuo alimentario, mejorando posteriormente la degradación anaerobia.

El pretratamiento para reducir el tamaño de partícula tiene dos efectos: primero, si el sustrato tiene un alto contenido de fibra y baja degradabilidad, la fragmentación del sustrato aumenta la producción de gas; segundo, puede conducir a una digestión más rápida. Las partículas más pequeñas aumentan la superficie disponible para los microorganismos, resultando en una mayor disponibilidad de alimento a las bacterias; por lo tanto, aumenta la biodegradabilidad anaeróbica (Izumi, et al., 2010).

2.6.5 Agitación

La agitación de los reactores anaerobios tiene diversos objetivos, que se resumen en los siguientes puntos (Noone, 1990): poner en contacto el sustrato fresco o influente con la población bacteriana, y eliminar los metabolitos producidos por los metanogénicos. Lo anterior favorece la salida de los gases; proporciona una densidad uniforme de población bacteriana; previene la formación de capa superficial y de espumas, así como la sedimentación en el reactor y también previene la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor y la formación de caminos preferenciales en función de la hidráulica del sistema; eliminando la estratificación térmica y manteniendo una temperatura uniforme en todo el reactor.

La agitación puede ser de varios tipos, mecánica, hidráulica o neumática. La velocidad de agitación es un parámetro que puede influir en el desarrollo del proceso, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de agregados bacterianos (Fannin, 1987). Una velocidad de agitación alta, puede disminuir ligeramente la producción de biogás (Stafford, 1982), por ruptura de agregados bacterianos.

2.6.6 pH y alcalinidad

Los microorganismos anaerobios necesitan un pH en torno a la neutralidad para su correcto desarrollo, aunque permiten cierta oscilación. Se presentan problemas graves si el pH baja por debajo de 6 o sube por encima de 8,3 (Lay et al., 1997). Sin embargo, el

proceso de inhibición parece ser completamente reversible, aunque el tiempo de recuperación depende de la duración de la alteración.

Durante la digestión, los procesos de acidificación y metanogénesis requieren diferentes niveles de pH para el control óptimo del proceso. La bacteria acidogénica prefiere un pH entre 5.5 y 6.5, mientras que la bacteria metanogénica prefiere un rango de entre 7.8 y 8.2. En un ambiente donde ambos cultivos bacterianos coexisten (digestores de pequeña escala), el pH óptimo se encuentra dentro del rango de 6.8 y 7.4.

El pH es una importante variable de diagnóstico de los sistemas anaerobios, pues muchos fenómenos tienen influencia sobre el mismo. Ejemplos clásicos son las sobrecargas orgánicas, o la presencia de un inhibidor de la etapa metanogénica, que pueden provocar desequilibrios entre la producción y el consumo de ácidos grasos volátiles, produciendo la acumulación de éstos y el consiguiente descenso del pH, lo cual puede conducir a la acidificación del reactor. En función de la alcalinidad del medio, la disminución del pH será más o menos rápido (Campos Pozuelo, 2001).

Los productos de la hidrólisis son ácidos orgánicos los cuales bajan el pH. Si el pH se vuelve muy bajo, los metanogénicos no pueden convertir los ácidos en metano, y por lo tanto el sistema falla. Los ácidos orgánicos producidos pueden ser contemplados como sustancias inhibitoras. La mejor manera de controlar esto es monitoreando la materia prima y asegurándonos que ya sea suficientemente alcalino, o sino que no sea muy fácil de hidrolizar para que no haya una caída del pH (Naik et al., 2014).

2.6.7 Tóxicos e inhibidores

El estudio de toxicidad e inhibidores en reactores anaerobios es muy complejo y las múltiples variables en el proceso de degradación de la materia orgánica y la misma composición de la materia orgánica, hacen de estos estudios una verdadera odisea y sus resultados tienen una alta incertidumbre.

En general la velocidad de crecimiento bacteriano aumenta con la concentración de sustrato, llegando a un punto en que se estabiliza y, dependiendo de cada caso concreto, puede llegar a descender (inhibición por el sustrato). Así, en términos absolutos, una sustancia es un tóxico o un sustrato dependiendo de su concentración. (Campos Pozuelo, 2001)

Son muchas las sustancias que pueden resultar inhibitoras del crecimiento de los microorganismos anaerobios. A continuación, se describen brevemente los compuestos que más comúnmente presentan problemas de toxicidad.

El nitrógeno amoniacal es un compuesto que se presenta en altas concentraciones en los residuos ganaderos. Durante el proceso de hidrólisis el nitrógeno orgánico cambia a formas amoniacaes. La forma que parece causar la inhibición por amonio es el amoníaco libre (NH_3). Este efecto inhibitor parece aumentar a pH alcalinos y altas temperaturas (Zeeman, et al., 1985). Los principales microorganismos afectados son los metanogénicos acetoclásticos, y se utiliza un modelo sigmoial para incluir el efecto de inhibición en la velocidad de crecimiento.

Los ácidos grasos volátiles son los más importantes intermediarios del proceso anaerobio, siendo por ello, fundamental conocer su evolución. Para monitorizar y controlar los reactores anaerobios medimos la concentración de ácidos grasos volátiles, ya que muestran una rápida respuesta a las variaciones en el sistema, por ejemplo en el caso de sobrecargas orgánicas (Ahring, et al., 1995), o en el caso de la introducción de tóxicos. El aumento de su concentración está relacionado con la disminución en la producción de biogás (Hill, et al., 1987), ya que afecta tanto la fase de acetogénesis como la metanogénesis.

También el hidrógeno es un importante intermediario, ya que es necesario en el proceso de metanogénesis, pero su acumulación puede provocar la inhibición de la fase acetogénica, lo cual fomenta la acumulación de ácidos grasos volátiles.

Por último si los sustratos cuentan con una alta presencia de sulfatos, las bacterias metanogénicas compiten con las bacterias sulfato-reductoras por los sustratos útiles, mostrando las últimas, ventajas termodinámicas y cinéticas sobre las primeras, tanto sobre las que consumen hidrógeno como sobre las acetoclásticas (Hulshoff, et al., 1998). El resultado de esta competencia determinará la proporción de sulfhídrico y metano en el biogás producido.

Además de estos inhibidores que dependen del proceso microbiológico, pueden existir sustancias presentes en el sustrato influente, tales como los compuestos halogenados, metales pesados y cianuro, los cuales son componentes tóxicos que acaban con todos los microorganismos.

2.7. Ventajas y Desventajas de la degradación anaerobia termofílica

2.7.1 Ventajas

La operación de digestores anaeróbicos en el rango termofílico de temperaturas (50 - 60 °C) ofrece varias ventajas potenciales sobre el funcionamiento mesofílico convencional (30 - 38 °C). Entre estas se incluyen:

- a) Mayores velocidades de reacción con respecto a la destrucción de sólidos orgánicos.
- b) Mayor eficiencia con respecto a la fracción de sólidos orgánicos destruidos.
- c) Separación mejorada sólido-líquido.
- d) Aumento de la destrucción de organismos patógenos.

El aumento de las tasas de reacción permitiría el uso de menores tiempos de retención hidráulica, lo que reduciría los costos de capital y el aumento de la destrucción

de sólidos orgánicos disminuiría la masa de sólidos para su eliminación definitiva, al mismo tiempo que produciría mayores cantidades de gas. Existen, por supuesto, interacciones entre estos dos elementos, en el que la fracción de sólidos orgánicos destruidos es una función del tiempo de residencia para la digestión tanto termofílica como mesofílica.

La separación de sólidos-líquidos mejorada es importante si los lodos digeridos deben ser deshidratados antes de su posterior procesamiento o eliminación definitiva. La separación de sólidos-líquidos mejorada también sería de valor en la aplicación de lodos digeridos en terrenos, disminuyendo la cantidad de lodo líquido para su eliminación y reduciendo así el costo de transporte al sitio de eliminación.

El aumento de la destrucción de organismos patógenos a temperaturas termofílicas es de especial importancia a la luz de la tendencia actual hacia la eliminación de la tierra de los lodos de aguas residuales digeridos. La ventaja más esencial de este proceso es la calidad sanitaria del lodo termofílico. Los aspectos de salud pública de la eliminación de lodos digeridos en la tierra son motivo de gran preocupación en todo el mundo y, a este respecto, cabe señalar que se está utilizando la pasteurización de lodos digeridos antes de la eliminación de tierras. Sin embargo, la pasteurización se vuelve innecesaria cuando se practica la degradación anaerobia termofílica.

2.7.2 Desventajas

Posibles desventajas del proceso termofílico, pueden incluir lo siguiente:

- (a) Alta necesidad energética para el calentamiento.
- b) Poca calidad del sobrenadante.
- c) Poca estabilidad del proceso.

También hay informes mixtos sobre la estabilidad del proceso, especialmente con respecto a las perturbaciones en la temperatura. Sin embargo, varios experimentos muestran ninguna dificultad con la estabilidad del proceso, indicando así, al menos para

instalaciones grandes, que el proceso puede ser operado de manera estable. Sin embargo, la inestabilidad continúa siendo la desventaja más significativa del proceso, ya que éste es también uno de los principales problemas encontrados con el proceso mesofílico. Es bien sabido que a medida que los procesos biológicos se aproximan a los extremos del medio ambiente (pH, salinidad, temperatura, etc.), menos especies son capaces de sobrevivir y el proceso se vuelve menos resistente o más inestable respecto al cambio; es por esto que el proceso de degradación anaerobia termofílica podría no ser tan estable como la digestión mesofílica, y por consiguiente es necesario un proceso de control de temperatura para la aplicación exitosa de la digestión termofílica.

2.8. Autocalentamiento de Digestores Anaeróbicos

El autocalentamiento es un comportamiento que se ha observado en los últimos años en varios digestores anaeróbicos en todo el mundo. Este comportamiento plantea la posibilidad de generar calor por medio de este proceso biológico, generando una nueva variable para los sistemas de control de temperatura en los rectores. Conocer el mecanismo de generación de calor y lograr su modelado matemático nos permitirá utilizar este comportamiento a nuestro favor.

En los procesos de degradación microbiológica se realizan reacciones exotérmicas. Los efectos exotérmicos en la degradación aeróbica son evidentes ya que el 30% de la energía en el proceso se emite en forma de calor (Gallert & Winter, 2005), por lo que este efecto se observa en casi todos los reactores. A diferencia de la degradación aeróbica, la degradación anaeróbica únicamente emite el 5% de la energía del proceso en forma de calor (Gallert & Winter, 2005). Debido a esto no se observa el efecto de autocalentamiento en todos los reactores anaeróbicos, ya que en muchos casos la energía que pierde o emite el sistema al ambiente es igual a la que se genera. Pero en la actualidad, con los nuevos procesos de degradación anaerobia donde se utilizan cultivos energéticos y mayores volúmenes de reactor este efecto se ha presentado con mayor regularidad.

Aunque la degradación anaerobia es una tecnología bastante experimentada, algunos nuevos problemas técnicos en el rendimiento del proceso anaeróbico aparecieron con la aplicación de nuevos sustratos. Uno de estos problemas es el autocalentamiento de los digestores. Este fenómeno aparece principalmente en digestores que utilizan cultivos energéticos, especialmente cereales de maíz o trigo, este problema se observa en plantas de proceso mesofílico, ya que se alcanzan temperaturas superiores a las de óptimo rendimiento. En Austria se realizó un estudio justamente para observar los efectos del autocalentamiento, donde aproximadamente el 40% de los operadores entrevistados de las plantas monitoreadas de biogás agrícolas informan de ese fenómeno (Lindorfer et al., 2004).

Con base en esta investigación y para obtener una idea de la termodinámica dentro de un digestor anaeróbico, Lindorfer llevó a cabo un análisis detallado de todos los flujos de calor en una planta de biogás agrícola a escala completa. Se realizaron varios experimentos para cuantificar las influencias de diferentes fuentes de energía interna y externa. Al realizar el balance termodinámico en el sistema encontraron un déficit energético de 7790 MJ.d⁻¹, como se muestra en la Figura 2.6.

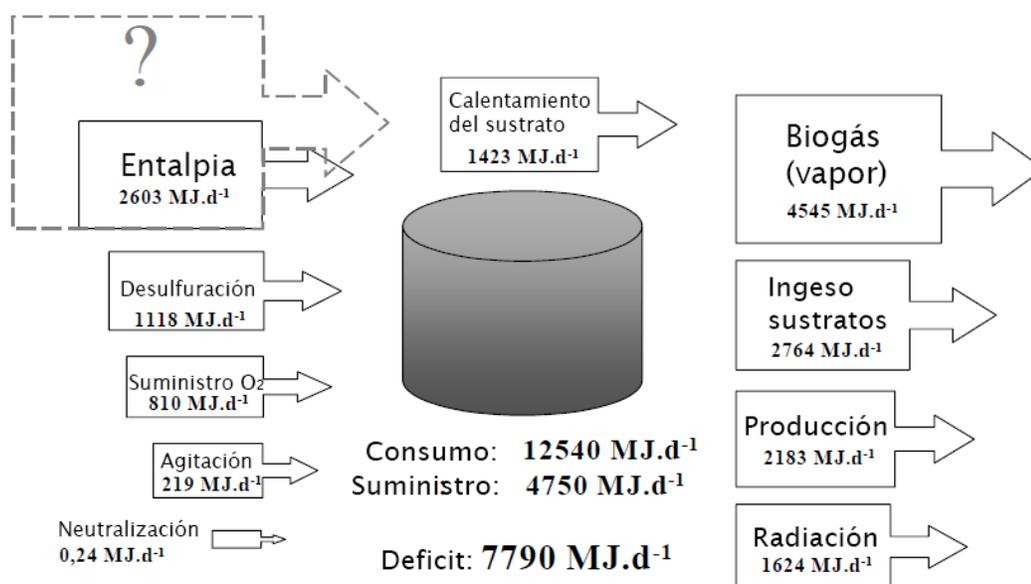


Figura 2.6 Termodinámica del principal digestor, en la planta de biogás de Reidling (Austria), en el periodo representativo de marzo 2004 (Lindorfer et al., 2004)

Posterior a esto, se llevaron a cabo algunos experimentos para aislar las posibles causas del déficit de energía térmica detectado. El análisis de los datos del proceso que acompaña a los cambios en el sustrato realizado mostró un fuerte efecto de algunos sustratos en la temperatura del digestor. Como puede verse en la Figura 2.7, el curso de la temperatura del digestor y la velocidad de enfriamiento siguen la entrada de cultivo energético, en este caso maíz. Este aumento de temperatura relacionado con un cambio de sustrato se observó también en otros digestores, especialmente después de la aplicación de la mezcla de mazorca de maíz o de granos de trigo y maíz. Como se puede apreciar, el aumento de la velocidad de carga en general da como resultado también la elevación de la temperatura del digestor.

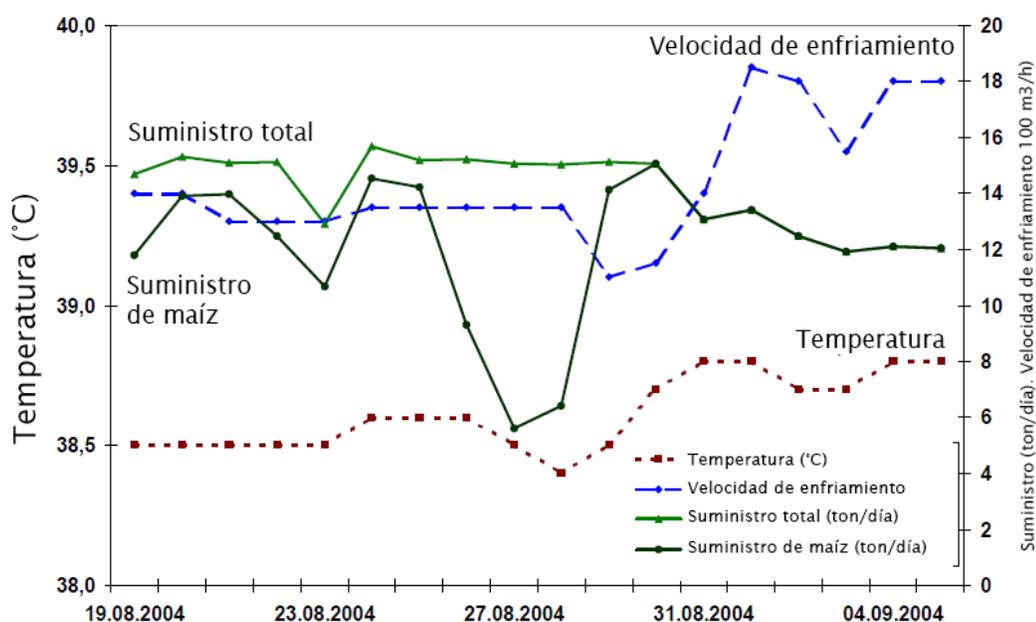


Figura 2.7 Impacto del cambio de sustrato en la temperatura del digestor y la tasa de enfriamiento (Lindorfer et al., 2004)

Con base en esta falta de información respecto a la termodinámica del reactor y las causas del autocalentamiento, existen diferentes teorías sobre este efecto entre las partes interesadas (operadores de plantas de biogás, empresas constructoras y científicos involucrados), las cuales Lindorfer discute detalladamente en su artículo y se presentan a continuación:

Degradación aeróbica de la glucosa: existe una entrada de oxígeno a través de la entrada de sustrato sólido, lo cual genera una degradación aeróbica. Lindorfer plantea que esto no es posible ya que se necesitarían 2200 Nm^3 de aire fresco cada día para conseguir el déficit energético, además que este fenómeno también se observa en digestores con sistema de entrada de sustrato líquido.

Radiación solar: Esta teoría también la excluye el autor ya que se observa el efecto durante todo el año sin variar por la diferencia de radiación debida a los cambios estacionales.

Alto porcentaje de carbohidratos en el sustrato: Como se plantea en la Figura 2.7, el incremento de carbohidratos produce un incremento de temperatura. Sin embargo, la máxima entalpía de calor teórica basada en datos de la literatura para la degradación anaeróbica de la glucosa no es suficiente para explicar el autocalentamiento.

Además de todas estas hipótesis, no hay ninguna explicación para el hecho de que algunos digestores muestran este fenómeno, mientras que otros no lo hacen.

Todos estos hechos llevan al autor a la conclusión de que la causa real para el auto-calentamiento de digestores se asocia con el metabolismo bacteriano. Esto implicaría que el metabolismo anaeróbico podría ser mucho más exotérmico de lo que se suponía hasta ahora en la literatura microbiológica principal. Sin embargo, algunos estudios ya obtuvieron resultados similares. (Gallert & Winter 2005) mencionan una potencial capacidad de autocalentamiento en los digestores anaeróbicos de las plantas de tratamiento de aguas residuales. (Von Stockar & Liu, 1999) presentaron datos de la llamada entalpía versus crecimiento impulsado por entropía de metanogénesis, que muestran en parte entalpías de calor muy altas. Finalmente, estos autores demostraron que los datos experimentales de entalpía podrían variar enormemente de los datos calculados de entalpía.

A partir de este análisis del efecto de autocalentamiento, se planteará un modelo no isotérmico del comportamiento del reactor anaeróbico para observar cuáles son los

principales parámetros que afectan la generación de calor en el sistema y como consecuencia el incremento de la temperatura.

Capítulo 3

Cinética de las Reacciones Biológicas

*Nuestro mensaje llegará
a todos los rincones de la tierra,
y nuestra lucha será ejemplo*

Fidel Castro

Para comprender la relevancia de esta tesis y de las gráficas de comportamiento obtenidas con esta investigación es necesario comprender que responden a un proceso histórico de perfeccionamiento del modelo matemático que explica el proceso de degradación anaerobia.

El modelado matemático del proceso de degradación anaerobia fue motivado por la necesidad de una operación eficiente del sistema anaeróbico a principios de los años setenta. Los modelos científicos sobre la degradación anaerobia se han desarrollado durante casi 40 años. Algunos utilizan la cinética del crecimiento de microorganismos para predecir el comportamiento del sistema, mientras que otros dependen puramente de las reacciones químicas que tienen lugar (Kythreotou et al., 2014).

Como resultado de esta necesidad se han desarrollado diversos modelos que permiten desde cálculos simples para obtener el potencial de biogás, hasta cálculos dinámicos más complejos que nos ayudan a conocer la diversidad de parámetros que influyen en los reactores como son: concentración de microorganismos, sustratos, temperatura, pH, entre otros.

El proceso para la consolidación de un modelo robusto que pueda explicar a cabalidad el comportamiento de la degradación anaerobia y como consecuencia facilitar el control del proceso, consiste en determinar primero modelos sencillos y posteriormente integrarlos. Como es el caso de esta tesis que busca desarrollar un modelo sencillo con la influencia de la temperatura en el crecimiento de los microorganismos y que posteriormente se deberá integrar a otros modelos más robustos que analicen mayor número de propiedades de la digestión y las interrelacione.

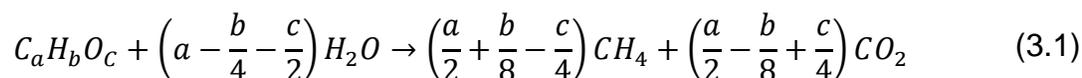
Debido a la complejidad del proceso, cada modelo se desarrolla para un propósito diferente. Entre ellos, se encuentran modelos relativamente simples desarrollados exclusivamente para el cálculo de la tasa máxima de biogás, que teóricamente se producirán durante la digestión. Otros calculan la tasa de biogás teniendo en cuenta las tasas de degradación o digestión de los diferentes componentes de la biomasa. Debido a la limitación de muchos modelos para presentar la naturaleza dinámica de la digestión, se han desarrollado modelos complejos para incluir la cinética del crecimiento de microorganismos. La actividad de los microorganismos y, por consiguiente, la tasa de producción de biogás puede ser investigada para una variedad de sustratos, tasas de mortalidad y lavado de microorganismos a través de diferentes mecanismos. Sin embargo, la mayoría de los modelos disponibles permiten calcular la tasa de producción de biogás y metano. Para el diseño de plantas de biogás y para evaluar la eficiencia de tales plantas, ambos parámetros son muy importantes. Además, algunos modelos son muy especializados y apuntan exclusivamente a la evaluación de un efecto, por ejemplo, la evaluación de la influencia de la mezcla en la producción de biogás (Kythreotou et al., 2014).

3.1. Producción teórica de biogás

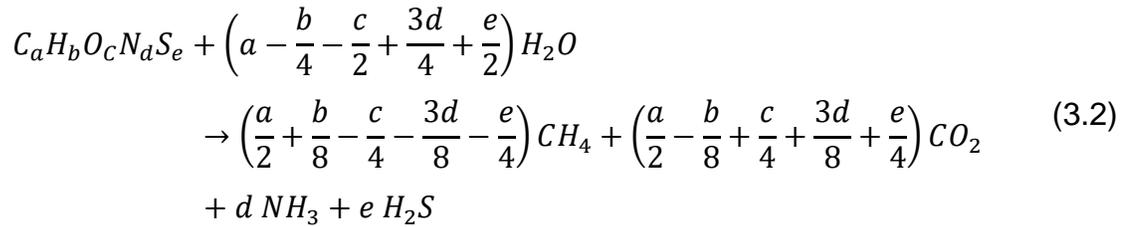
La primera estimación necesaria para estudiar la degradación anaerobia fue la producción de biogás y la concentración de metano en el mismo.

El rendimiento potencial de biogás de la degradación anaerobia de un tipo particular de residuo y la composición de gas puede determinarse por la composición química de una materia prima. Maneras simples de calcular la producción de biogás son los modelos desarrollados a continuación. Estos modelos se basan en datos de elementos básicos o componentes de materia orgánica y sólo resultan en estimaciones de la producción de metano y dióxido de carbono. Estos modelos son independientes del tiempo, por lo tanto, no se puede estimar el tiempo de retención necesario de los residuos en el digestor (Kythreotou et al. 2014).

De acuerdo con (Buswell & Mueller, 1957), el rendimiento de metano y dióxido de carbono puede calcularse con una incertidumbre de alrededor del 5% utilizando la Ec.(3.1), dado que se conoce la composición química de la materia orgánica. Sin embargo, la relación Ec.(3.1) no toma en consideración la degradación de la materia orgánica para el metabolismo de las bacterias (es decir, la síntesis de la masa celular y la energía para el crecimiento y el mantenimiento).



(Boyle, 1977) modificó la Ec.(3.1), para incluir el nitrógeno y el azufre en la composición de la materia orgánica. Esto permitió estimar la fracción de amoníaco y sulfuro de hidrógeno en el biogás producido según la Ec.(3.2).



(Baserga, 1998) propuso un potencial específico de formación de biogás y contenido de metano para carbohidratos, grasas y proteínas. En concreto, Baserga propone que los hidratos de carbono pueden producir 790 l de biogás por kg de materia orgánica, de los cuales el 50% es CH₄, las grasas pueden producir 1250 l de biogás por kg de materia orgánica, con 68% de CH₄ y las proteínas pueden producir 700 l de biogás por kg de materia orgánica, con 70% de CH₄.

(Knobel & Lewis, 2002) extendieron el modelo de (Baserga, 1998) para incluir una tasa de digestión que depende del tipo de sustrato, suponiendo que la degradación de la materia orgánica es similar a la fermentación entérica en una vaca. Por lo tanto, las velocidades de digestión para una gran cantidad de piensos para animales, dependiendo de las fracciones de nutrientes, se midieron empíricamente y luego se usaron para la predicción del rendimiento de gas y la fracción de metano.

(Amon, et al., 2007) desarrollaron un modelo de valor de energía de metano para diferentes cultivos energéticos, para estimar el rendimiento específico de metano de la composición de nutrientes de cada cultivo energético. El maíz, los cereales y la hierba (cultivos energéticos) se analizaron para determinar su composición nutritiva antes de la digestión. Durante los experimentos de lote anaeróbico realizados, se recogieron datos sobre los valores de energía de metano. El modelo de valor energético del metano se desarrolló mediante un análisis multifuncional de los modelos de regresión completa, que calcula el rendimiento de metano a partir de la composición de nutrientes de los cultivos energéticos en mono- fermentación a través de modelos de regresión. El modelo de valor energético del metano investiga y considera el impacto del contenido de proteína bruta (XP), grasa bruta (XL), fibra cruda (XF), extractos libres de N (XX) sobre la formación de metano (MEV, valor de metano) Con la Ec.(5.4).

$$MEV = x_1 \cdot XP + x_2 \cdot XL + x_3 \cdot XF + x_4 \cdot XX \quad (3.3)$$

Donde el MEV es el valor energético del metano en $NCH_4 / kg VS$, XP el contenido de proteína bruta en % de materia seca, XL el contenido de grasa bruta en % de materia seca, XF el contenido de fibra bruta en % de materia seca y XX el contenido de N-extractos libres en % de materia seca. x_1 , x_2 , x_3 y x_4 son los coeficientes de regresión que se determinaron a través de los experimentos por lotes.

Estos modelos simples que nos ayudan a definir la potencialidad de producción de biogás y el contenido de metano, sirven para identificar aquellos parámetros de modelos más complejos que los utilizan como constantes de transformación.

Hay una gran cantidad de estudios sobre el potencial de biogás de diferentes tipos de desechos y biomasa. El trabajo de (Appels et al., 2011) recopila estos estudios y nos muestra diferentes tablas y figuras donde se puede observar el potencial de biogás de diferentes sustratos.

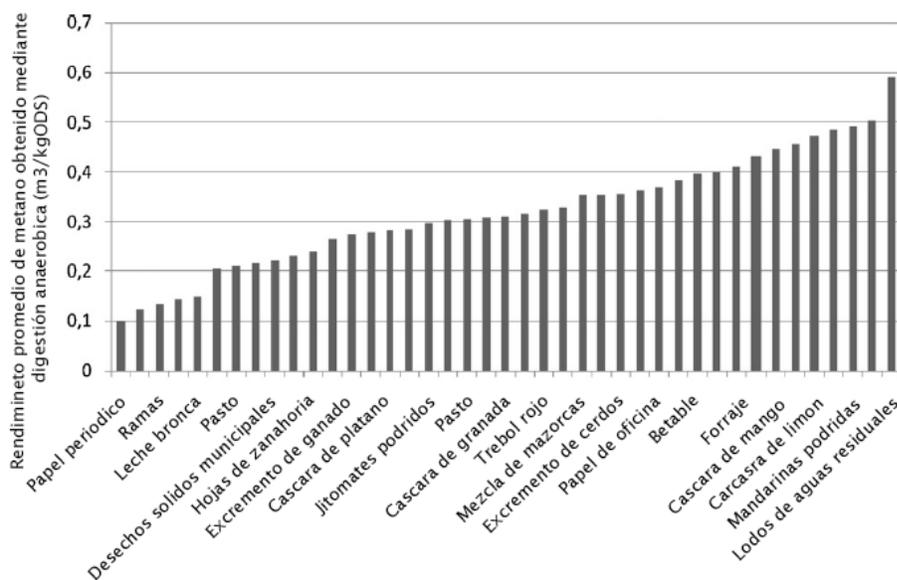


Figura 3.1 Resumen del rendimiento medio de metano obtenido mediante la degradación anaerobia de los diferentes sustratos (Appels et al., 2011)

3.2. Modelos con cinética de la reacción

Para estudiar la cinética de la degradación anaerobia, se debe considerar: el crecimiento de los microorganismos, la degradación del sustrato y la formación de productos.

El proceso se puede distinguir entre continuo y discontinuo dependiendo de cómo se realice el suministro del sustrato.

Los procesos continuos o de estado estacionario tienen un flujo constante tanto del sustrato como del gas. Es por esto que los requerimientos para el crecimiento de los microorganismos son constantes con respecto al tiempo. En este caso la cinética de crecimiento de las bacterias controla el proceso de degradación del sustrato, y esta depende de las condiciones ambientales y el suministro de nutrientes para el crecimiento.

Los procesos discontinuos o de lote, se llenan en una ocasión y se vacían al concluir el proceso. Consecuentemente, la degradación del sustrato y la producción de gas dependen del tiempo de retención. En este caso la concentración de nutrientes cambia todo el tiempo al igual que la colonia de microorganismos que realizan la degradación.

Para ambos procesos el balance del sustrato se puede expresar como:

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot S_0 - D \cdot S + \left(\frac{dS}{dt}\right)_r \quad (3.4)$$

acumulación = entrada - salida + reacción

Donde $\frac{dS}{dt}$ es la velocidad de acumulación (cambio en la concentración de sustrato en el tiempo), D es la tasa de dilución (flujo por unidad de volumen del reactor), S es la concentración del sustrato en el reactor, S_0 es la concentración inicial del sustrato en el flujo de entrada y $\left(\frac{dS}{dt}\right)_r$ es la velocidad de degradación del sustrato.

3.2.1 Cinética de crecimiento

3.2.1.1 Crecimiento bacteriano

Como cualquier otro organismo vivo, el ciclo de vida de las bacterias está caracterizado por varias fases de crecimiento, como se muestra en la Figura 3.2, donde se pueden apreciar las fases de crecimiento bacteriano en digestor anaeróbico de lote. Los cultivos bacterianos pasan por fases con notable crecimiento celular activo o muerte, y una fase estacionaria, debido a las cambiantes concentraciones de nutrientes e inhibidores.

La forma exacta de la curva de crecimiento Figura 3.2 depende de factores tales como las condiciones ambientales, el tipo y la concentración del sustrato, el tipo de bacteria, las condiciones fisiológicas del inóculo y la concentración inicial de bacterias. El contacto de cultivos de bacterias con un nuevo sustrato puede conducir a una desaceleración del crecimiento, cuya duración depende de las características del cultivo. Si el nuevo medio es similar al medio que ya está en uso, la fase de retardo es lo suficientemente pequeña como para ser despreciada.

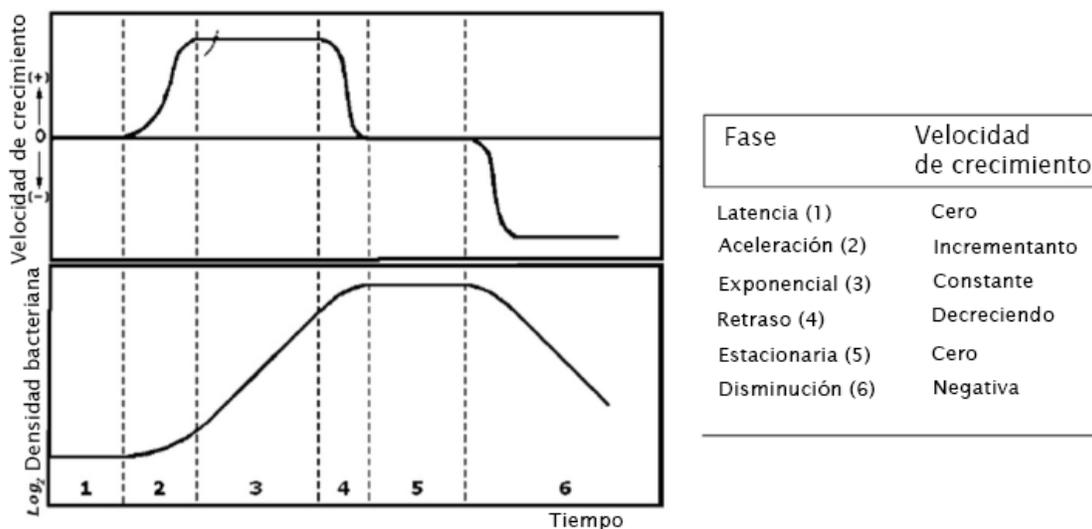


Figura 3.2. Fases de crecimiento de un cultivo bacteriano y la respectiva tasa de crecimiento (Angelidaki, et al., 1993)

El crecimiento real se produce principalmente durante la fase exponencial, donde la tasa de crecimiento bacteriano es constante. La fase de aceleración es la transición entre la fase de retardo y la fase exponencial, durante la cual la tasa de crecimiento aumenta.

En la mayoría de los casos la fase de aceleración puede ser descuidada ya que la tasa de crecimiento de la fase exponencial sólo cambia si se agotan los nutrientes, se acumulan productos metabólicos tóxicos o el pH cambia debido a la degradación del sustrato. Estos efectos causarán el inicio de la fase de retardo, durante la cual la tasa de crecimiento disminuye hasta alcanzar el valor cero.

Durante la fase estacionaria, el número de células permanece constante, pero continúan varias actividades celulares (por ejemplo, consumo de energía debido al metabolismo o procesos biosintéticos). El retraso y la fase estacionaria son generalmente cortos y por lo tanto bastante a menudo estas fases son difícilmente observables.

Si las condiciones del medio o las condiciones de crecimiento no cambian, los microorganismos mueren con una tasa de mortalidad k_d (en 1 / h). Aunque la fase de declive también se comporta exponencialmente, la tasa es menor que la de la fase exponencial. Se supone que la biomasa muerta se descompone en carbohidratos y proteínas y puede utilizarse como nuevo sustrato (Angelidaki, et al., 1999). Este proceso se llama desintegración.

El balance de las células bacterianas puede expresarse como:

$$\frac{dX}{dt} = D \cdot X_0 - D \cdot X + \mu \cdot X - k_d \cdot X \quad (3.5)$$

acumulación = entrada - salida + crecimiento - muerte

Donde la concentración celular es X en (g/l), la tasa de dilución se representa con el símbolo D (1/h) y la tasa específica de crecimiento con μ en (1/h).

El crecimiento bacteriano depende de la tasa específica de crecimiento; esta última no puede tener un valor infinito ya que está limitada por la disponibilidad de nutrientes en el sustrato y otras condiciones ambientales tales como los inhibidores, el valor del pH y la temperatura, es decir:

$$\mu = \mu(S, I, pH, T), \quad \mu < \infty \quad (3.6)$$

En las últimas décadas se han publicado diversos modelos que describen la tasa de crecimiento con base en las limitantes de nutrientes como de los demás parámetros ambientales.

3.2.1.2 Modelos de crecimiento bacteriano

En 1913 Michaelis y Menten definieron las bases de las cuales se derivan los modelos cinéticos de crecimiento bacteriano. Su modelo describe como la actividad enzimática depende de la concentración del sustrato. Esta relación puede ser relacionada al crecimiento bacteriano, porque ésta también es una reacción auto catalítica. (Yano, et al., 1966)

Años después en 1949, Monod reconoció la relación no lineal entre la tasa de crecimiento específico y la concentración limitada de sustrato, cuando investigó el crecimiento de cultivos de bacterias y el paralelismo con la teoría de Michaelise y Menten. Para el crecimiento bacteriano, Monod propuso que la tasa de crecimiento específico es inversamente proporcional a la concentración del sustrato; es decir, la velocidad de crecimiento específica aumenta rápidamente a bajas concentraciones de sustrato y lentamente a alta concentración de sustrato, hasta que se alcanza una saturación de bacterias, como puede apreciarse en la Figura 3.3 y con ayuda de la siguiente ecuación:

$$\mu = \hat{\mu} \left[\frac{S}{K_s + S} \right] \quad (3.7)$$

Donde $\hat{\mu}$ = máxima tasa específica de crecimiento, límite hasta el cuál puede llegar la tasa de crecimiento bajo ciertas condiciones ambientales. K_s = constante de Monod o coeficiente de media saturación y es el 50% del valor que toma la tasa específica de crecimiento máximo.

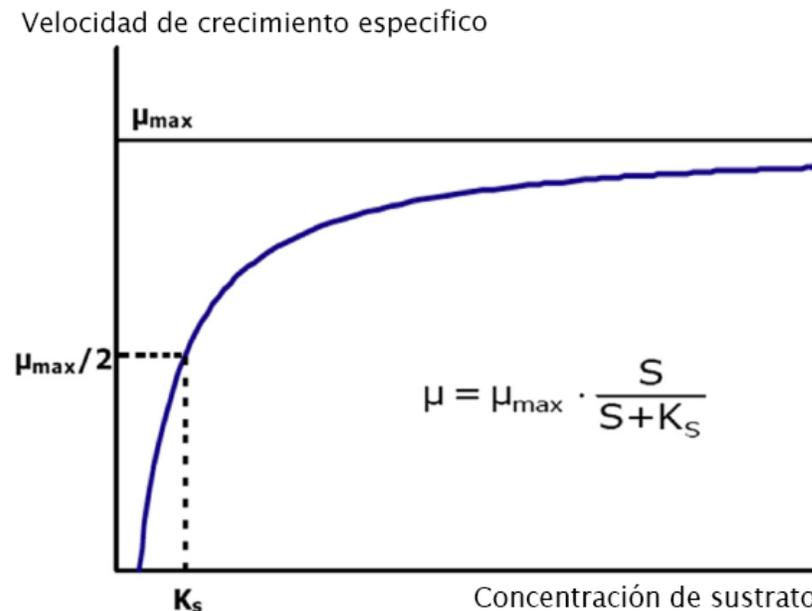


Figura 3.3. Velocidad específica de crecimiento dependiente de la concentración del sustrato (Monod, 1949)

En esta figura podemos ver cómo funciona el modelo de Monod. La velocidad de crecimiento específica está limitada por la concentración de sustrato. La relación de las bacterias con el sustrato limitante se expresa por K_s (Monod, 1949). La tasa de crecimiento específico es aproximadamente lineal cuando $S < K_s$. K_s es siempre mayor que cero, por lo tanto $S / (S + K_s)$ es siempre menor que 1 y consecuentemente la tasa de crecimiento específico es menor que μ_{\max} . $\mu(s)$ no comienza en cero, debido a la degradación del sustrato por bacterias para la producción de energía de mantenimiento. Así, el crecimiento no puede comenzar hasta que S alcance un cierto valor. Si el sustrato no es el factor limitante debido a una concentración suficientemente alta, se puede alcanzar la velocidad de crecimiento específica máxima.

El modelo de Monod aplicado para cultivos puros y sustratos simples tiene una precisión muy alta (Contois, 1959). Sin embargo, el modelo es adecuado para cultivos homogéneos, pero no para cultivos heterogéneos o sustratos complejos. Algunos autores plantean que la cinética de Monod no puede ser usada para describir la degradación de los residuos municipales como un sustrato complejo. Además, la fase de retardo no está incluida en el modelo de Monod.

El modelo de Monod es un modelo de crecimiento bacteriano utilizado frecuentemente para la producción de biogás. Este modelo se puede aplicar con reactores de flujo continuo y discontinuo y tanto para estudiar el estado estacionario como para procesos dinámicos.

3.2.1.3 La influencia de inhibidores en el crecimiento bacteriano

El crecimiento bacteriano puede ser inhibido por ciertas concentraciones de sustratos y productos. Los caminos de inhibición del sustrato y la inhibición del producto se basan en efectos muy similares y están estrechamente relacionados, especialmente para cultivos de bacterias mixtas (Gerber & Span, 2008).

Cuando la concentración de sustrato aumenta, también aumenta la velocidad de crecimiento máxima específica, hasta alcanzar una concentración del sustrato a partir de la cual tiene lugar una disminución de la velocidad de crecimiento específica. Según (Edwards, 1970); esto es causado por una alta presión osmótica del medio o una toxicidad específica del sustrato.

Para el efecto de inhibición por el sustrato en el crecimiento microbiano se han desarrollado diferentes aproximaciones. El modelo de Haldane es uno de los más utilizados ya que se plantea como una generalización al modelo de Monod, agregando una constante de inhibición (Haldane, 1930):

$$\mu = \hat{\mu} \left[\frac{S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_i}} \right] \quad (3.8)$$

(Yilmaz & Atalay, 2003) generalizó el modelo de Haldane, planteando que puede haber n elementos inhibidores que influyeran la velocidad específica de crecimiento bacteriano, mediante la siguiente expresión:

$$\mu = \hat{\mu} \left[\frac{S}{S + K_s \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{S}{K_i} \right)^i \right]} \right] \quad (3.9)$$

Con estos modelos cuando la concentración máxima tolerable de un elemento inhibidor se excede, la velocidad de crecimiento específica se reduce. La constante de inhibición K_i es la concentración del inhibidor cuando el crecimiento bacteriano se reduce en un 50% respecto a la máxima velocidad específica de crecimiento.

Seleccionar un modelo apropiado para simular todo el proceso de producción de biogás, dependerá de la disponibilidad de información respecto al sustrato y los inhibidores.

3.2.1.4 Influencia del pH en el crecimiento bacteriano

El valor del pH tiene un fuerte impacto en el proceso de degradación como puede apreciarse en la Figura 3.4 y puede integrarse directamente de un modelo matemático.

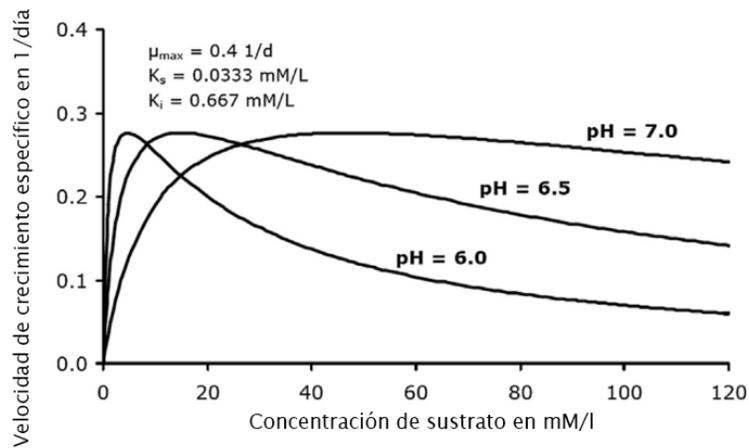


Figura 3.4 Velocidad de máximo crecimiento específico dependiente de la concentración del sustrato para diferentes valores de pH (Andrews & Graef, 1971)

3.2.1.5 Influencia de la temperatura en el crecimiento bacteriano

Como ya se ha discutido, la temperatura es uno de los parámetros más importantes para el crecimiento bacteriano. Aunque la integración de las dependencias de la temperatura es pobre para la mayoría de los modelos, en los casos que se considera, se utiliza la ecuación de Arrhenius (Moser, 1958) (Bergter, 1983):

$$\hat{\mu} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

Donde la tasa específica máxima de crecimiento se expresa con base en la temperatura. La energía de activación E_a y el factor pre-exponencial de Arrhenius A se determinan empíricamente. R es la constante universal de los gases.

Esta ecuación se ha aplicado en varios parámetros, tales como, la tasa de crecimiento específico (Simeonov, et al., 1996), la tasa de crecimiento específico máximo (Angelidaki, et al., 1993) (Hashimoto, 1982), la constante de saturación, la tasa de hidrólisis, la tasa de mortalidad, las constantes de inhibición (Simeonov, et al., 1996), el coeficiente de rendimiento del sustrato a la biomasa (Gerber & Span, 2008), la constante

de disociación, la constante de Henry y la auto-ionización del agua (Angelidaki, et al., 1993). La mayoría de estos enfoques son cuestionables desde un punto de vista teórico, ya que la ley de Arrhenius no es válida para los parámetros específicos. Sin embargo, para una descripción empírica, la dependencia de la temperatura implicada por Arrhenius puede ser adaptada.

(Bergter, 1983) y (Sinechal, et al., 1979) han adaptado la ley de Arrhenius a los requerimientos de los procesos de degradación anaerobia y propusieron la siguiente relación:

$$\hat{\mu}(T) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{R \cdot T}\right) - A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{R \cdot T}\right) \quad (3.11)$$

Donde la primera parte describe el aumento común de la velocidad de reacción debido a la temperatura. La segunda parte con energía de activación típicamente más alta, describe la disminución rápida de la velocidad de reacción por encima de un cierto límite de temperatura (tasa de inactivación). La Figura 3.5 muestra un ejemplo de la dependencia de la temperatura resultante de la velocidad de crecimiento máxima.

(Hashimoto, et al., 1981) describieron la dependencia de la temperatura de la máxima tasa de crecimiento específico entre 20 y 60 ° C con una relación lineal simple. Utilizando también datos del lodo activado para determinar empíricamente los parámetros de la relación (Michaelis & Menten, 1913), consideraron un enfoque exponencial para la velocidad de reacción entre 5 y 35 ° C, y observaron que un aumento de temperatura de 10 K duplicó la velocidad de reacción.

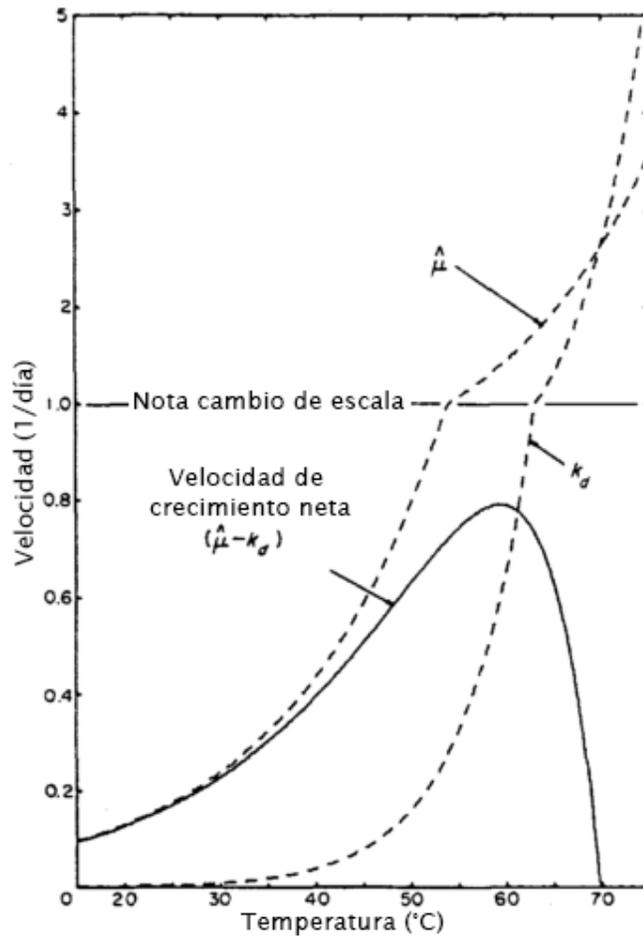


Figura 3.5 Variación de la tasa de crecimiento con respecto a la temperatura (Buhr & Andrews, 1977)

3.2.2 Cinética de la degradación del sustrato

El crecimiento bacteriano puede ser modelado utilizando las relaciones apropiadas para la cinética de crecimiento e incluyendo la inhibición por concentraciones de producto y suero, valor de pH, equilibrio iónico, equilibrio gaseoso líquido y temperatura. El resultado es la tasa de crecimiento específico, que depende de las necesidades de crecimiento y medio. La degradación del sustrato se basa en la tasa de crecimiento específico, que puede ser así calculada para completar el equilibrio del sustrato expresado por la Ec.(3.5) porque los microorganismos necesitan sustrato:

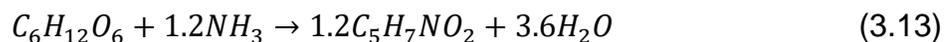
- Para sintetizar nuevo material celular $(dS/dt)_x$,
- Para producir productos tales como exoenzimas, ácido acético o metano $(dS/dt)_c$.
- Para suministrar el mantenimiento requerido y la energía de crecimiento $(dS/dt)_e$

Toda la degradación del sustrato se considera entonces igual a la suma de estos tres términos:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_r = \left(\frac{dS}{dt}\right)_x + \left(\frac{dS}{dt}\right)_e + \left(\frac{dS}{dt}\right)_c \quad (3.12)$$

En el ejemplo de la conversión de ácido acético en biogás por *Methanosarcina barkeri* (Webb, 1963), aproximadamente el 95% del ácido acético se convierte en biogás, el 3% en material celular y el 2% restante del sustrato es necesario para el suministro de energía. La conversión que requiere más energía es la producción de biogás al final del proceso

Para la síntesis de nuevo material celular, los microorganismos tienen que degradar sustrato (Gerber & Span, 2008). Esto se puede describir estequiométricamente (Moller, et al., 2004) utilizando la relación que se muestra a continuación para bacterias formadoras de ácido:



De acuerdo con esta relación, 1,2 mol de bacterias formadoras de ácido son formadas por 1 mol de glucosa. Teniendo en cuenta la masa molar de la glucosa y biomasa y suponiendo que la fórmula empírica $C_5H_7NO_2$, representa el 92% de la biomasa seca, el coeficiente de rendimiento de la glucosa a las bacterias formadoras de ácido, Y_x , es de 0.82 g / g.

Las estructuras moleculares representativas de la biomasa son $C_{75}H_{105}O_{30}N_{15}P$ (Mankad & Bungay, 1988) o $C_5H_9O_3N$ (Mu, et al., 2007). La constitución química de la biomasa formada no es constante y varía con el grupo de bacterias, la fase de crecimiento y el sustrato utilizado. La degradación del sustrato debido a la formación de biomasa $(dS/dt)_x$ depende del cambio de concentración celular en el tiempo dX/dt y puede expresarse con la siguiente ecuación (Gerber & Span, 2008):

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_x = -\frac{1}{Y_x} \cdot \frac{dX}{dt} = -\frac{\mu \cdot X}{Y_x} \quad (3.14)$$

Las bacterias necesitan energía para la síntesis de ingredientes celulares, que se degradan continuamente, o para actividades osmóticas para sostener el gradiente de concentración entre el interior de la célula y el exterior (Sinechal, et al., 1979). La demanda energética de un organismo vivo puede dividirse en energía de crecimiento y energía de mantenimiento. La energía requerida es proporcionada por el sustrato. Sin embargo, el sustrato que limita el crecimiento no es necesariamente el mismo que el sustrato que limita el suministro de energía.

Según (Moller, et al., 2004) la degradación del sustrato para el suministro de energía puede representarse como:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_e = K_{sx} \cdot X \cdot \mu + K_{mx} \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (3.15)$$

La primera parte del lado derecho es la degradación del sustrato para el suministro de energía de crecimiento y la segunda parte del lado derecho es la degradación del sustrato para el suministro de energía de mantenimiento.

La degradación del sustrato debida a la formación del producto puede determinarse mediante la siguiente ecuación, donde Y_s es el coeficiente de rendimiento, calculado estequiométricamente:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_c = \frac{1}{Y_s} \cdot \left(\frac{dP}{dt}\right)_p \quad (3.16)$$

La formación de productos del proceso de hidrólisis fue estudiada por Vrede quien especificó la composición molecular representativa de las proteínas ($C_{16}H_{30}O_8N_4$, 404 g / mol), lípidos ($C_{47}H_{96}O_9$, 804 g / mol) e hidratos de carbono ($C_6H_{12}O_6$, 180 g / mol) y utilizó estas composiciones moleculares para proporcionar la degradación del sustrato para la etapa de hidrólisis (Vrede, 1998).

3.2.3 Cinética de la formación de productos

Aunque el producto final del proceso es biogás, una serie de productos intermedios son también productos muy importantes. La cinética de formación del producto se puede calcular usando la cinética de la degradación del sustrato y del crecimiento bacteriano. (Gaden, 1959) investigó los procesos de fermentación y clasificó los productos en tres tipos como se muestra en la Figura 3.6.

Tipo I: productos, que resultan del metabolismo de la energía primaria. Los productos se forman al mismo tiempo que el sustrato se degrada; un ejemplo es la fermentación del alcohol.

$$\frac{dP}{dt} = Y_{p1} \cdot \mu \cdot X = Y_{p1} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3.17)$$

Tipo II: productos, que resultan indirectamente del metabolismo energético. Los productos se forman en reacciones secundarias o después de interacciones de productos metabólicos directos; un ejemplo es la fermentación de la glucosa al ácido láctico (Gerber & Span, 2008). Por lo tanto, la formación del producto se retrasa y dos máximos aparecen en la degradación del sustrato y el crecimiento bacteriano.

$$\frac{dP}{dt} = Y_{p1} \cdot \mu \cdot X + Y_{p2} \cdot X = Y_{p1} \cdot \frac{dX}{dt} + Y_{p2} \cdot X \quad (3.18)$$

Tipo III: productos, que obviamente no resultan del metabolismo energético. Producción de moléculas complejas (biosíntesis), como la formación de antibióticos. El metabolismo energético está prácticamente completo mientras que el producto complejo se acumula

$$\frac{dP}{dt} = Y_{p2} \cdot X \quad (3.19)$$

Para el modelado de la producción de biogás, se utiliza principalmente el modelado de tipo I (Andrews & Graef, 1971) (Bryers, 1985) (Stamatelatou, et al., 2009).

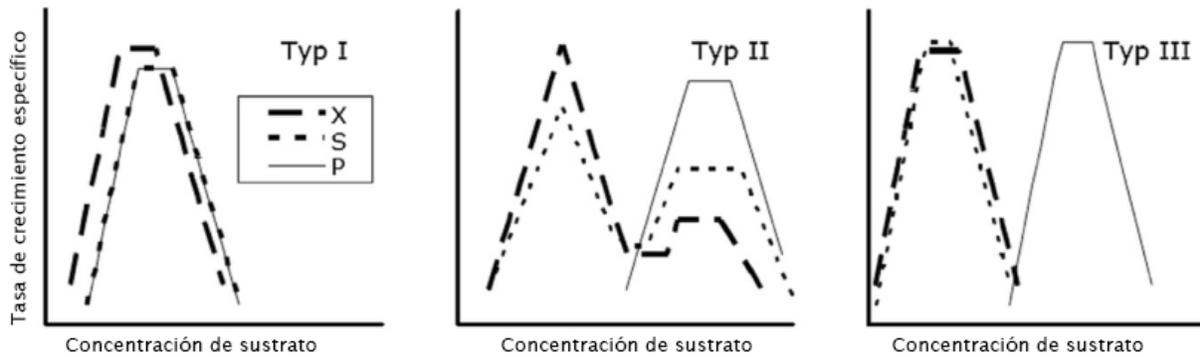


Figura 3.6 Comparación de los diferentes tipos de: degradación del sustrato, crecimiento bacteriano y formación de productos (Kythreotou et al. 2014)

Parte 2

Modelo de Estudio

En la segunda parte de esta tesis se plantea toda la información recabada para el modelo de estudio, definiendo las características físicas y de operación del reactor anaerobio que se simulará y exponiendo los resultados de la simulación numérica del mismo.

Comenzaremos planteando en el cuarto capítulo, el modelo que se utilizará para realizar la simulación. A partir de esto se realizarán los balances de masa y de energía, desarrollando un sistema cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias. Posterior a esto realizaremos la adimensionalización de las ecuaciones, planteando los parámetros adimensionales iniciales y desarrollando los parámetros adimensionales necesarios para cumplir con el teorema pi de Buckingham. En la parte final de este capítulo discutiremos que significa cada uno de estos parámetros.

El quinto capítulo será para plantear la solución y presentar los resultados de la investigación. En primera instancia se explica el método numérico que utilizamos, Runge-Kutta de cuarto orden, y se plantea la obtención de los parámetros de la ecuación y las condiciones iniciales. Posterior a esto se presenta un primer grupo de gráficas con lo cual

se explica la selección de parámetros de estudio y concluimos con las gráficas obtenidas en el estudio y su discusión. Los puntos 5.4 Efectos de Damköhler, 5.5 Efectos de Beta y 5.6 Efectos de Épsilon son el plato fuerte de la investigación ya que ahí se plantean las gráficas obtenidas y se realiza un análisis descriptivo de la misma.

El sexto y último capítulo presenta las conclusiones de esta investigación, las cuales fueron enumeradas con base en la relevancia de cada una. Este capítulo, aunque muy breve nos plantea la importancia de esta investigación y presenta las siguientes líneas de investigación que este proyecto puede tomar.

Esta segunda parte de la investigación es la más importante y relevante, ya que se presenta el trabajo realizado en la investigación, el cual no es menor, ya que planteamos el modelo no isotérmico del digestor anaeróbico con parámetros adimensionales, lo cual no se muestra previamente en la literatura. A partir de esto planteamos una relación para obtener el tiempo de retención hidráulico con base en el número de Damköhler. Finalizamos afirmando los resultados de investigaciones previas donde se explica que el fenómeno de autocalentamiento en los reactores anaeróbicos se debe a la concentración y composición del sustrato de alimentación, mediante las gráficas de nuestro modelo matemático.

Capítulo 4

Modelado del Sistema

*Los filósofos no han hecho más que interpretar de diversos modos el mundo,
pero de lo que se trata es de transformarlo*

Carlos Marx

El control y monitoreo de un reactor químico, determinan la eficiencia y eficacia del proceso. Especialmente cuando las operaciones del reactor tienen un comportamiento inestable y una dinámica no lineal, como es en el caso de los digestores anaeróbicos. Con objeto de satisfacer dichos requerimientos, se deben resolver los siguientes problemas fundamentales (Caccavale, et al., 2011).

Modelado: resolver un modelo matemático de un reactor químico provee la descripción cuantitativa del proceso. Los modelos matemáticos de un reactor de lote, suele incluir conservación de la masa y energía, cinética de la reacción, transferencia de calor y dinámica de fluidos no ideales; estos se pueden utilizar para la simulación, un análisis de sensibilidad, control y diagnóstico.

Identificación: En la mayoría de los casos, los modelos matemáticos contienen algunos parámetros cuyos valores, esencialmente no se conocen a priori, deben ser calculados con base a información experimental disponible. Para el caso de cinéticas químicas, este es el principal campo donde se presenta el problema. La identificación provee métodos para obtener las mejores aproximaciones de dichos parámetros, así como también para escoger el mejor modelo matemático entre diferentes alternativas.

Control: Usualmente, la temperatura al interior del reactor debe ser controlada cuidadosamente, con el objetivo de seguir el perfil deseado (basado en las técnicas de optimización de producto/calidad). Este objetivo es difícil de alcanzar debido a que los reactores de lote a menudo están sujetos a grandes perturbaciones (causada por una carga incorrecta, fallas en el sistema interno de transferencia de calor, condiciones no ideales de mezclado, etc.), incertidumbres del modelo, lecturas en tiempo real incompletas y limitantes del proceso y equipo. Por lo que, para tener un control bajo todas estas variaciones del proceso es necesario modelar el reactor, ya que este nos proveerá importantes mejoras respecto a modelos lineales.

Por lo tanto, en este trabajo realizaremos un modelado del digestor e, identificaremos los parámetros necesarios para resolver el modelo; a partir de la teoría de la combustión y de los avances desarrollados en artículos que presentas resultados experimentales. Con este modelo plantearemos gráficas a partir de las cuales se pueden plantear estrategias y modelos de control de la temperatura del sustrato en el reactor, pero esto sale del alcance de nuestro trabajo.

4.1. Modelo Físico

4.1.1 Reactores Químicos Ideales

Las reacciones químicas ocurren casi por todas partes en el medio ambiente; sin embargo, un reactor químico se define como un dispositivo diseñado adecuadamente para permitir que las reacciones se produzcan bajo condiciones controladas hacia productos

específicos. Ante una observación visual, los reactores químicos pueden diferir fuertemente en dimensiones y estructura; sin embargo, para derivar un modelo matemático para su descripción cuantitativa, esencialmente se deben considerar dos características principales: el modo de funcionamiento y la calidad de la mezcla (Caccavale, et al., 2011).

Los reactores ideales son modelos fuertemente simplificados de reactores químicos reales, que sin embargo captan las dos características principales mencionadas anteriormente. Estos modelos se pueden clasificar de acuerdo con el modo de funcionamiento (es decir, discontinuo vs. continuo) y a la calidad del mezclado (es decir, mezcla perfecta vs. sin mezcla). Los tres reactores ideales resultantes se esbozan en la Figura 4.1.

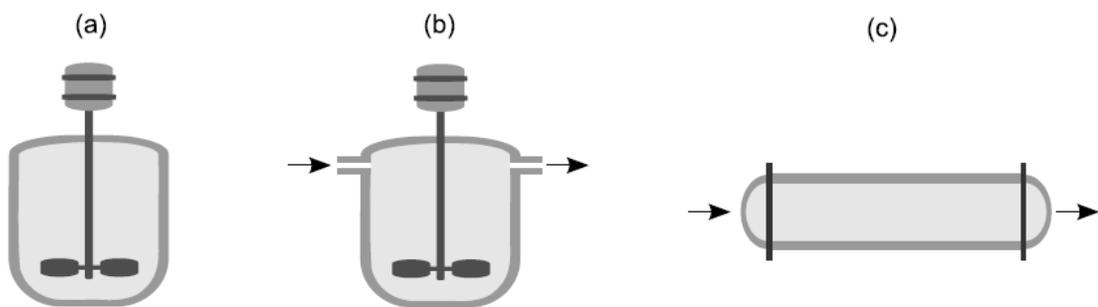


Figura 4.1 Reactores ideales: BR (a), CSTR (b), y PFR (c) (Caccavale, et al., 2011).

El reactor discontinuo de agitación (Reactor discontinuo, BR, Figura 4.1 (a)) corresponde a un sistema termodinámico cerrado, mientras que los dos reactores continuos (reactor continuo de tanque agitado, CSTR, Figura 4.1 (b) , Figura 4.1 (c)) son sistemas abiertos. En la industria, las operaciones discontinuas son adecuadas para la producción de productos valiosos a través de reacciones bastante complejas y permiten conducir el patrón de reacción controlando la temperatura, mientras que las operaciones continuas en condiciones (aproximadamente) estacionarias son típicas de grandes producciones, generalmente basadas en una química más simple.

Las dos hipótesis extremas sobre la mezcla producen modelos agrupados para el comportamiento dinámico fluido, mientras que los reactores reales muestran patrones de mezcla complejos y por lo tanto gradientes de composición y temperatura. Vale la pena subrayar que el comportamiento dinámico fluido de los reactores reales depende fuertemente de sus dimensiones físicas. Además, en reactores ideales se supone que las reacciones químicas se producen en una sola fase (gaseosa o líquida), mientras que los reactores reales son a menudo sistemas multifásicos. Dos ejemplos simples son los reactores gas-líquido, usados para oxidar un reactivo disuelto en un disolvente líquido y los fermentadores, donde las reacciones tienen lugar dentro de una biomasa sólida dispersada en una fase líquida.

Estos modelos simplificados se usan a menudo junto con expresiones de velocidad de reacción generales simplificadas, con el fin de obtener soluciones analíticas para concentraciones de reactivos y productos. Sin embargo, es posible incluir cinéticas de reacción más complejas si se permiten soluciones numéricas. Al mismo tiempo, es posible suponer que la temperatura se controla por medio de un dispositivo adecuadamente diseñado; así, no sólo pueden asumirse y analizarse operaciones adiabáticas, sino también isotérmicas o no isotérmicas.

Mientras que el funcionamiento de los reactores discontinuos es intrínsecamente inestable, los reactores continuos, como cualquier sistema abierto, permiten al menos un estado de equilibrio reactivo. De este modo, el problema de control consiste en aproximar el estado de diseño con un procedimiento de arranque adecuado y en mantenerlo, independientemente de los cambios inevitables en las condiciones de funcionamiento (típicamente, caudal y composición de las corrientes de alimentación) y / o de las posibles fallas de los dispositivos de control. Cuando el esquema de reacción es suficientemente complejo, los reactores continuos se comportan como un sistema dinámico no lineal y muestran un comportamiento dinámico complejo. En particular, el funcionamiento en estado estacionario puede ser obstaculizado por ciclos de límite, lo que puede dar lugar a una disminución marcada del rendimiento del reactor.

Para el presente estudio seleccionaremos un reactor CSTR con condiciones adiabáticas de frontera y realizaremos un análisis no isotérmico del sistema.

4.1.2 Biorreactores

En los biorreactores se utilizan células vivas para realizar el conjunto de reacciones químicas deseadas. Esto se conoce como biosíntesis; las células, a las que también se llama biomasa, consumen los nutrientes para crecer y producir más células y productos importantes. Internamente, una célula utiliza los nutrientes para producir energía y más células. Esto se logra usando varias enzimas (catalizadores) distintas en una serie de reacciones para elaborar productos metabólicos. Estos productos pueden permanecer en la célula (intracelulares) o ser secretados (extracelulares) (Fogler, 2001).

Para poder modelar un biorreactor es necesario comprender el proceso de crecimiento celular. Las etapas de crecimiento celular en un reactor por lotes se muestran de forma esquemática en la Figura 4.2. Aquí se muestra el logaritmo del número de células vivas en función del tiempo. Inicialmente, el reactor por lotes que contiene los nutrientes se inocula con una pequeña cantidad de células, y el proceso de crecimiento se inicia.

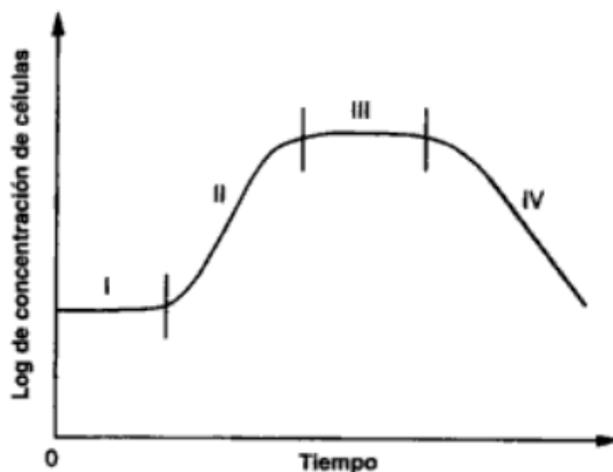


Figura 4.2. Proceso de crecimiento celular (Fogler, 2001).

En la fase I, llamada fase de latencia, casi no aumenta la concentración de células. Durante esta fase las células se están ajustando a su nuevo entorno, sintetizando enzimas y preparándose para comenzar a reproducirse. Es durante este periodo que las células realizan funciones como sintetizar proteínas de transporte para acarrear el sustrato al interior de la célula, sintetizar enzimas para aprovechar el nuevo sustrato, e iniciar la tarea de copiar el material genético de la célula. La duración de la fase de latencia depende del medio de crecimiento del cual se tomó el inóculo, relativo al medio de reacción en el que se colocó. Si el inóculo es similar al medio del reactor por lotes, la fase de latencia será casi inexistente. En cambio, si el inóculo se coloca en un medio con diferentes nutrientes u otros constituyentes, o si el cultivo del inóculo estaba en la fase estacionaria o de muerte, las células tendrán que reajustar su ruta metabólica para poder consumir los nutrientes de su nuevo entorno.

La fase II se llama fase de crecimiento exponencial porque la velocidad de crecimiento de la célula es proporcional a la concentración de las células. En esta fase las células se dividen con rapidez máxima porque todas las rutas enzimáticas para metabolizar el medio están operando (como resultado de la fase de latencia) y las células pueden aprovechar los nutrientes con eficiencia óptima.

La fase III es la fase estacionaria, durante la cual las células alcanzan un espacio biológico mínimo en el que la falta de uno o más nutrientes limita el crecimiento celular. Durante la fase estacionaria, la tasa de crecimiento es cero como resultado del agotamiento de los nutrientes y de metabolitos indispensables. Muchos productos de fermentación importantes, incluidos la mayoría de los antibióticos, se generan en la fase estacionaria. Por ejemplo, la penicilina que se elabora comercialmente empleando el hongo *Penicillium chrysogenum* sólo se forma cuando ha cesado el crecimiento celular. Otra cosa que frena el crecimiento celular es la acumulación de ácidos orgánicos y materiales tóxicos que se generan durante la fase de crecimiento.

La fase final, fase IV, es la fase de muerte en la que ocurre una disminución en la concentración de células vivas. Esta baja es resultado de los subproductos tóxicos y/o el agotamiento del abasto de nutrientes (Fogler, 2001).

Para el caso de la degradación anaerobia, la inoculación se realiza con el sustrato planteando que el sustrato de entrada está mezclado de manera homogénea con una cantidad de microorganismos.

4.1.3 Modelo seleccionado

Para el presente estudio seleccionamos un reactor continuo de tanque agitado como se muestra en la Figura 4.3, el cual cuenta en su interior con una mezcla homogénea de sustrato, microorganismos, biogás a la misma temperatura. Este sistema abierto tiene un caudal constante, por lo que su volumen de sustrato es constante. El sistema tiene una pared adiabática que lo aísla térmicamente y la temperatura del sustrato en el reactor es una incógnita a resolver, lo que implica que es un reactor no isotérmico. Ya que utilizaremos parámetros adimensionales, las magnitudes dimensionales no son relevantes en este esquema.

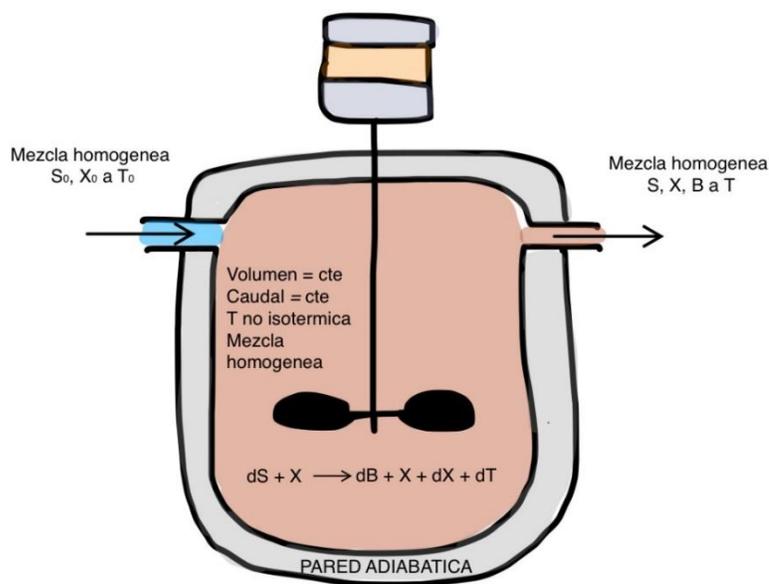


Figura 4.3 Esquema del reactor seleccionado para el estudio

4.2. Modelo Matemático

Para modelar el digestor utilizaremos tres ecuaciones de balance de masa que nos describirán la velocidad de acumulación del sustrato, de los microorganismos y el biogás; y una ecuación de balance de energía para un reactor CSTR no-isotérmico y en estado no-estacionario.

Posteriormente, las ecuaciones de gobierno resultantes se adimensionalizarán con objeto de identificar los parámetros adimensionales relevantes del sistema y cuya influencia permita realizar un análisis con mayor profundidad del comportamiento del sistema.

4.2.1 Balance de Masa

Con base en el esquema presentado por Scott (Fogler, 2001) podemos llevar a cabo los siguientes balances de masa:

Para los microorganismos hacemos un balance donde se presenta el flujo, el crecimiento y la muerte de estos:

$$V \frac{dX}{dt} = v_0 X_0 - vX + (r_g - r_d)V \quad (4.1)$$

donde V es el volumen del reactor, X es la concentración de microorganismos en el reactor, v es el gasto volumétrico, r_g es la velocidad de crecimiento de los microorganismos y r_d es la velocidad de muerte de los microorganismos.

Para mantener el volumen constante dentro del reactor decimos que el gasto volumétrico es el mismo tanto en la entrada como en la salida.

$$v = v_0 \quad (4.2)$$

Con base en el artículo de (Buhr & Andrews, 1976) utilizaremos la cinética de Monod para describir el crecimiento microbiano y también la cinética de Arrhenius para la constante de máximo crecimiento de Monod y la constante de defunción de los microorganismos. Lo anterior significa que las anteriores relaciones que aparecen en la Ec.(4.1) se pueden escribir como,

$$r_g = \hat{\mu} \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \quad (4.3)$$

$$\hat{\mu} = A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \quad (4.4)$$

$$r_d = (k_d + k_t T)X = k_d X \quad (4.5)$$

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT_s}\right) \quad (4.6)$$

Sustituyendo las Ecs.(4.2)-(5.4) en la Ec.(4.1) y despejando el volumen del reactor del lado izquierdo de la ecuación tenemos

$$\frac{dX}{dt} = \frac{v_0}{V} (X_0 - X) + \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{S}{K_s + S} \right] - A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT_s}\right) \right\} \cdot X \quad (4.7)$$

De manera similar para el Sustrato podemos escribir la siguiente ecuación para el balance de masa:

$$V \frac{dS}{dt} = v_0 S_0 - vS + r_s V \quad (4.8)$$

Donde S es la concentración del sustrato en el reactor y r_s es la velocidad de consumo del sustrato.

Desarrollando la velocidad de consumo del sustrato nos queda:

$$r_s = Y_{s/x}(-r_g) - m \quad (4.9)$$

$$m = (Y_{s/b} \cdot Y_{b/x})r_g \quad (4.10)$$

Donde $Y_{s/x}$ es el coeficiente de rendimiento estequiométrico (sustrato consumido por microorganismos para producción), r_g es la velocidad de generación (cinética de Monod). m es el coeficiente de sustrato consumido para mantener a los microorganismos. $Y_{s/b}$ es el rendimiento estequiométrico de sustrato consumido por biogás producido y $Y_{b/x}$ es el rendimiento estequiométrico de biogás producido por los microorganismos existentes.

Sustituyendo en la Ec.(4.8) las Ec.(4.9) y Ec.(4.10) para la velocidad de consumo del sustrato, nos queda:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{v_0}{V}(S_0 - S) - (Y_{s/x} + Y_{s/b} \cdot Y_{b/x}) \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \right\} \quad (4.11)$$

Por otro lado, para el Biogás tenemos que el balance se puede escribir como,

$$V \frac{dB}{dt} = v_0 B_0 - vB + r_B V \quad (4.12)$$

Donde B es la concentración del biogás en el reactor y r_B es la velocidad de producción del biogás. De esta manera, podemos además escribir la velocidad con la que se genera el metano

$$r_B = Y_{B/x}(r_g) = Y_{B/x} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \right\} \quad (4.13)$$

Donde $Y_{B/x}$ es el rendimiento estequiométrico de la generación del metano por cantidad de microorganismos generados.

Sustituyendo la Ec.(4.12) en la Ec.(4.11) se obtiene que

$$\frac{dB}{dt} = \frac{v_0}{V} (B_0 - B) + Y_{B/X} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \right\} \quad (4.14)$$

4.2.2 Balance de Energía

El biorreactor que se representa como un sistema abierto contempla en términos generales el transporte de masa y energía. En este último caso, el flujo de energía debido a las diferencias de temperatura a la entrada y salida del sistema, es acompañado al mismo tiempo por una fuente de energía interna producida por la reacción exotérmica de los microorganismos. Lo anterior es equivalente a escribir,

$$\Delta E_{sistema} = \Delta E_{flujo} + \Delta E_{reacción} \quad (4.15)$$

Donde cada uno de los términos se pueden escribir como,

$$\Delta E_{sistema} = \rho_s V c_{p_s} \frac{dT_s}{dt} \quad (4.16)$$

$$\Delta E_{flujo} = \rho_s v_0 c_{p_s} (T_s - T_0) \quad (4.17)$$

$$\Delta E_{reacción} = V Q_{reacción} r_g = V Q_{reacción} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \right\} \quad (4.18)$$

Sustituyendo los términos anteriores de energía en el balance podemos escribir la ecuación siguiente,

$$\rho_s V c_{p_s} \frac{dT_s}{dt} = V Q_{reacción} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \right\} - \rho_s v_0 c_{p_s} (T_s - T_0) \quad (4.19)$$

Donde ρ_s es la densidad del sustrato, c_{p_s} es el calor específico del sustrato, T_s es la temperatura del sustrato y $Q_{reacción}$ es el calor liberado en la reacción exotérmica de degradación del sustrato por los microorganismos. La ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{v_0}{V} (T_0 - T_s) + \frac{Q_{reacción}}{\rho_s c_{p_s}} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{RT_s}\right) \cdot \left[\frac{XS}{K_s + S} \right] \right\} \quad (4.20)$$

4.3. Adimensionalización de las Ecuaciones

Una de las grandes ventajas de adimensionalizar las ecuaciones gobernantes es que nos permite generar resultados más generales, que expresan un mayor número de condiciones donde el sistema puede operar y simplifican las corridas numéricas para solucionar el sistema.

4.3.1 Parámetros adimensionales iniciales

La temperatura del sustrato es la principal variable de estudio. En este caso se analizará su variación respecto al tiempo y respecto a los demás parámetros adimensionales. Por lo anterior se propone la siguiente adimensionalización,

$$T_s = T_0 + \Delta T_c \theta_s = T_0 \left(1 + \frac{\Delta T_c}{T_0} \theta_s \right) = T_0 (1 + \bar{\beta} \theta_s) \quad (4.21)$$

$$\theta_s = \frac{T_s - T_0}{\Delta T_c} \quad (4.22)$$

$$\bar{\beta} = \frac{\Delta T_c}{T_0} \quad (4.23)$$

Donde θ_s es la variable adimensional de la temperatura, $\bar{\beta}$ es un parámetro adimensional complementario a la temperatura y define básicamente el incremento de temperatura debido a la reacción química con respecto a la temperatura de entrada del sustrato al reactor.

Por otro lado, el tiempo adimensional es el cociente del tiempo del proceso respecto al tiempo hidráulico de retención; es decir, un valor predeterminado en función del volumen del sistema y el caudal de flujo del sustrato que puede escribirse como,

$$\tau = \frac{t}{t_{ref}} = \frac{t}{HRT} \quad (4.24)$$

$$t_{ref} = HRT = \frac{V}{v_0} \quad (4.25)$$

Donde τ es la variable adimensional del tiempo, $t_{ref} = HRT$ es el tiempo de retención hidráulica y que se puede interpretar físicamente como el tiempo en que una partícula de sustrato permanece en el reactor.

Concentración de microorganismos: La concentración adimensional de microorganismos es un valor que varía desde una concentración inicial de 1 hasta un valor máximo determinado por la capacidad de crecimiento de los microorganismos en función del sistema donde viven.

$$Y_x = \frac{X}{X_0} \quad (4.26)$$

Concentración del sustrato: La concentración adimensional del sustrato es un valor que varía desde una concentración inicial de 1 hasta un valor mínimo de sustratos, determinado por la velocidad de consumo del sustrato por los microorganismos y el flujo de sustrato.

$$Y_S = \frac{S}{S_0} \quad (4.27)$$

Concentración del biogás:

$$Y_B = \frac{B}{B^*} \quad (4.28)$$

4.3.2 Parametrizando la ecuación de balance de energía

Sustituyendo los parámetro adimensionales, Ec.(4.22), Ec.(4.23), Ec.(4.24), Ec.(4.26) y Ec.(4.27) en la Ec.(4.20) (5.4) de balance de energía.

$$\left(\frac{v_0 \Delta T_c}{V}\right) \frac{d\theta_s}{d\tau} = -\frac{v_0}{V} (\Delta T_c) \theta_s + \frac{Q_{reacción}}{\rho_s c_{p_s}} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-\frac{E_g}{RT_0}}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) \cdot \left[\frac{(X_0 S_0) Y_X Y_S}{K_s + (S_0) Y_S}\right] \right\} \quad (4.29)$$

Despejando y agrupando

$$\frac{d\theta_s}{d\tau} = \frac{V Q_{reacción} A_g X_0}{v_0 \Delta T_c \rho_s c_{p_s}} \left\{ \frac{Y_X Y_S}{\frac{K_s}{S_0} + Y_S} \exp\left[\frac{-\frac{E_g}{RT_0}}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right] \right\} - \theta_s \quad (4.30)$$

Aplicando la teoría de la combustión y los parámetros adimensionales de Damköhler y Zeldovich realizamos lo siguiente:

Dado que Zeldovich se expresa como:

$$Ze = \frac{E}{RT_0} \quad (4.31)$$

Lo sustituimos en la parte exponencial de la ecuación y descomponemos la exponencial de la siguiente manera:

$$\exp\left[-\frac{Ze_g}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right] = \exp(-Ze_g)\exp\left(\frac{Ze_g\bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \quad (4.32)$$

Sustituyendo tenemos

$$\frac{d\theta_s}{d\tau} = \frac{VQ_{reacción}A_gX_0}{v_0\Delta T_c\rho_s c_{p_s}} \cdot \exp(-Ze_g) \cdot \left[\frac{\gamma_X\gamma_S}{\frac{K_S}{S_0} + \gamma_S} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g\bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \right] - \theta_s \quad (4.33)$$

Para generar a Damköhler utilizaremos una parte de Ec.(4.33)

$$Da_g = \frac{VQ_{reacción}A_gX_0}{v_0\Delta T_c\rho_s c_{p_s}} \cdot \exp(-Ze_g) \quad (4.34)$$

Como sabemos que Damköhler es el cociente del tiempo de reacción al tiempo de residencia.

Para conseguir esto el incremento de temperatura debe ser

$$\Delta T_c = \frac{Q_{reacción}X_0}{\rho_s c_{p_s}} \quad (4.35)$$

Con lo que nos queda

$$Da_g = \frac{V}{v_0} \cdot A_g \cdot \exp(-Ze_g) \quad (4.36)$$

Sustituyendo la Ec.(4.36) en la Ec.(4.33) nos queda

$$\frac{d\theta_s}{d\tau} = Da_g \cdot \left[\frac{Y_X Y_S}{\frac{K_S}{S_0} + Y_S} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) \right] - \theta_s \quad (4.37)$$

Para finalizar la parametrización de la ecuación generamos un parámetro de concentración con la concentración inicial del sustrato y la constante de media saturación:

$$\gamma = \frac{K_S}{S_0} \quad (4.38)$$

Sustituyendo Ec.(4.38) en la Ec.(4.37) nos queda:

$$\frac{d\theta_s}{d\tau} = \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) - \theta_s \quad (4.39)$$

4.3.3 Ecuaciones adimensionales de balance de masa

Con base en los parámetros adimensionales iniciales y los generados en la adimensionalización de la ecuación de balance de energía obtenemos las ecuaciones adimensionales de balance de masa a continuación.

Microorganismos:

Sustituyendo los parámetro adimensionales, Ec.(4.22), Ec.(4.23), Ec.(4.24), Ec.(4.26) y Ec.(4.27) en la Ec.(4.7), el balance de masa de los microorganismos nos queda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{X_0 v_0}{V}\right) \frac{dY_X}{d\tau} &= \frac{v_0}{V} (X_0 - (X_0)Y_X) \\ &+ \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \cdot \left[\frac{(S_0)Y_S}{K_s + (S_0)Y_S}\right] - A_d \exp\left(\frac{-E_d}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \right\} \\ &\cdot (X_0)Y_X \end{aligned} \quad (4.40)$$

Simplificando la ecuación y sustituyendo el número de Zeldovich como en la Ec.(4.32) nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{dY_X}{d\tau} &= 1 - Y_X + \frac{V}{v_0} A_g \exp(-Ze_g) \left[\frac{Y_X Y_S}{\frac{K_s}{S_0} + Y_S} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \right] \\ &- \frac{V}{v_0} A_d \exp(-Ze_d) \left[Y_X \cdot \exp\left(\frac{Ze_d \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.41)$$

Sustituyendo los parámetros adimensionales de las Ec.(4.36) y Ec.(4.38) en la Ec.(5.4) nos queda la ecuación parametrizada del balance de microorganismos como:

$$\frac{dY_X}{d\tau} = 1 - Y_X + \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) - Da_d Y_X \cdot \exp\left(\frac{Ze_d \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \quad (4.42)$$

Sustrato

Sustituyendo los parámetros adimensionales, Ec.(4.22), Ec.(4.23), Ec.(4.24), Ec.(4.26) y Ec.(4.27) en la Ec.(4.11), el balance de masa del sustrato nos queda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{S_0 v_0}{V}\right) \frac{dY_S}{d\tau} &= \frac{v_0}{V} (S_0 - (S_0)Y_S) \\ &- (Y_{S/X} + Y_{S/B} \cdot Y_{B/X}) \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \cdot \left[\frac{(X_0 S_0)Y_X Y_S}{K_s + (S_0)Y_S}\right] \right\} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Simplificando la ecuación y sustituyendo el número de Zeldovich como en la Ec.(4.32) nos queda:

$$\frac{dY_S}{d\tau} = 1 - Y_S - \frac{X_0}{S_0} \left(Y_{\bar{X}} + Y_{\bar{S}} \cdot Y_{\bar{B}} \right) \cdot \frac{V}{v_0} A_g \exp(-Ze_g) \left\{ \frac{Y_X Y_S}{\frac{K_S}{S_0} + Y_S} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) \right\} \quad (4.44)$$

Sustituyendo los parámetros adimensionales de las Ec.(4.36) y Ec.(4.38) en la Ec.(4.44):

$$\frac{dY_S}{d\tau} = 1 - Y_S - \frac{X_0}{S_0} \left(Y_{\bar{X}} + Y_{\bar{S}} \cdot Y_{\bar{B}} \right) \cdot \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) \quad (4.45)$$

Para concluir con la adimensionalización de la ecuación de balance de masa del sustrato generamos el siguiente parámetro:

$$\varepsilon = \frac{X_0}{S_0} \left(Y_{\bar{X}} + Y_{\bar{S}} \cdot Y_{\bar{B}} \right) \quad (4.46)$$

Sustituimos la Ec.(4.46) en la Ec.(4.45) y nos queda la ecuación adimensional de balance de masa para el sustrato:

$$\frac{dY_S}{d\tau} = 1 - Y_S - \varepsilon \cdot \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) \quad (4.47)$$

Biogás

Sustituyendo los parámetros adimensionales, Ec.(4.22), Ec.(4.23), Ec.(4.24), Ec.(4.26), Ec.(4.27) y Ec.(4.28) en la Ec.(4.14), el balance de masa del biogás nos queda:

$$\left(\frac{B^* v_0}{V}\right) \frac{dY_B}{d\tau} = \frac{v_0}{V} (B_0 - (B^*)Y_B) + Y_{B/X} \left\{ A_g \exp\left(\frac{-E_g}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \cdot \left[\frac{(X_0 S_0)Y_X Y_S}{K_S + (S_0)Y_S}\right] \right\} \quad (4.48)$$

Simplificando la ecuación y sustituyendo el número de Zeldovich como en la Ec.(4.32) nos queda:

$$\frac{dY_B}{d\tau} = \frac{B_0}{B^*} - Y_B + \frac{X_0 Y_B}{B^* \bar{X}} \cdot \frac{V}{v_0} A_g \exp(-Z e_g) \left\{ \frac{Y_X Y_S}{\frac{K_S}{S_0} + Y_S} \cdot \exp\left(\frac{Z e_g \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \right\} \quad (4.49)$$

Sustituyendo los parámetros adimensionales de las Ec.(4.36) y Ec.(4.38) en la Ec.(4.49):

$$\frac{dY_B}{d\tau} = \frac{B_0}{B^*} - Y_B + \frac{X_0 Y_B}{B^* \bar{X}} \cdot \frac{D a_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Z e_g \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \quad (4.50)$$

Para concluir con la adimensionalización de la ecuación de balance de masa del biogás generamos el siguiente parámetro:

$$\varphi = \frac{X_0 Y_B}{B^* \bar{X}} \quad (4.51)$$

Sustituyendo la Ec.(4.51) en la Ec.(4.50) e igualando la concentración inicial de biogás a cero nos queda la ecuación adimensional de balance de masa para el biogás:

$$\frac{dY_B}{d\tau} = -Y_B + \varphi \cdot \frac{D a_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Z e_g \bar{\beta}\theta_s}{1 + \bar{\beta}\theta_s}\right) \quad (4.52)$$

4.4. Discusión General de los Parámetros

Previo a realizar la simulación numérica del modelo matemático obtenido realizaremos una discusión de los parámetros que se encuentran en cada una de las ecuaciones diferenciales. Con esto podremos definir a detalle cual es la relación de cada parámetro con los resultados obtenidos en la simulación.

4.4.1 Ecuación adimensional de la variación de la temperatura del sustrato

Retomando la Ec.(4.39) de la variación de la temperatura en el sustrato resultado del balance de energía en el sistema.

$$\frac{d\theta_s}{dt} = \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) - \theta_s \quad (4.39)$$

En esta ecuación podemos observar como la temperatura del sustrato depende de la energía generada por la reacción química la cual aporta calor al sistema debido a que estamos trabajando con una reacción exotérmica y el flujo de calor debido al flujo de sustrato en el sistema, dado que la temperatura adimensional está dada por una diferencia de temperaturas esta puede tomar un valor positivo o negativo con base a si es mayor o menor a la temperatura de ingreso del sustrato en el sistema.

Además de los parámetros adimensionales iniciales esta ecuación cuenta con cuatro parámetros adimensionales que afectarán con suma relevancia la consolidación de la reacción. Estos parámetros se obtuvieron al analizar la reacción química con base en la teoría de la combustión y se presentan a continuación:

El número adimensional de Damköhler (Da) representa un tiempo de reacción adimensional que se define como el cociente del tiempo de reacción y el tiempo de residencia de los reactivos. En este caso utilizamos como tiempo de reacción al parámetro la ecuación de Arrhenius para una temperatura de referencia y como tiempo de residencia

al tiempo de retención hidráulico, el cuál es un parámetro de diseño con suma relevancia en el estudio de los reactores anaeróbicos.

$$Da_g = \text{HRT} \cdot A_g \exp(-Ze_g) = \frac{V}{v_0} \cdot A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT_0}\right)$$

Para modificar el valor del número de Damköhler, por un lado, podemos variar el tiempo de retención hidráulico que es un parámetro de diseño y por el otro lado con base en el tipo de sustrato cambiarán los parámetros de la ecuación de Arrhenius lo cual será algo que nos determine el sustrato que utilicemos y lo que podemos modificar es la temperatura a la cual ingresamos el sustrato.

El número adimensional de Zeldovich que se presenta tanto en el Damköhler como en la ecuación de balance de energía plantea una relación entre la energía de activación del sustrato, que en este caso es muy baja por que la reacción se da bajo condiciones naturales, con la temperatura de suministro del sustrato, que en nuestro caso es el medio mediante el cual se aporta calor al sistema. Es decir, este número se relaciona con la ignición del reactor, y como en nuestro caso la ignición se da a condiciones ambientales no creemos que tenga este número mucha relevancia en la generación de calor en el sistema.

4.4.2 Ecuación adimensional de la variación de la concentración de sustrato

Retomando la Ec.(4.47) de la variación de la concentración de sustrato resultado del balance de masa en el sistema.

$$\frac{dY_S}{d\tau} = 1 - Y_S - \varepsilon \cdot \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right)$$

Se presentan los parámetros principales de la ecuación de temperatura: Damköhler, Zeldovich, beta; pero se incluye el parámetro épsilon. Épsilon como se

muestra a continuación, representa la relación entre la inoculación de microorganismos y la concentración de sustrato en la entrada del reactor.

$$\varepsilon = \frac{X_0}{S_0} \left(Y_{S\bar{X}} + Y_{S\bar{B}} \cdot Y_{B\bar{X}} \right)$$

De no inocular microorganismos en el reactor se tendría un problema de falta de variación genética lo cual puede llevar a que el rendimiento de los microorganismos cambie. Además de que el reactor podría dejar de contar con microorganismo en el caso extremo de que se mueran todos los que se encuentran en el interior.

También el parámetro épsilon cuenta con las constantes estequiométricas de transformación, las cuales dependen del tipo de microorganismos que inoculemos y la carga orgánica en el sustrato.

Por todo lo anterior, épsilon es un parámetro sumamente relevante que depende totalmente de la riqueza en la mezcla que se utiliza para alimentar el reactor.

4.4.3 Ecuación adimensional de la variación de la concentración de microorganismos

Retomando la Ec. (4.42) de la variación de la concentración de microorganismos resultado del balance de masa en el sistema.

$$\frac{dY_X}{d\tau} = 1 - Y_X + \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right) - Da_d Y_X \cdot \exp\left(\frac{Ze_d \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right)$$

Se encuentran los parámetros principales de la ecuación de temperatura: Damköhler, Zeldovich, beta; pero se incluyen los parámetros Damköhler de muerte y Zeldovich de muerte. Estos parámetros surgen del modelo utilizado para mostrar la muerte de microorganismo a causa de la temperatura. Los parámetros funcionan de la misma manera que los de crecimiento, mostrando la sensibilidad en la temperatura en la reacción de crecimiento y muerte de los microorganismos.

Debido a que utilizamos un sistema dinámico para un reactor no isotérmico debemos plantear un comportamiento continuo de crecimiento y muerte de los microorganismos para cualquier temperatura y para esto surgen dichos parámetros.

4.4.4 Ecuación adimensional de variación de la concentración de biogás

Retomando la Ec. (4.52) de la variación de la concentración de biogás resultado del balance de masa en el sistema:

$$\frac{dY_B}{d\tau} = -Y_B + \varphi \cdot \frac{Da_g Y_X Y_S}{Y_S + \gamma} \cdot \exp\left(\frac{Ze_g \bar{\beta} \theta_s}{1 + \bar{\beta} \theta_s}\right)$$

Se encuentran los parámetros principales de la ecuación de temperatura: Damköhler, Zeldovich, beta; pero se incluye el parámetro ϕ . Este parámetro nos muestra una relación entre la concentración máxima de biogás, la concentración inicial de microorganismos y la constante de generación de biogás por los microorganismos. Este parámetro no tendrá mucha relevancia en la dinámica del sistema ya que únicamente nos ayuda a definir una presión de residencia del biogás en el reactor.

$$\varphi = \frac{X_0 Y_B}{B^* \bar{X}}$$

Algo que es importante anotar de la ecuación adimensionalizada del biogás, es que todo el biogás es producto de la reacción microbiana, por lo tanto, en la mezcla introducida al reactor no hay presencia del mismo. La concentración de biogás en el reactor dependerá de la relación entre la velocidad de generación de éste y la velocidad en que se retira el biogás del reactor. Nosotros en este estudio no vemos la cantidad de biogás acumulado.

Capítulo 5

Solución y Resultados

Los científicos dicen que estamos hechos de átomos, pero a mí un pajarito me contó que estamos hechos de historias

Eduardo Galeano

En esta sección se explicará de manera breve el método utilizado para resolver numéricamente el modelo planteado, presentando algunos rasgos significativos del código.

Posterior a esto se presentarán las gráficas obtenidas de la temperatura del sustrato, las concentraciones del sustrato, microorganismos y generación del biogás. Detallando las condiciones necesarias para obtener cada una de estas gráficas y realizaremos una discusión de resultados.

5.1. Solución Numérica

El problema a resolver fue un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias con valor inicial, y para resolverlo utilizamos el método de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4).

El método de RK4 comienza definiendo el problema de valor inicial como:

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0$$

Y busca obtener el siguiente valor de la función de la siguiente manera:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}h(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Donde:

$$\begin{cases} k_1 = f(x_i, y_i) \\ k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right) \\ k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right) \\ k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h) \end{cases}$$

De esta manera, el siguiente valor y_{i+1} es determinado por el presente valor y_i más el producto del tamaño del intervalo h por medio de una pendiente estimada. Y la pendiente es un promedio ponderado de pendientes, donde k_1 es la pendiente al principio del intervalo, k_2 es la pendiente en el punto medio del intervalo usando k_1 , k_3 es también la pendiente en el punto medio del intervalo, pero usando k_2 ; y k_4 es la pendiente al final del intervalo (Ascher & Petzold, 1998).

Con base en este método se realizó un programa para resolver el sistema de ecuaciones en el programa de Matlab. Este programa además de resolver el sistema de ecuaciones para un valor de los parámetros, permite agrupar en una matriz la solución del sistema de ecuaciones variando un parámetro dentro de un rango de valores. Con lo cual

se puede generar una gráfica donde se incluyen diferentes curvas solución con base en diferentes valores de un cierto parámetro, permitiendo que estudiemos el efecto de ese parámetro en el comportamiento general del sistema.

El código del programa con sus funciones se encuentra en los Anexos 1 y 2.

5.2. Selección de parámetros para la simulación numérica

Para poder realizar la simulación numérica se realizó una búsqueda de parámetros que cumplieran con nuestras necesidades. Principalmente se buscaron valores de parámetros que se utilizarán en modelos de degradación anaerobia termofílica. Para algunos de estos valores o modelos se realizó un manejo para que fueran consistentes con nuestro modelo adimensional y nuestras unidades, pero otros simplemente se recopilaron como venían en los documentos originales. En la siguiente tabla se muestran todos los parámetros utilizados para la simulación:

Parámetro	Valor	Unidades	Referencia
Parámetros de Control			
HRT	10	[días]	Autor
T0	328	[°K]	Autor
X0	0.01	[g/L]	(Balmant et al., 2014)
S0	5.2	[g/L]	(Balmant et al., 2014)
CH ₄ *	1	[g/L]	(Balmant et al., 2014)
Datos Experimentales			
A	39467969	[1/días]	(Buhr & Andrews, 1977)
Ea	47468	[J/mol]	(Buhr & Andrews, 1977)
Ks	0.02	[g/L]	(Balmant et al., 2014)
Qreacc	131000	[J/mol]	(Gallert & Winter, 2005)
Densidad S	1000	[g/L]	(Perrigault et al., 2012)
Cp S	75.41	[j/mol°K]	(Perrigault et al., 2012)
Am	1.5E+17	[1/días]	(Buhr & Andrews, 1977)
Eam	110759	[J/mol]	(Buhr & Andrews, 1977)
Ysx	10	-	(Balmant et al., 2014)
Ysb	3.75	-	(Balmant et al., 2014)

Ybx	2.67	-	(Balmant et al., 2014)
Constantes			
R	8.314	[j/mol°K]	-

5.2.1 Energía de activación y Factor de frecuencia

5.2.1.1 Ley de Arrhenius para la máxima velocidad de crecimiento específico

La constante de máxima velocidad de crecimiento específico, de la cinética de Monod, no es una constante verdadera, sino que depende de la temperatura. Para muchas reacciones se ha encontrado que la constante de velocidad está bien representada por la ley Arrhenius (Levenspiel, 1972)

$$\hat{\mu} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5.1)$$

Donde E es la energía de activación y A es el factor de frecuencia, una constante para una reacción dada con las mismas dimensiones que μ . Para poder utilizar esta expresión necesitamos conocer la energía de activación y el factor de frecuencia, los cuales son parámetros que se obtienen experimentalmente.

Para obtener la energía de activación y el factor de frecuencia, se debe realizar la gráfica del logaritmo de la constante de velocidad $\ln \hat{\mu}$ contra el inverso de la temperatura T^{-1} ; esta gráfica se denomina gráfica de Arrhenius, y una escala T^{-1} se llama escala de Arrhenius.

$$\ln \hat{\mu} = \ln A + \frac{-E}{R} \cdot T^{-1} \quad (5.2)$$

Al graficar los datos empíricos en la escala de Arrhenius se obtiene la línea de aproximación que mejor se ajuste y su ecuación. Esta ecuación se iguala con la Ec.(5.2) la pendiente que se obtiene es igual a $(-E / R)$, y la ordenada al origen es el $\ln(A)$.

5.2.1.2 Velocidad de crecimiento y velocidad de muerte en la metanogénesis acetoclástica termofílica

Para nuestro estudio los parámetros que necesitamos de energía de activación y factor de frecuencia son para la fase de metanogénesis acetoclástica en un digester anaeróbico que trabaje en el régimen termofílico.

Como se presenta en la sección 4.2.1, utilizamos el planteamiento de (Buhr & Andrews, 1976) para modelar la velocidad de máximo crecimiento específico y la velocidad de muerte de los microorganismos con base en la ley de Arrhenius.

En su artículo Buhr y Andrews presentan estas velocidades con los siguientes valores:

$$\hat{\mu} = 0.324 \cdot \exp\{0.06(\theta - 35)\} \quad (5.3)$$

$$k_d = 0.01 \cdot \exp\{0.14(\theta - 35)\} \quad (5.4)$$

Donde $\hat{\mu}$ y k_d tienen las unidades de días⁻¹ y θ está en °C.

Con base en estas relaciones obtuve una tabla de valores de las velocidades con respecto a la temperatura en grados centígrados.

Tabla 5.1 Tabulación de las ecuaciones de velocidad de crecimiento y muerte presentadas por (Buhr & Andrews 1977).

T [°C]	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
μ_{max} [1/día]	0.130	0.176	0.237	0.320	0.432	0.583	0.787	1.062	1.434	1.936	2.613	3.527
K_d [1/día]	0.002	0.005	0.010	0.020	0.040	0.081	0.163	0.329	0.662	1.334	2.686	5.409

5.2.1.3 Gráfica de Arrhenius

Para obtener la energía de activación y el factor de frecuencia de las velocidades de crecimiento y muerte, los datos obtenidos en la Tabla 5.1 se linearizan como se presenta en la Ec.(5.2) en una escala logarítmica para realizar la gráfica de Arrhenius.

Tabla 5.2. Tabulación de los datos obtenidos en la Tabla 5.1 para generar la gráfica de Arrhenius

1/T	ln μ_{max}	ln Kd
0.003412969	-2.039434283	-6.01202301
0.003355705	-1.739434283	-5.31202301
0.00330033	-1.439434283	-4.61202301
0.003246753	-1.139434283	-3.91202301
0.003194888	-0.839434283	-3.21202301
0.003144654	-0.539434283	-2.51202301
0.003095975	-0.239434283	-1.81202301
0.00304878	0.060565717	-1.11202301
0.003003003	0.360565717	-0.41202301
0.00295858	0.660565717	0.28797699
0.002915452	0.960565717	0.98797699
0.002873563	1.260565717	1.68797699

A partir la gráfica de Arrhenius se obtienen las siguientes líneas de ajuste a los datos calculados y se igualan a las ecuaciones linearizadas de las velocidades. Con esto se obtienen los valores de energía de activación y factor de frecuencia para cada velocidad cómo se presentan en la Tabla 5.3 y Tabla 5.4.

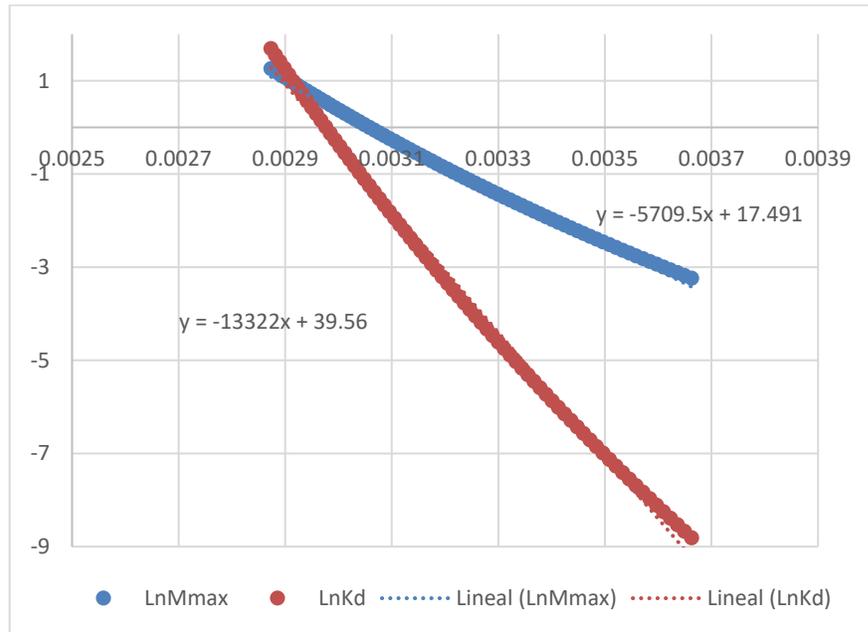


Figura 5.1 Gráfica de Arrhenius de las velocidades de crecimiento y muerte

Tabla 5.3 Energía de activación y factor de frecuencia para el modelado de la máxima velocidad de crecimiento específico

$\ln \hat{\mu} = \ln A_c + \frac{-E_c}{R} \cdot T^{-1}$	$y = -13322x + 39,56$
$E_c = 47468.78 \frac{j}{mol}$	$A_c = 39467969.41 \frac{1}{día}$

Tabla 5.4 Energía de activación y factor de frecuencia para el modelado de la velocidad de muerte

$\ln k_d = \ln A_m + \frac{-E_m}{R} \cdot T^{-1}$	$y = -5709,5x + 17,491$
---	-------------------------

$$E_m = 110759,108 \frac{j}{mol}$$

$$A_m = 1.51597 \times 10^{17} \frac{1}{día}$$

5.2.2 Propiedades Termodinámicas del Sustrato y los Microorganismos (ρ , C_p , $Q_{reacción}$)

Para el análisis térmico de los digestores anaeróbicos se toma en la mayoría de los casos al sustrato como la mezcla de agua, microorganismos y materia sólida orgánica disuelta. Como el agua es el elemento que se encuentra en mayor proporción en el sustrato se toman sus propiedades térmicas para analizar los reactores (Perrigault et al. 2012). Por lo que utilizaremos la densidad y el calor específico del agua para realizar el modelado.

La degradación anaerobia es una reacción exotérmica, pero que genera significativamente poca energía calorífica a comparación de la que utiliza para generar el gas metano, y no hay análisis térmicos donde se tome en consideración este calor ya que las pérdidas del reactor son generalmente mucho mayores. Aunque existen artículos donde se presentan diversos casos donde el fenómeno de autocalentamiento está presente y altera los sistemas de control de temperatura, afectando negativamente el proceso de degradación.

Durante la degradación anaeróbica de 1 mol de glucosa, aproximadamente 95% del carbono de glucosa se utiliza para la formación de biogás (171 g = 127,7 L de $CH_4 + CO_2$), y sólo alrededor del 5% del sustrato de carbono (9 g) convertido en biomasa y menos energía térmica se libera durante el metabolismo anaeróbico que durante la respiración aeróbica (131 kJ mol⁻¹ frente a 890 kJ mol⁻¹, respectivamente), y el biogás contiene casi el 90% de la energía del sustrato fermentado Figura 5.2 (Gallert & Winter 2005).

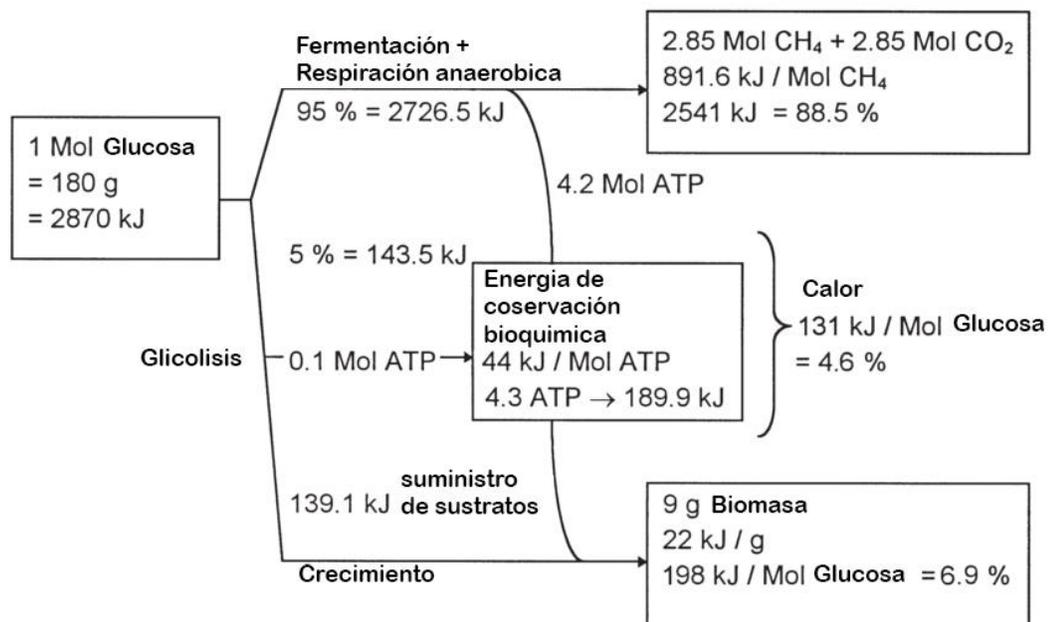


Figura 5.2 Disipación de masa y energía durante la fermentación anaeróbica de glucosa con un pH de 7 (Gallert & Winter 2005).

5.2.3 Parámetros estequiométricos, cinéticos y experimentales

Para seleccionar los demás parámetros necesarios para el modelo, busque artículos que realizaran modelos similares, utilizando un reactor continuamente agitado, con la cinética de Monod y que singularizaran la fase de metanogénesis acetogénica. Para esto seleccione un artículo realizado en la Universidad Federal de Paraná donde plantean las condiciones óptimas de operación para la producción de biogás en un reactor anaeróbico, contemplando diferentes reacciones y fases de la degradación anaerobia como se muestra en la siguiente Figura 5.3.

De este modelo nosotros solo retomamos las reacciones r11 que es el crecimiento de microorganismos metanogénicos (X4) a partir del ácido acético (S5) y posteriormente la reacción r19 donde se forma el metano (S7) a partir del consumo de ácido acético (S5) por los microorganismos metanogénicos (X4).

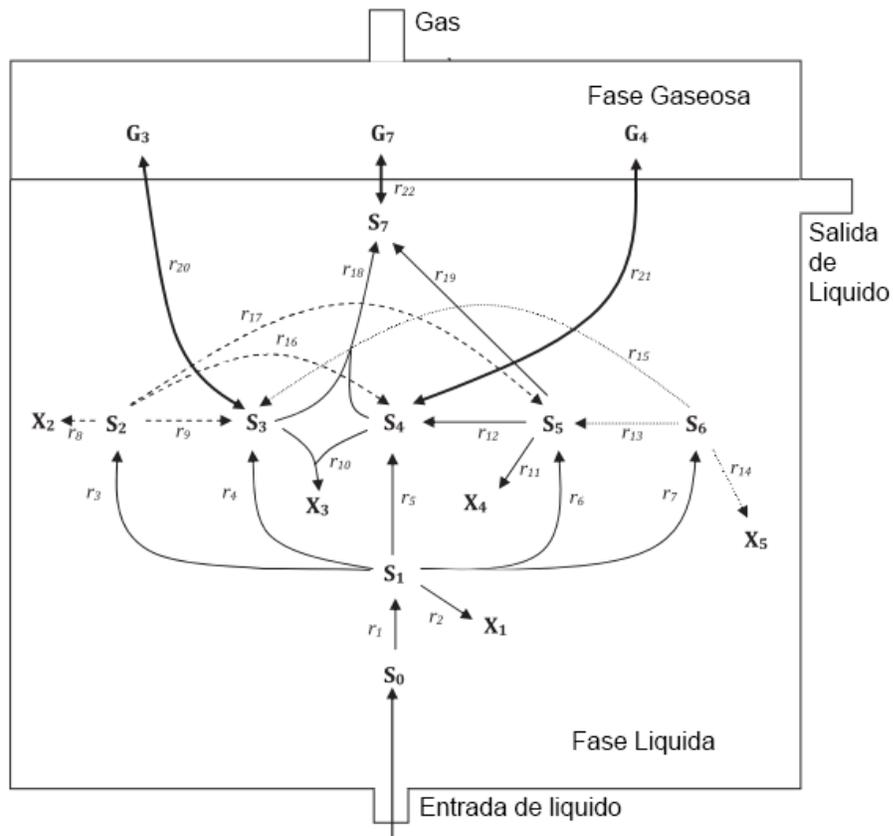


Figura 5.3 Diagrama simplificado de las reacciones y procesos que ocurren en un sistema de digestión anaeróbica (Balmant et al., 2014).

Los parámetros que obtuvimos de este artículo son los que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.5 Parámetros seleccionados del artículo de (Balmant et al., 2014)

Parámetro	Valor	Unidades
X_0	0.01	[g/L]
S_0	5.2	[g/L]
B^*	1	[g/L]
K_s	0.02	[g/L]
$Y_{S/X}$	10	-
$Y_{S/B}$	3.75	-
$Y_{B/X}$	2.67	-

5.3. Parámetros Adimensionales

Con base en la selección de parámetros para la simulación se generaron los parámetros adimensionales que se encuentran en la Tabla 5.6.

A partir de los valores obtenidos para los parámetros adimensionales, se generaron gráficas donde se muestran los efectos que la variación de estos parámetros en el comportamiento de temperatura y concentraciones en el reactor.

Con base en estas gráficas se identificaron los parámetros que mayores efectos tienen en el comportamiento del reactor. La comparación de estas gráficas se puede observar entre las tablas 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10.

Estas tablas muestran como con la variación de algunos parámetros como Da , β y ε se presentan comportamientos sustancialmente diferentes en la temperatura y las concentraciones; pero con la variación de parámetros como γ el comportamiento de estos se mantiene casi constante.

Mediante estas gráficas se realizó la selección de los parámetros en estudio.

Tabla 5.6 de parámetros adimensionales para la simulación numérica

Parámetro	Composición	Valor
General		
Da_g	$Da_g = HRT \cdot A_g \exp(-Ze_g)$	10.88
Ze_g	$Ze_g = \frac{E_g}{RT_0}$	17.41
$\bar{\beta}$	$\bar{\beta} = \frac{\Delta T_c}{T_0} = \frac{Q_{reacción} X_0}{T_0 \rho_s c_{p_s}}$	5.30×10^{-5}
γ	$\gamma = \frac{K_s}{S_0}$	3.85×10^{-3}
Microorganismos		
Da_d	$Da_d = HRT \cdot A_d \exp(-Ze_d)$	3.44
Ze_d	$Ze_d = \frac{E_d}{RT_0}$	40.62
Sustrato		
ε	$\varepsilon = \frac{X_0}{S_0} \left(Y_{S/\bar{X}} + Y_{S/\bar{B}} \cdot Y_{B/\bar{X}} \right)$	3.85×10^{-2}
Metano		
φ	$\varphi = \frac{X_0 Y_{B/\bar{X}}}{B^*}$	2.67×10^{-2}

Tabla 5.7 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de Da_g

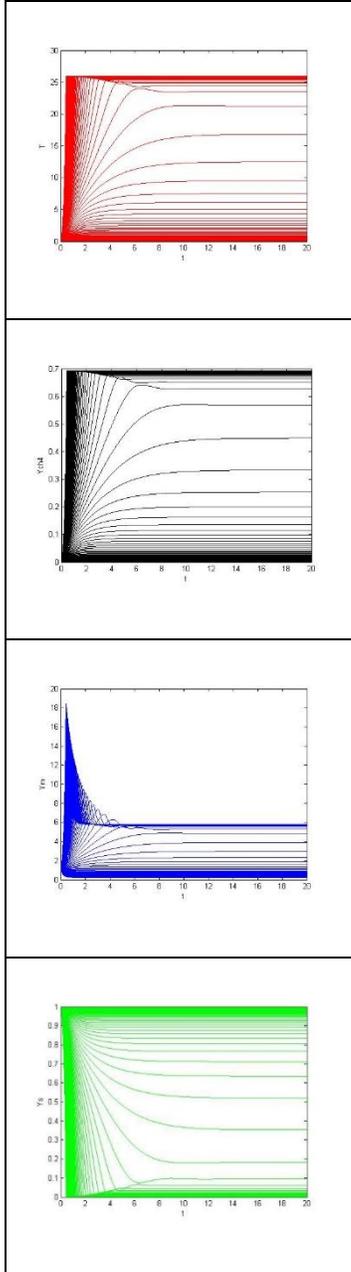


Tabla 5.8 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de β

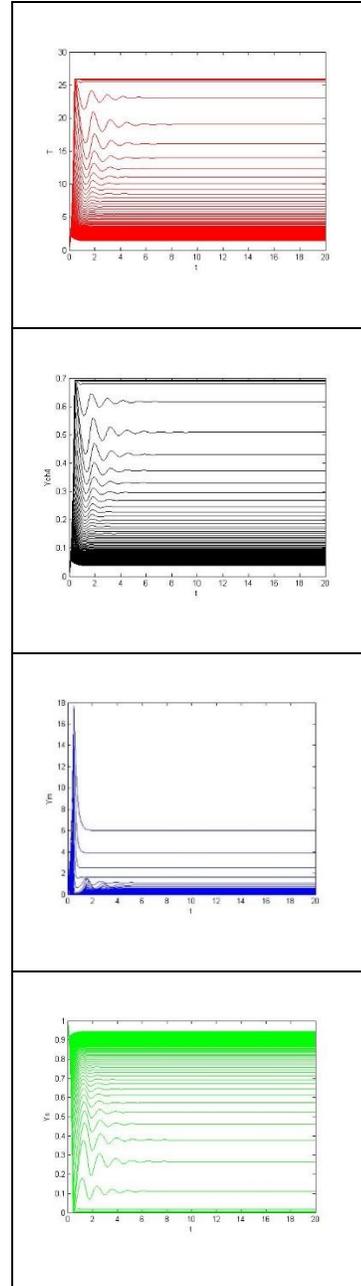


Tabla 5.9 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de γ

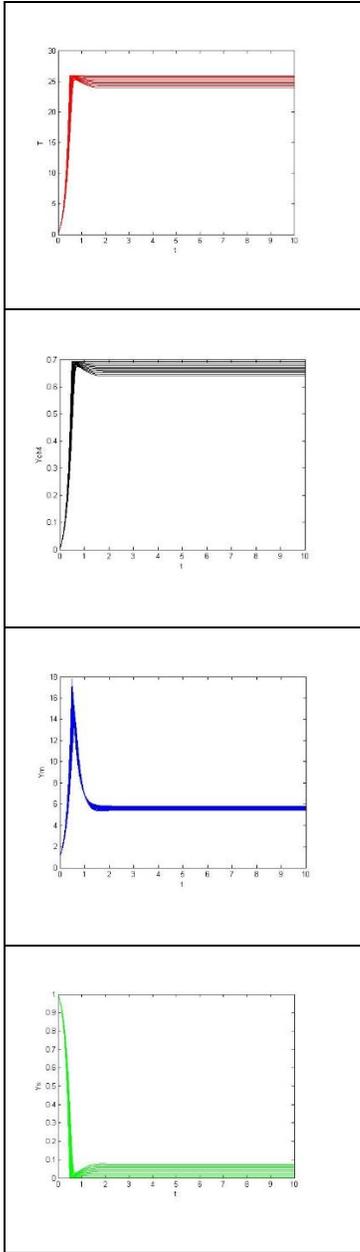
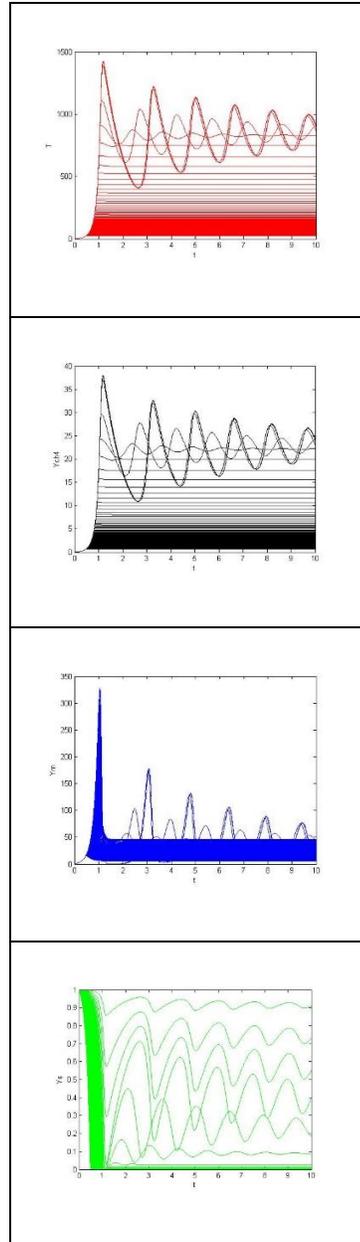


Tabla 5.10 Gráficas de Temperatura, Concentración de Metano, Concentración de Microorganismos y Concentración de Sustrato para diferentes valores de ϵ



5.4. Efectos de Damköhler

El parámetro de Damköhler (Da) indica la relación entre el tiempo característico de reacción y el tiempo de residencia del sustrato en el reactor; por lo que nos indica bajo cuales relaciones entre tiempos característicos de reacción y de residencia sucede la reacción, que en este caso simula una combustión.

$$Da_g = \text{HRT} \cdot A_g \exp(-Ze_g) = \frac{V}{v_0} \cdot A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT_0}\right)$$

5.4.1 Temperatura contra Damköhler. Rangos de la reacción

Como nosotros estamos estudiando al digestor con una reacción exotérmica podemos relacionar el inicio de la reacción con un incremento de la temperatura del reactor, por lo que utilizaremos una gráfica de la variación de Da contra variación de temperatura para observar a partir de qué valor de Da comienza la reacción, esta curva se llama curva de ignición Figura 5.4.

La curva de ignición que observamos en la Figura 5.4 no muestra lo siguiente:

Para valores de Da menores 3.4 no sucede ninguna reacción, esto se debe a que el tiempo de residencia hidráulica es tan pequeño que el sustrato reactivo pasa por el reactor tan rápido que no permite que la reacción se dé a cabo.

A partir del Da 3.4 hasta el valor de 4.4 aproximadamente, podemos observar un rango de transición, desde un estado de reacción nula hasta lograr casi la totalidad de la reacción. Es aquí donde se observa la sensibilidad de la exponencial ya que para cambios significativamente pequeños de Da podemos ver cambios enormes para la temperatura.

Desde el valor de Da 4.4 en adelante podemos ver como ya la reacción se realiza de manera completa y ya el valor de la temperatura se mantienen casi constante.

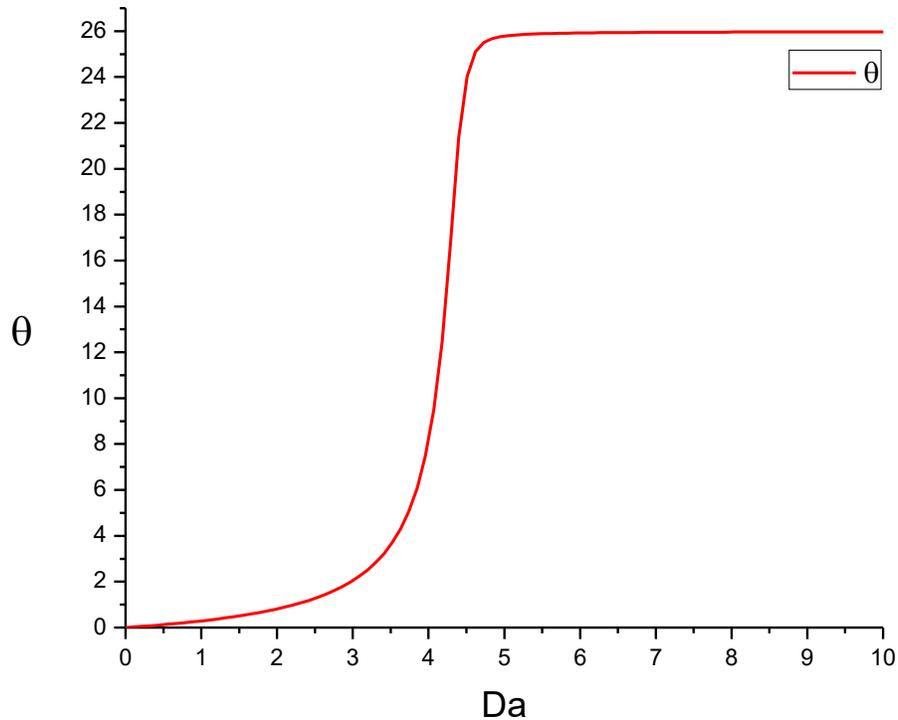


Figura 5.4 Curva de la temperatura máxima en función del Damköhler, Proceso de encendido del reactor.

5.4.2 Temperatura contra Tiempo variando Damköhler

Continuando con el análisis de Da y la temperatura; podemos ver como en la Figura 5.5 se presentan diferentes curvas de temperatura contra tiempo cada uno para un valor distinto de Da .

Esta Figura 5.5 es muy importante ya que nos muestra como para los diferentes valores de Da tenemos un valor asintótico que las limita. Desde el Da igual a cero donde vemos que no sucede ninguna reacción hasta el Da igual a 10 donde se ha logrado la reacción completa.

Lo interesante de esta curva es observar los cambios proporcionales que se realizan tanto con respecto a la temperatura como al tiempo, los cuales discutiremos a continuación:

Comenzando desde abajo, podemos ver como para una variación de Da de 0 a 3.08, la temperatura solo cambia de 0 a 2 los cuales representan el rango de no reacción. Pero a partir del $Da = 3$ a $Da = 4$ que ya se encuentran en el rango de transición, podemos ver un cambio de temperatura desde 2 hasta más de 8.

Continuando el análisis para el rango de transición podemos observar como entre $Da = 4$ y $Da = 4.5$ el incremento en temperatura es enorme ya que cambia desde 8 hasta 23.

Por ultimo al observar el rango donde se logra una reacción completa entre $Da = 4.5$ y $Da = 10$, vemos que la variación en la temperatura es muy pequeña de 23 hasta 26, pero el tiempo que toma alcanzar este valor máximo cambia significativamente. Para $Da=4.5$ vemos que la reacción se completa para un tiempo igual a 6, pero para $Da = 5$ la reacción se completa en un tiempo de 2. Hasta llegar a un $Da=10$ donde el tiempo de completar la reacción es 0.5.

Tomando en cuenta que cada unidad de tiempo representa 10 días podemos ver cuál es la relevancia de escoger el correcto Da , ya que con un leve incremento en el tiempo de retención hidráulica podemos observar como el tiempo de reacción se reduce de 60 días a 20 y se puede lograr hasta en 5 días.

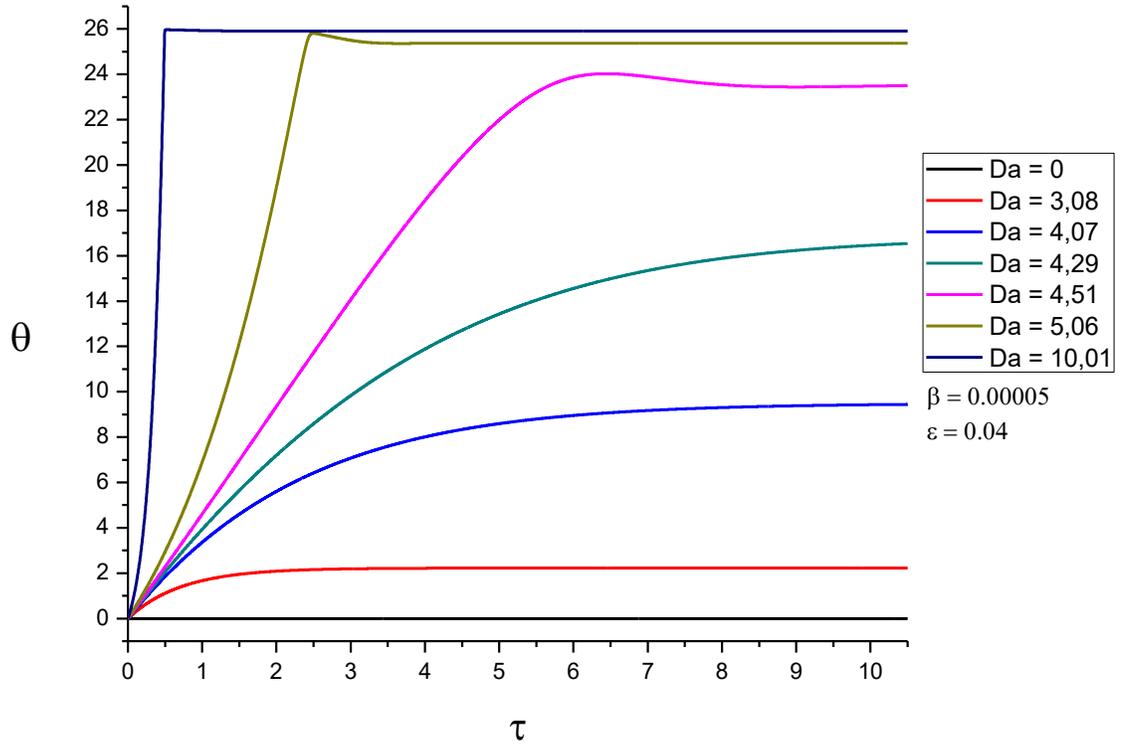


Figura 5.5 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Damköhler

5.4.3 Concentraciones contra Tiempo variando Damköhler

Para las gráficas de concentraciones contra el tiempo, variando los valores de Damköhler, podemos observar de manera análoga a la temperatura, como para ciertos valores, la reacción sucede y se incrementa o reduce la concentración, y para ciertos valores no sucede ninguna reacción.

En el caso de los microorganismos podemos observar en la Figura 5.6 como comenzamos con un valor inicial de inoculación, en este caso es 1, del cual para $Da = 0$ se nos derrumba la población de microorganismos. En comparación para valores de $Da > 4$ la población de microorganismos crece. Es muy interesante observar como las curvas muestran al inicio del proceso de encendido un crecimiento enorme que genera un pico y posteriormente se estabilizan en un valor inferior.

Para los casos del sustrato Figura 5.7 y el biogás Figura 5.8, observamos dos gráficas análogas, de consumo y generación. Para el sustrato observamos que con la variación del Damköhler logramos que se consuma la mayor parte del mismo, mientras que en el caso del biogás observamos cómo se comienza a producir.

Es muy importante para estas gráficas observar el estado congelado en el cual no sucede reacción y compararlo con las gráficas de reacción totalmente desarrollada.

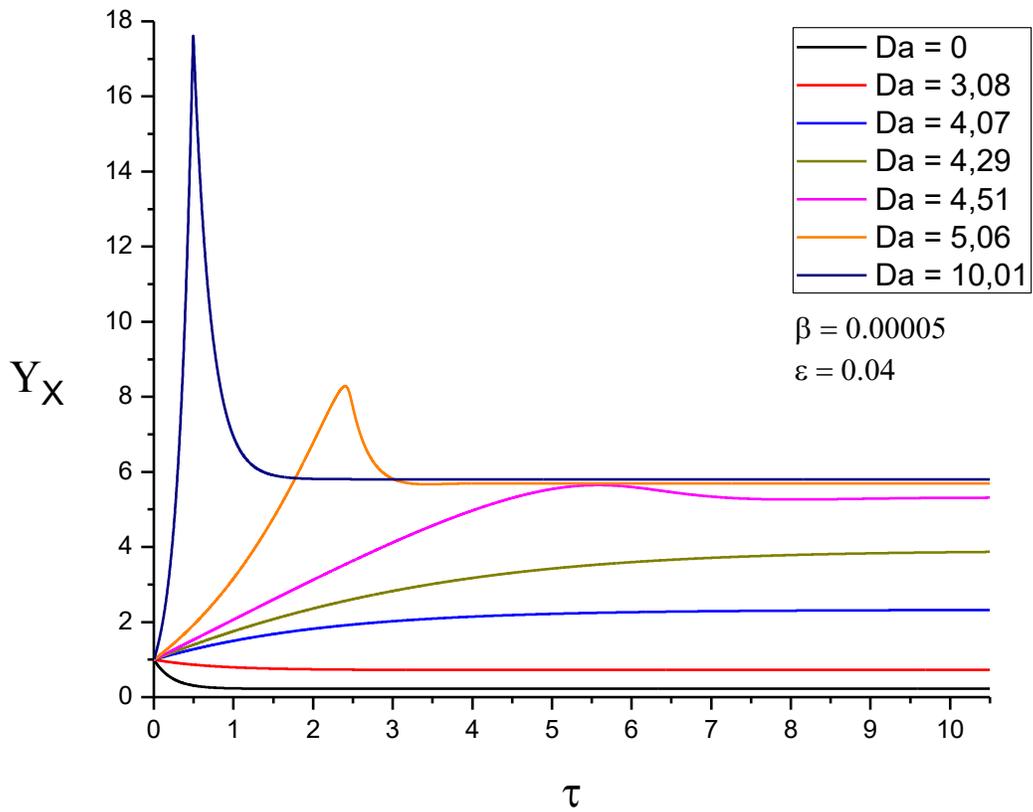


Figura 5.6 Curvas de concentración de microorganismos contra tiempo para diferentes valores de Damköhler

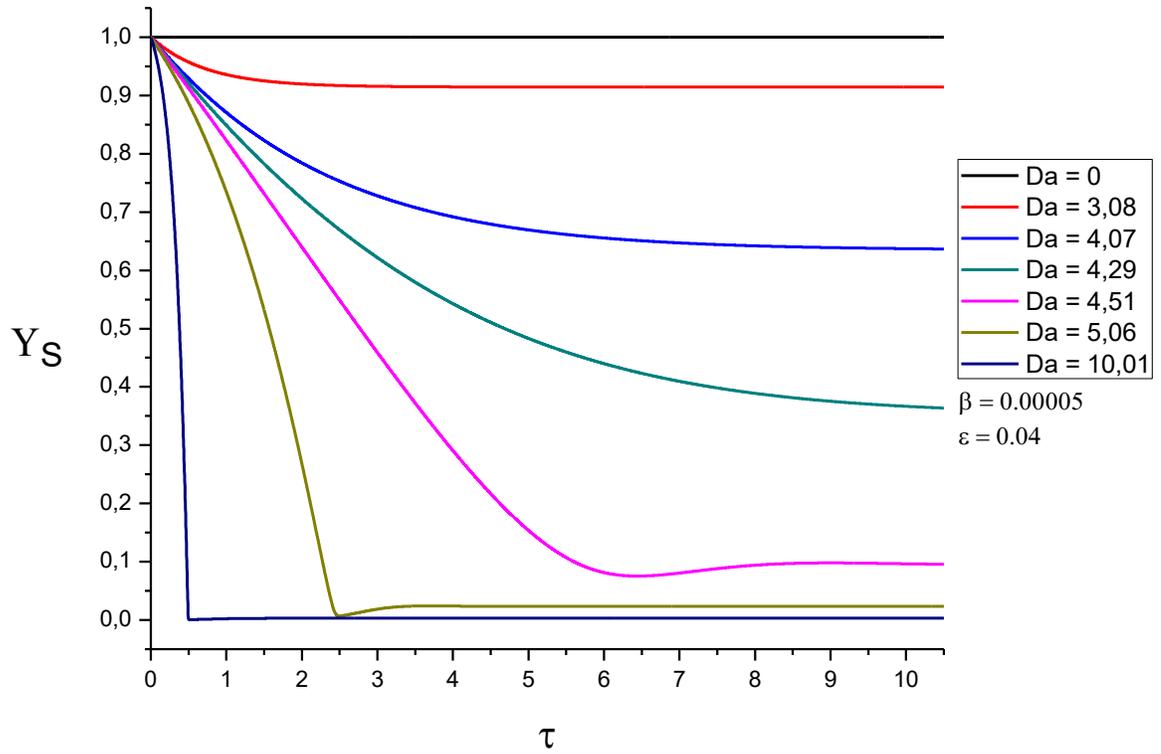


Figura 5.7 Curvas de concentración de sustrato contra tiempo para diferentes valores de Damköhler

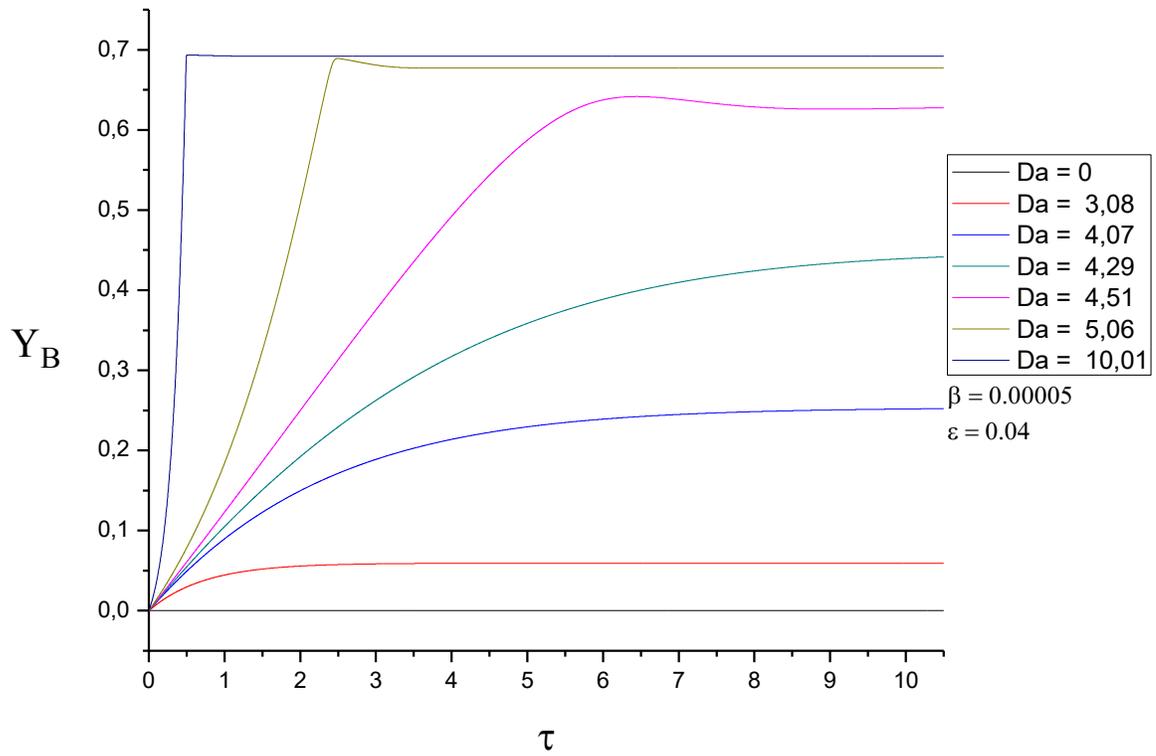


Figura 5.8 Curvas de concentración de biogás contra tiempo para diferentes valores de Damköhler

5.5. Efectos de Beta

El parámetro Beta presenta una relación entre dos temperaturas, la temperatura de alimentación al reactor y el incremento de temperatura característico de la reacción.

$$\bar{\beta} = \frac{\Delta T_c}{T_0} = \frac{Q_{reacción} X_0}{T_0 \rho_s c_{p_s}}$$

Este parámetro se encuentra multiplicando a la temperatura adimensional dentro de la parte exponencial de las ecuaciones. Por lo que la variación de este valor afecta de manera significativa el funcionamiento del reactor.

5.5.1 Temperatura contra Beta. Rangos de reacción

Con la gráfica de temperaturas máximas contra las variaciones del parámetro Beta que se muestra en la Figura 5.9 podemos observar como hay dos rangos de valores que definen el comportamiento de la reacción.

El primer rango que varía desde beta tendiendo a 0 hasta beta igual a 0.003 se comporta como una recta con valor de temperatura igual a 25. Para todos estos valores el valor de la temperatura cambia de manera casi insignificante y podemos decir que la reacción se realiza de manera completa.

El segundo rango que corresponde a los demás valores de beta mayores a 0.003 tiene un comportamiento de hipérbola, con una asíntota en beta de 0.003 y otra en temperatura igual a 0. En este rango podemos observar que, si se realiza la reacción en todo momento, pero que esta no es completa.

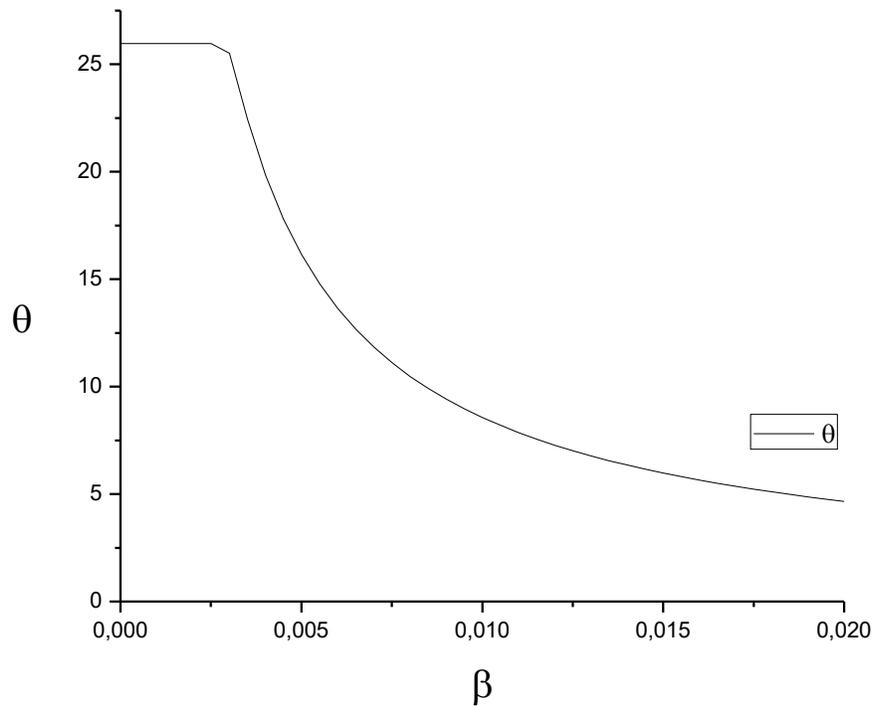


Figura 5.9 Curva de la temperatura en función de Beta

5.5.2 Temperatura contra Tiempo variando Beta

Continuando con el análisis de la temperatura variando el parámetro beta, podemos ver los diferentes comportamientos que tiene la temperatura con respecto al tiempo en la Figura 5.10.

Para todos los valores de beta, podemos observar que la velocidad con que alcanza su valor máximo de temperatura es la misma, es decir la pendiente inicial en todas las curvas es casi igual. Pero lo que varía significativamente es el valor en el cual se estabiliza la temperatura a lo largo del tiempo.

Para la primera región, valores de beta menores a 0.0015, podemos ver que la curva alcanza rápidamente el valor máximo de temperatura y se estabiliza en este de manera casi inmediata. Por lo que estos valores de beta son los óptimos para el funcionamiento del reactor.

Como se puede comparar, en la segunda región, el valor con el cual se estabiliza la temperatura varía para cada valor de beta de manera significativa. Y podemos observar como desde beta 0.002 hasta 0.005 existe una etapa de oscilación que varía entre 3 y 6 unidades adimensionales de tiempo. Esto significa que puede durar de 30 a 60 días la etapa de oscilación en la reacción. Este tipo de comportamiento no es deseable para la puesta en marcha de los reactores, pero podemos ver que tampoco afectará en el comportamiento a largo plazo del reactor ya que este se estabilizará a futuro.

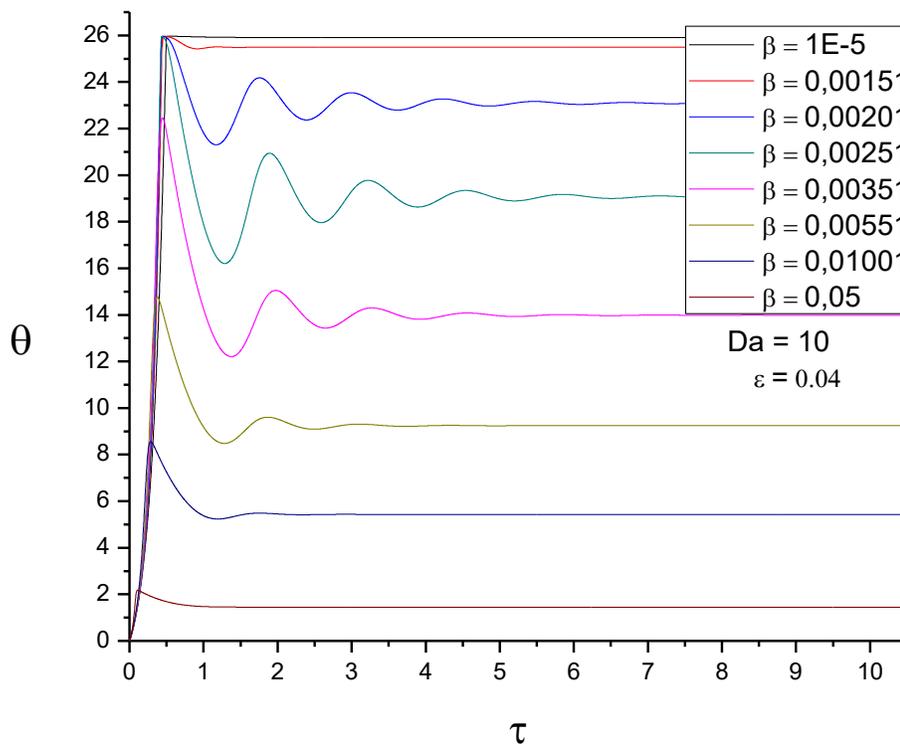


Figura 5.10 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Beta

5.5.3 Concentraciones contra Tiempo variando Beta

Al observar el comportamiento de las concentraciones de microorganismos, sustrato y biogás a lo largo del tiempo para diferentes valores de beta podemos afirmar que beta no es un parámetro que impedirá que se realice la reacción biológica y que se cuenta con un rango amplio de valores de beta bajo los cuales el comportamiento del reactor es aceptable, pero existen beneficios de conseguir un valor de beta que logre una reacción completa.

La primer grafica que observamos, la de los microorganismos Figura 5.11, no nos da mucha información relevante, pues si nos plantea los diferentes tamaños de las colonias en el reactor, más eso no define la eficiencia del reactor con respecto a su producción.

Por otro lado las dos gráficas siguientes, la del sustrato Figura 5.12 y el biogás Figura 5.13 si nos muestran valores con los cuales podemos definir si la reacción logra niveles de transformación aceptables o no. Los valores óptimos de beta como lo mencionamos anteriormente son los menores a 0.0015, ya que con estos se logra una degradación completa del sustrato.

A partir del valor de beta igual a 0.0015 y en adelante no se degrada el sustrato de manera completa y por lo mismo el biogás producido no se acerca al que se puede generar potencialmente. Pero podemos decir que hasta el valor de beta igual a 0.0035 que el casi tres veces mayor que el valor óptimo, los resultados de la reacción anaerobia es aceptable ya que logramos más del 50% de descomposición del sustrato.

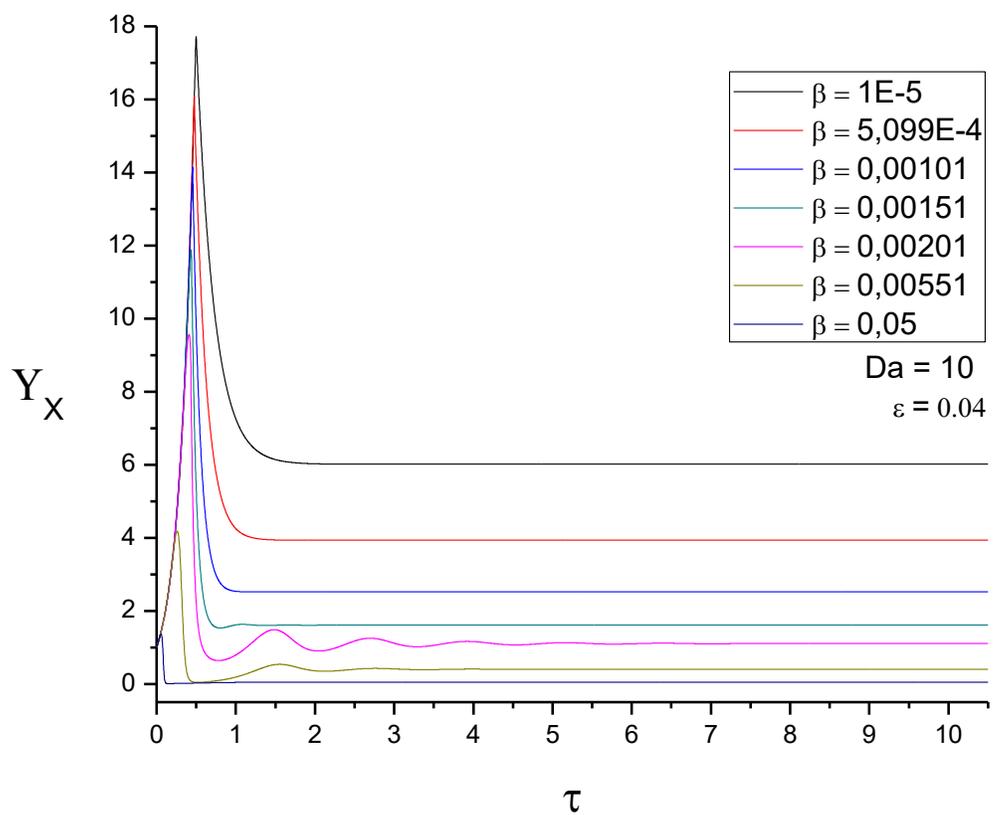


Figura 5.11 Curvas de concentración de microorganismos contra tiempo para diferentes valores de Beta

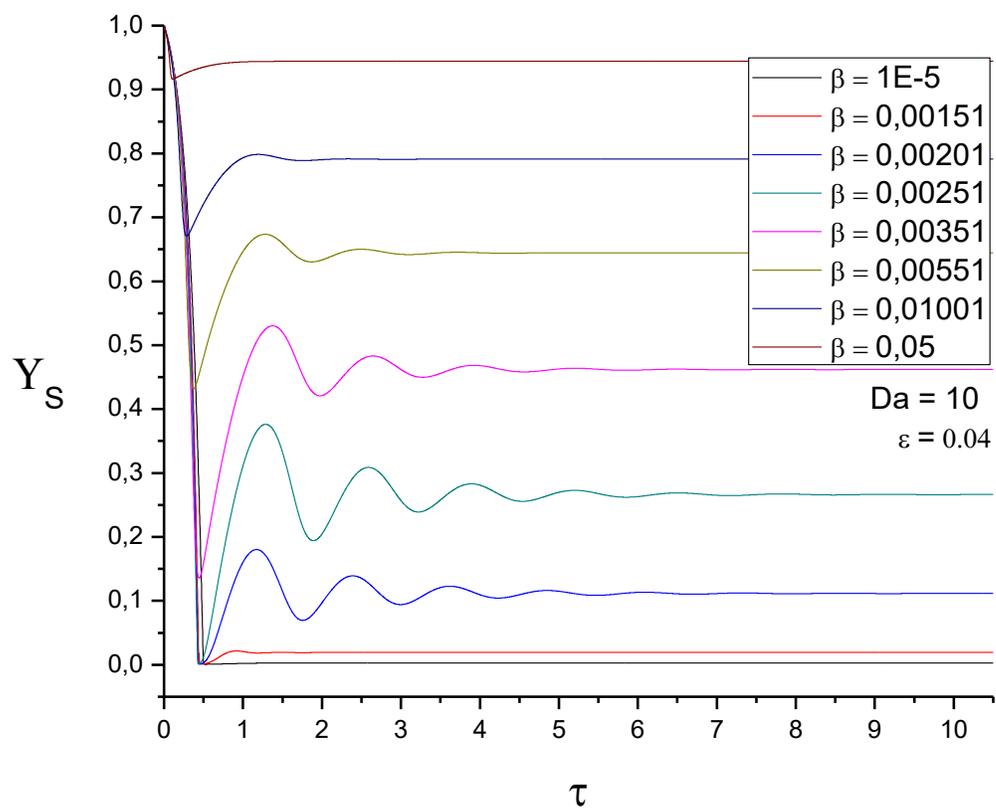


Figura 5.12 Curvas de concentración de sustrato contra tiempo para diferentes valores de Beta

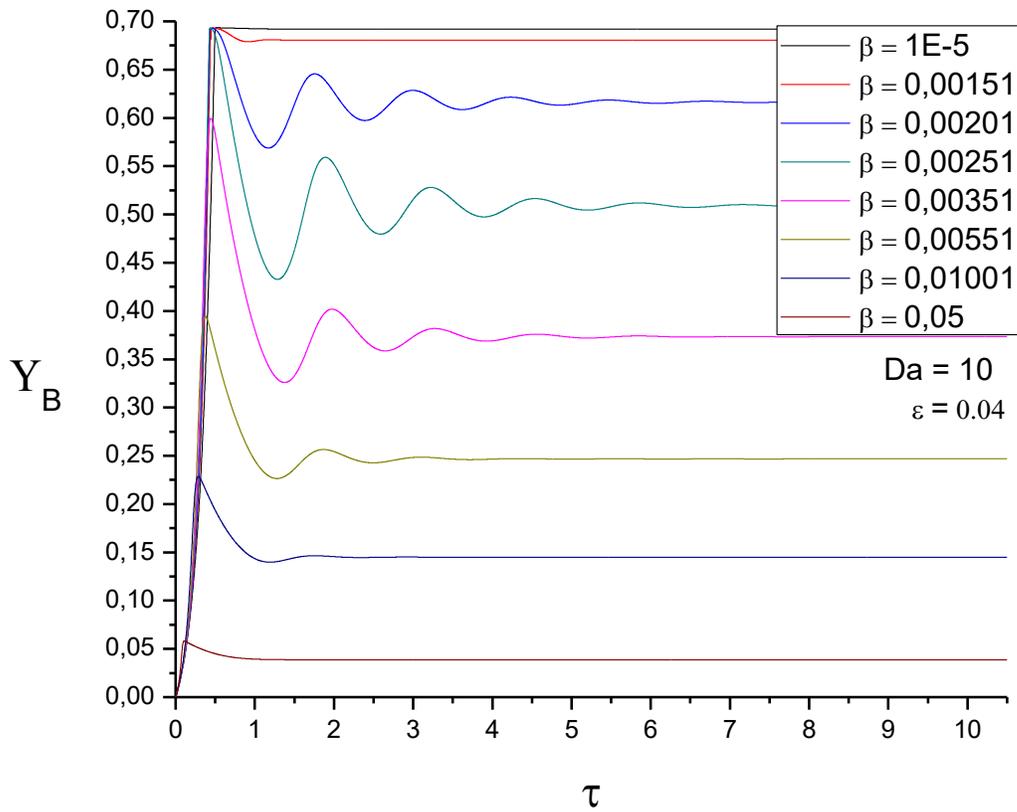


Figura 5.13 Curvas de concentración de biogás contra tiempo para diferentes valores de Beta

5.6. Efectos de Épsilon

El parámetro Épsilon se encuentra únicamente en la ecuación de variación del sustrato. Este parámetro cuenta por un lado con la relación entre la inoculación de microorganismos y la concentración inicial del sustrato; y por el otro con las constantes estequiometrias de transformación y de consumo entre el sustrato, los microorganismos y el biogás respectivamente.

$$\varepsilon = \frac{X_0}{S_0} \left(Y_S + Y_S \cdot \frac{Y_B}{X} \right)$$

5.6.1 Temperatura contra Épsilon. Rangos de reacción

Al observar las curvas de temperatura contra tiempo de la Figura 5.15 podemos ver que para ciertos valores de épsilon la temperatura toma un comportamiento oscilatorio. Debido a esto realice en la Figura 5.14 dos curvas una del valor máximo que alcanza la temperatura del reactor y otro del valor promedio.

Lo que podemos observar entre ambas curvas es que, a partir de cierto valor de épsilon, aunque el valor máximo de la temperatura continúa creciendo, el valor promedio de la temperatura se mantiene constante, esto lo observamos para valores de épsilon menores a 0.001.

Al observar estas curvas podemos plantear que hay dos regiones de la reacción, una donde se observa un comportamiento oscilatorio, para valores de épsilon menores a 0.001, donde las temperaturas máximas van creciendo cuando menor es épsilon, pero el valor promedio de la temperatura se mantiene constante en aproximadamente 750.

En la otra región observamos un comportamiento estable de la reacción, con una pendiente de crecimiento constante para todos los valores de épsilon, pero con diferentes valores de estabilización de la temperatura. A partir del valor de épsilon igual a 0.0011 en adelante vemos como la temperatura de estabilización de la reacción se reduce. Entre los valores de épsilon de 0.0011 hasta 0.01 podemos observar como hay una variación

significativa de la temperatura en el sustrato, variado de 750 a 100 unidades de temperatura adimensionales. Estas variaciones equivalen a un cambio en la temperatura del sustrato de 7.5°C a 1°C, lo cual tiene efectos significativos en el reactor.

Para valores de ϵ mayores a 0.01 podemos decir que la variación de la temperatura es nula.

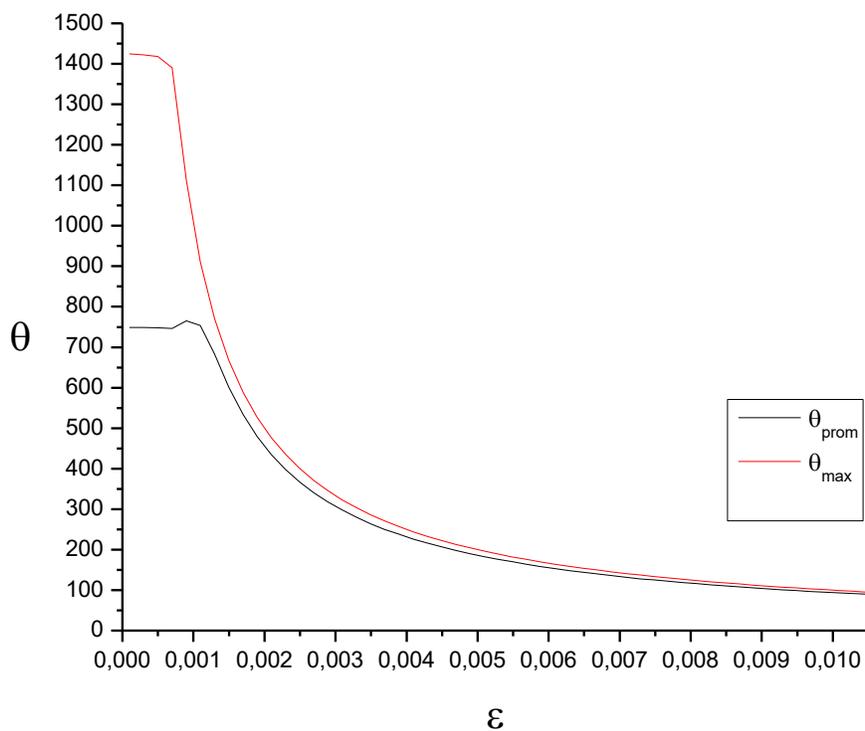


Figura 5.14 Curva de Temperatura en función de Épsilon

5.6.2 Temperatura contra Tiempo variando Épsilon

Como podemos observar en la Figura 5.15 para valores de ϵ menores a 0.01 se observa un claro incremento en la temperatura del reactor. Este incremento se conoce como fenómeno de auto calentamiento o “self-heating” en inglés.

De las curvas que se presentan en la Figura 5.15, la región grande de valores de épsilon 0.04 hasta 0.01 no presenta el fenómeno de auto-calentamiento, aunque incrementa el valor de la temperatura en función de que decrece el valor de épsilon, este incremento no es significativo para el reactor.

A partir del valor de 0.01, todos los demás valores menores si presentan el fenómeno de auto-calentamiento. Siendo la región óptima para operar la que corresponde a los valores de 0.0011 hasta 0.01. Ya que para valores menores de 0.0011 se presentan oscilaciones en la temperatura.

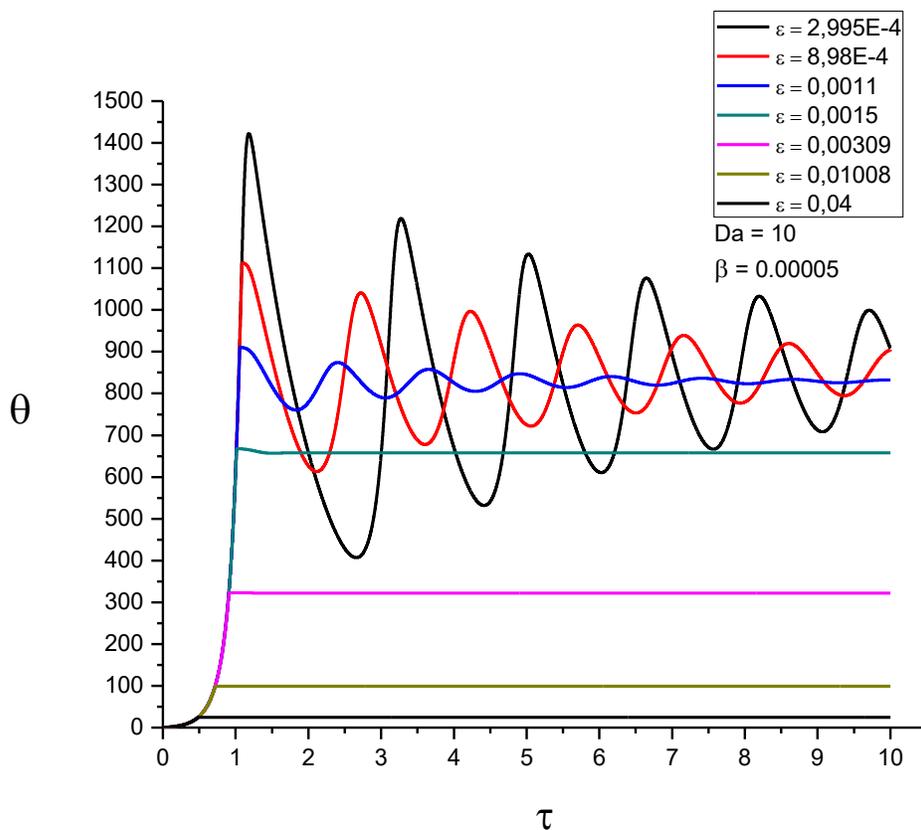


Figura 5.15 Curvas de temperatura contra tiempo para diferentes valores de Épsilon

5.6.3 Concentraciones contra Tiempo variando Épsilon

Con respecto a la concentración de los microorganismos, sustrato y metano podemos observar que para todos los valores de ϵ mayores a 0.0015 el consumo del sustrato es total. La única diferencia es que cuanto más próximo es ϵ a 0.0015 mayor es el tamaño de las colonias de microorganismos y mayor es la producción de metano.

Para los valores menores a 0.0015 donde se observa la oscilación de las concentraciones en todos los casos, podemos observar que la producción de metano con respecto al tiempo es la misma en promedio, pero la degradación de sustrato es menor cuando menor es el valor de ϵ .

Este comportamiento donde no se consume todo el sustrato que se ingresa en el reactor no es deseado, ya que el sustrato no degradado que se saca del reactor se degradara fuera del sistema provocando contaminación al medio ambiente y también puede contener agentes patógenos.

Al observar todas estas gráficas podemos afirmar que existe un valor óptimo de ϵ que se encuentra entre 0.0011 y 0.0015 con el cuál la producción de metano es máxima, la temperatura alcanzada en el reactor es máxima y la degradación del sustrato es total.

Fuera de este valor óptimo, bajo todos los valores de ϵ mayores a 0.0011 el reactor generará biogás y consumirá en su totalidad el sustrato ingresado.

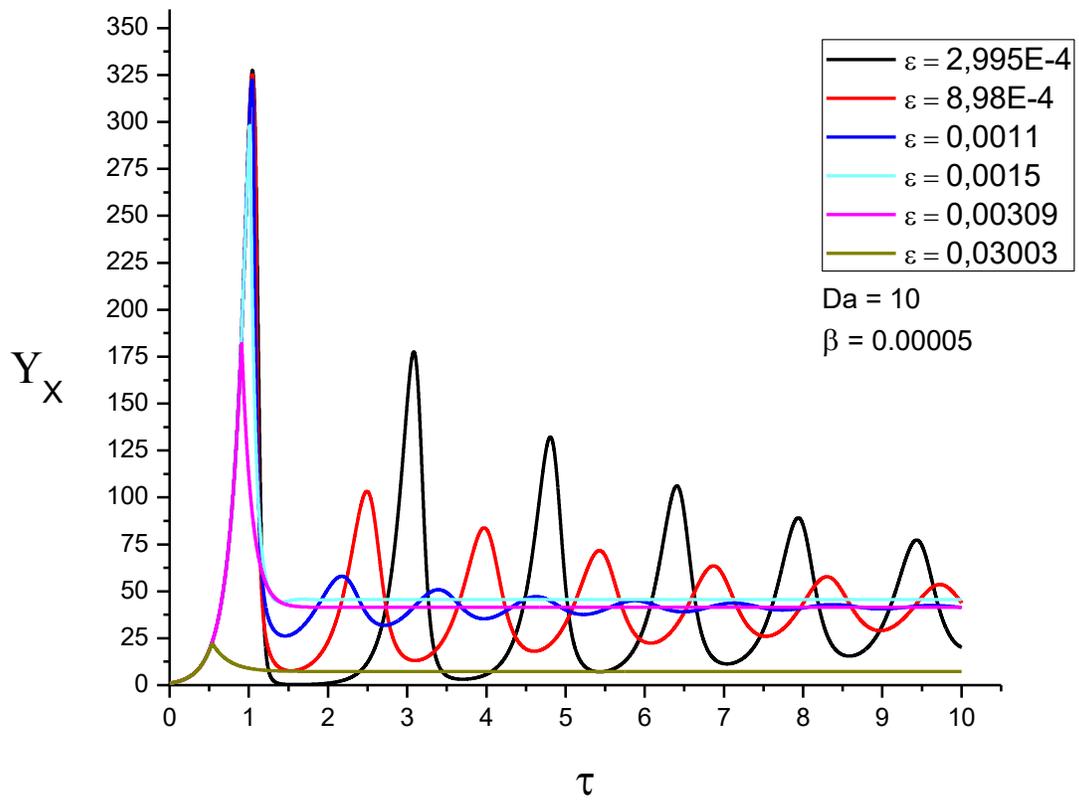


Figura 5.16 Curvas de concentración de microorganismos contra tiempo para diferentes valores de Épsilon

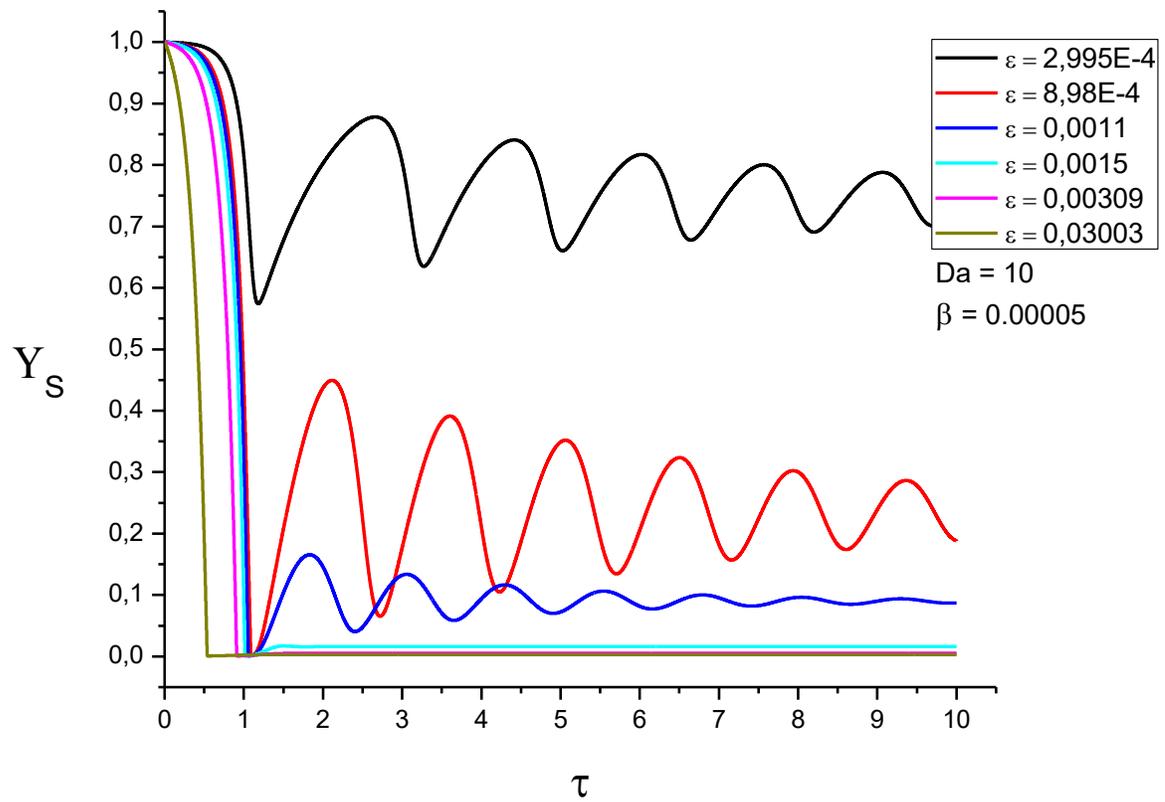


Figura 5.17 Curvas de concentración de sustrato contra tiempo para diferentes valores de Épsilon

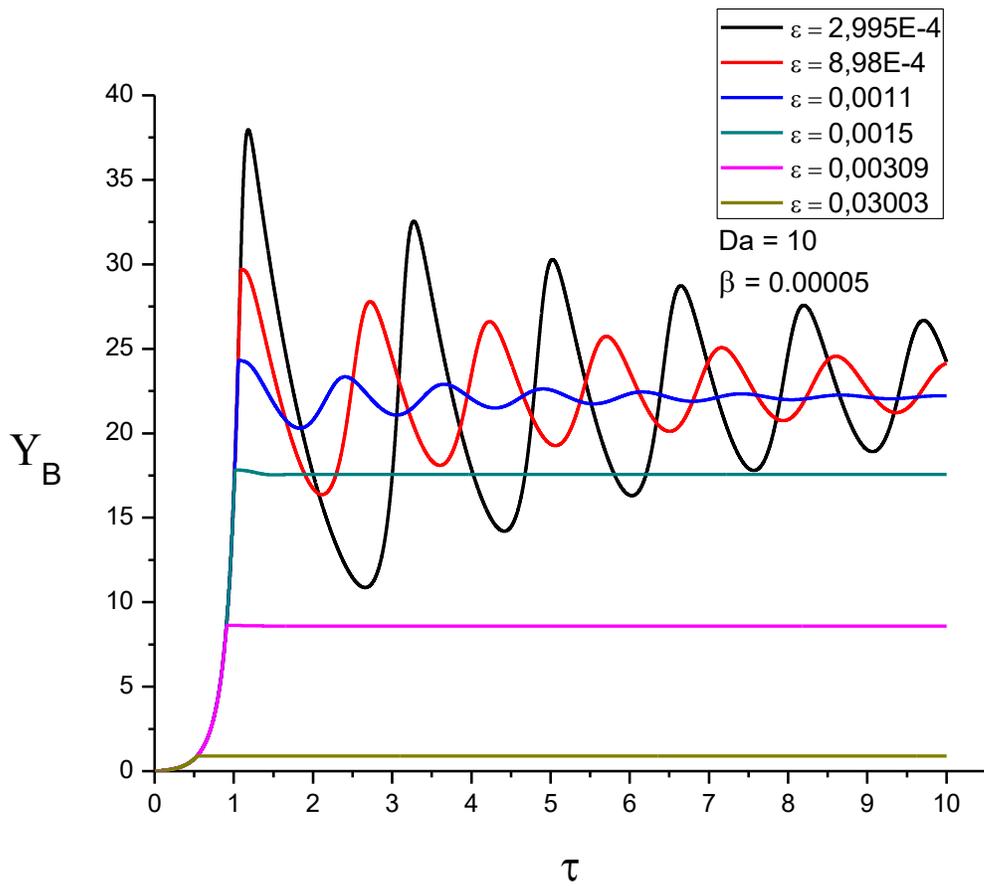


Figura 5.18 Curvas de concentración de biogás contra tiempo para diferentes valores de Épsilon

5.7. Discusión de Resultados

Obtenidos los resultados se realizó una discusión minuciosa de los efectos de los parámetros adimensionales en el sistema. Comparando con resultados experimentales obtenidos y presentados en la literatura.

La primer comparación que haremos es entre las Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.8 y la Figura 5.19. Si seleccionamos el valor de $Da = 5.06$ de las primeras gráficas y lo comparamos con su respectiva curva, podemos observar que los comportamientos del sustrato, microorganismos y biogás son idénticos. Con lo cual podemos afirmar que nuestro modelo si presenta un comportamiento similar al del manejado por la literatura.

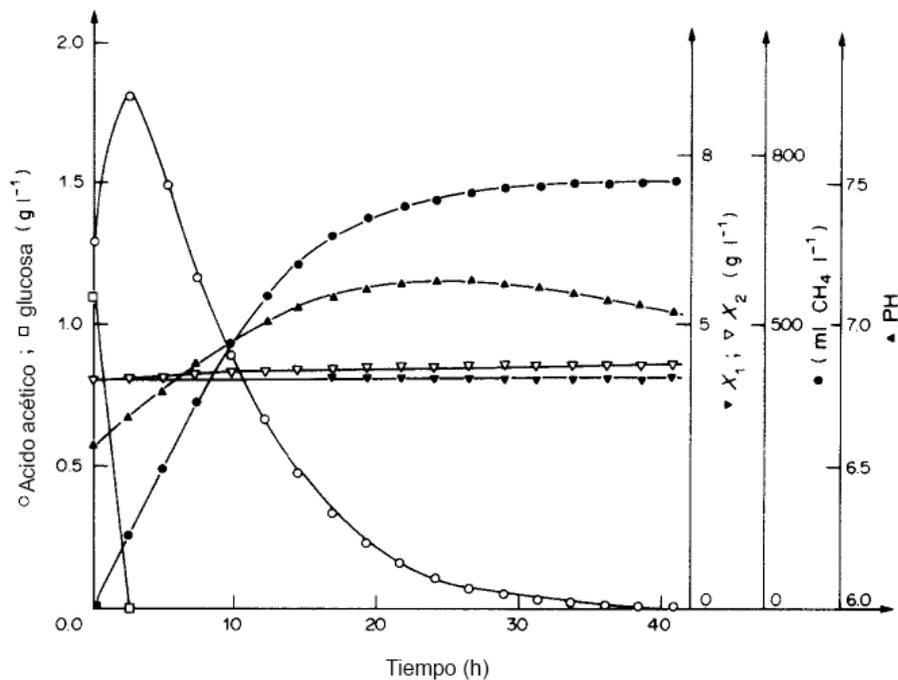


Figura 5.19 Simulación de la respuesta de un digestor con aguas residuales en un reactor de lote (Moletta, et al., 1986).

Uno de los principales resultados de esta investigación es mostrar el efecto del autocalentamiento con base en el parámetro ϵ mediante un modelo matemático. Al observar la Figura 5.15, donde se muestra que reduciendo el parámetro ϵ podemos observar un incremento de la temperatura en el reactor; y compararla con la Figura 2.7 Impacto del cambio de sustrato en la temperatura del digestor y la tasa de enfriamiento (Lindorfer et al., 2004) donde se observa una variación de la temperatura del sistema con base en el cambio de concentración del sustrato. Podemos asegurar que existe una relación entre la concentración del sustrato introducido al reactor y el efecto de autocalentamiento. Ya que el parámetro ϵ es inversamente proporcional a la concentración inicial del sustrato, lo cual nos plantea que la reducción de ϵ puede depender del incremento en la concentración del sustrato. Entonces ambas gráficas nos muestran que el efecto autocalentamiento depende de la concentración inicial del sustrato.

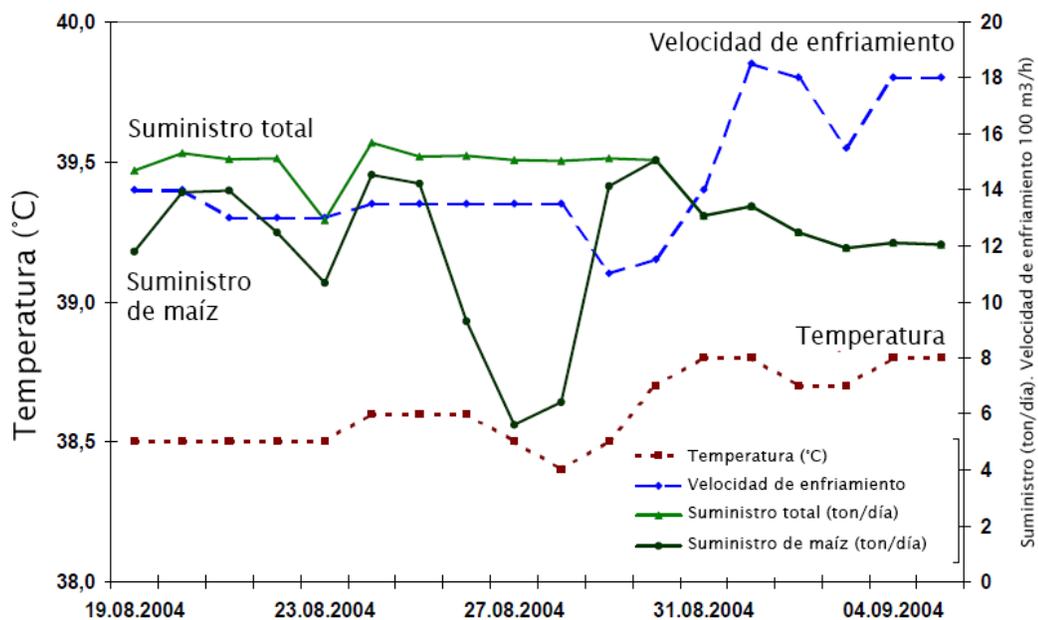


Figura 5.20 Impacto del cambio de sustrato en la temperatura del digestor y la tasa de enfriamiento (Lindorfer et al., 2004)

Capítulo 6

Conclusiones

*Si no luchas ten al menos la decencia de
respetar a los que si lo hacen*

José Martí

6.1. Conclusiones

Las principales conclusiones de esta tesis son las siguientes:

- 1 El modelo dinámico desarrollado en la presente tesis permite tener una visión del comportamiento temporal multiparamétrico. En particular el análisis muestra que las principales variables de interés, como son: la temperatura del reactor y las concentraciones de los microorganismos, sustrato y metano; son sensiblemente dependientes de diferentes parámetros característicos y por consiguiente esto revela que la predicción del tiempo de retención hidráulico, para fines ingenieriles, debe ligarse a la cinética química del proceso. Para este fin y a partir de la Ec.(4.36), se tiene que el tiempo de retención hidráulico viene dada por la expresión siguiente:

$$HRT = \frac{V}{v_0} = \frac{Da_g}{A_g} \cdot \exp(Ze_g)$$

Como se recordará en la expresión anterior Ze_g representa el número de Zeldovich y se define como $Ze_g = E/RT_0$. Como puede apreciarse de ambas ecuaciones se tiene un criterio técnico para estimar con mayor confianza el tiempo de retención hidráulico. Lo anterior quiere decir que lo primero que se debe saber para el diseño del reactor es conocer la temperatura T_0 y conocer la bioquímica de los microorganismos a través de la energía de activación, E . Lo anterior para cualquier reactor determina unívocamente el número de Zeldovich y por consiguiente el factor exponencial de la expresión que define el tiempo de retención hidráulico. Con lo anterior el único margen que se tiene para estimar el tiempo de retención hidráulica recae en el número de Damkhöler y el factor preexponencial. Por las estimaciones numéricas desarrolladas en este trabajo, el valor del número de Damkhöler no puede ser menor a 5, esto es, $Da \geq 5$. Por lo tanto, si deseamos obtener el menor tiempo de retención hidráulico, para fines ingenieriles se obtiene cuando el $Da = 5$, para valores fijos de los otros dos parámetros. Con valores de $Da > 5$ lo único que aseguramos es la estabilidad de la operación del reactor; sin embargo, el costo de lo anterior se traduce en un mayor tiempo de retención hidráulico y por lo tanto un mayor volumen del reactor, lo que implica un mayor costo de inversión. Es importante mencionar que en toda la literatura especializada consultada no existe un criterio como el anterior para definir el tiempo de retención hidráulico y por consiguiente consideramos que el esquema desarrollado es una contribución original al estudio de los biorreactores. Es importante mencionar que el tiempo de retención hidráulica de uso común en el diseño de los biorreactores es equivalente al tiempo de ignición para reacciones exotérmicas; concepto ampliamente divulgado en la teoría de la combustión (Williams, 1985).

2. Es importante señalar que este trabajo es el primer análisis en el que se considera al reactor mediante una operación no isotérmica. Lo anterior surgió por la necesidad de tomar en cuenta el impacto de la temperatura sobre las reacciones químicas consideradas. De esta manera tenemos entonces un modelo general que no había sido previsto en la literatura especializada. En particular, Hashimoto (1981,1982) tomo en cuenta la influencia de la temperatura solamente como un parámetro, pero no como una variable. De esta manera la originalidad de la presente aportación es haber generalizado la influencia de la temperatura como variable.

3. Siguiendo los comentarios anteriores, es igualmente importante señalar que en el estudio desarrollado ratificamos el fenómeno de auto-calentamiento. Este comportamiento ya se había desarrollado previamente en un estudio experimental (Lindorfer et al. 2004), donde variando la concentración de cultivos energéticos aparecen las variaciones de temperatura. La aportación en esta dirección de este trabajo radica en proporcionar un modelo con el cual se definen los regímenes de auto-calentamiento en función de los parámetros adimensionales. Es importante recordar que el concepto de auto-calentamiento se plantea en la literatura especializada como incrementos de la temperatura de al menos 3°C. En nuestro caso nuestras desviaciones de la temperatura T_0 fueron del orden de 10°C como se puede apreciar de la Figura 5.15. Por consiguiente, nuestro estudio ratifica teóricamente la existencia del fenómeno de auto-calentamiento. Este punto de carácter especulativo despierta el interés de utilizar a los mismos biorreactores como calefactores. Por otro lado, es importante mencionar que el fenómeno de auto-calentamiento puede ocasionar un ahorro importante de energía para aquellas situaciones donde las pérdidas de calor sean muy significativas, ya que esta generación de calor adicional puede compensarlas.

4. El presente estudio es un intento preliminar para comprender el carácter multivariable de las reacciones muy complejas que se llevan a cabo en los Biorreactores. Lo anterior es particularmente significativo ya que, para una misma mezcla, se pueden tener variaciones espaciales de la temperatura y de las concentraciones que pueden ocasionar o alterar la reacción misma; de tal suerte que la misma cinética de Monod tenga que ser cambiada; y por consiguiente tener que alterar el patrón de consumo de los microorganismos. Es importante mencionar que el esquema cinético desarrollado solo contempla la metalogénesis acetoclástica; por consiguiente, este estudio preliminar se podría extender fácilmente para analizar las etapas de reacción caracterizadas por la hidrólisis y acetogénesis, pero en nuestro caso privilegiamos el estudio no isotérmico de la metanogénesis acetoclástica, la etapa donde se desarrolla la mayor producción de metano (~74%).

5. En este trabajo y por primera ocasión que se reporta en la literatura especializada, se tiene un régimen de combustión controlado por auto-oscilaciones. Lo anterior se puede apreciar en las Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.17 y Figura 5.18. En particular, si se comparan las Figura 5.15 y Figura 5.18 se puede apreciar un comportamiento similar. Por consiguiente y atendiendo a los resultados de la Figura 5.14 se tiene que la máxima producción promedio de metano se logra para $\mathcal{E} \leq 0.001$. Tomando en cuenta que \mathcal{E} representa cualitativamente el cociente de la concentración de microorganismos inicial a la concentración de sustrato inicial (véase la ec. \mathcal{E}), una opción de operación del reactor es que no importa tanto cual sea la concentración inicial de microorganismos, sino que garantizar una alta concentración inicial del sustrato. Lo anterior depende muy sensiblemente de la hidrólisis y acetogénesis ya que estas etapas determinan el valor inicial de S_0 .

6. Por otro lado, la determinación precisa del número de Damkhöler crítico para asegurar la reacción, que se conoce popularmente como el número de Damkhöler de ignición, Da_i , requiere un análisis más detallado que esta fuera del alcance del presente estudio.

7. Es importante mencionar a manera de conclusión general que el empleo del análisis adimensional ampliamente utilizado en disciplinas afines a lo desarrollado en el presente trabajo, ratifica las bondades del mismo, ya que permite identificar en este caso un comportamiento generalizado de los reactores anaeróbicos a través del cálculo del tiempo de retención. Lo anterior se puede expresar matemáticamente como:

$$\tau_{HRT} = HRT \cdot A_g = F(Da_g, Ze_g)$$

Donde τ_{HRT} representa el tiempo de retención hidráulico adimensional. Como puede apreciarse una aplicación sencilla del teorema de Buckingham conduce a la expresión anterior.

8. Este trabajo es un llamado a la comunidad científica, a que este tipo de estudios merecen la atención de un equipo multidisciplinario en virtud de la complejidad involucrada en el fenómeno analizado.

Anexos

1. Programa principal con variación de Damköhler

7/09/17 12:36 C:\Users\Uriel\...\principalDaT.m 1 of 3

```
clear all; close all; clc

% Initial Conditions
vi(1,1) = 1; %Concentración Microorganismos
vi(1,2) = 1; %Concentración Sustrato
vi(1,3) = 0; %Concentración Metano
vi(1,4) = 0; %Temperatura
ti = 0.0;

% Final Time
tf = 20.0;

% Invertals
numint = 10000;

%Parametros
P(:,1) = Var(0,11,100); %Dankholer
P(:,2) = 17.4; %Zeldovich
P(:,3) = 3.44; %Dankholer m
P(:,4) = 40.6; %Zeldovich m
P(:,5) = 0; %Intercambiador de Calor
P(:,6) = 1.5; %Temperatura entrada IC
P(:,7) = 0.003846; %Gamma
P(:,8) = 0.03848; %Epsilon
P(:,9) = 0; %Lambda
P(:,10) = 0.0267; %PSI
P(:,11) = 0.0000529; %Beta
```

```

for i = 1:size(P,1)

    % Solución SED RK4
    [t1,w1] = rk4_systems(ti,tf,numint,vi,P(i,:));
    Tau = t1;
    Ym = w1(1,:);
    Ys = w1(2,:);
    Ych4 = w1(3,:);
    T = w1(4,:);

    % Matriz Máximos
    Mmax(1,i)=P(i,1);
    Mmax(2,i)=max(T);
    Mmax(3,i)=max(Ym);
    Mmax(4,i)=max(Ych4);

    % Matriz Maestra
    MMT(i,:) = T;
    MMYm(i,:) = Ym;
    MMYs(i,:) = Ys;
    MMYch4(i,:) = Ych4;

```

7/09/17 12:36 C:\Users\Uriel\...\principalDaT.m 2 of 3

```

end

% Plot the results Matriz Maestra
figure(1);
for i = 1:size(P,1)
    plot(Tau,MMT(i,:), 'r');
    hold on
end
ylabel('T')
xlabel('t')

figure(2);
for i = 1:size(P,1)
    plot(Tau,MMYm(i,:), 'b');
    hold on
end
ylabel('Ym')
xlabel('t')

figure(3);
for i = 1:size(P,1)
    plot(Tau,MMYs(i,:), 'g');
    hold on
end
ylabel('Ys')
xlabel('t')

```

```

figure(4);
for i = 1:size(P,1)
    plot(Tau,MMYch4(i,:), 'k');
    hold on
end
ylabel('Ych4')
xlabel('t')

%Plot the results Matriz Máximos
figure(5);
plot(Mmax(1,:),Mmax(2,:), 'r');
ylabel('Tm')
xlabel('Da')

figure(6);
plot(Mmax(1,:),Mmax(3,:), 'b');
ylabel('Ym')
xlabel('Da')

figure(7);
plot(Mmax(1,:),Mmax(4,:), 'g');
ylabel('Ych4')
xlabel('Da')

```

7/09/17 12:36 C:\Users\Uriel\...\principalDaT.m 3 of 3

```

% Exportar datos a Excel
cab1={'Microorganismos','Sustrato','Metano','Temperatura'};
xlswrite('Matriz Maestra DaT',cab1,'Condiciones Iniciales')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',vi,'Condiciones Iniciales','B1')
cab2={'Dankholer','Zeldovich','Dankholer m','Zeldovich m','Alpha
IC','Theta IC','Gamma','Xi','Lambda','Psi','Beta'};
xlswrite('Matriz Maestra DaT',cab2,'Parametros')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',P,'Parametros','B1')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',Tau,'Tiempo')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',MMT,'Temperatura')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',MMYm,'Microorganismos')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',MMYs,'Sustrato')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',MMYch4,'Metano')
cab3={'Dankholer','Temperatura','Microorganismos','Metano'};
xlswrite('Matriz Maestra DaT',cab3,'Máximos')
xlswrite('Matriz Maestra DaT',Mmax,'Máximos','A2')

% Exportar Gráficas a Imagen
saveas(figure(1),'Gráfica T DaT');
saveas(figure(2),'Gráfica Ym DaT');
saveas(figure(3),'Gráfica Ys DaT');
saveas(figure(4),'Gráfica Ych4 DaT');
saveas(figure(5),'Gráfica Tmax DaT');
saveas(figure(6),'Gráfica Ymmax DaT');
saveas(figure(7),'Gráfica Ych4max DaT');

```

2. Función para sistemas de ecuaciones diferenciales con RK4

7/09/17 12:36 C:\Users\Uriel\G...\rk4_systems.m 1 of 2

```
function [t,w] = rk4_systems(a, b, N, alpha, parametros)

%function rk4_systems() approximates the solutions of systems of m
%differential equations that are written in the form

%dy1/dt = f1(t,y1,y2,...,ym)
%dy2/dt = f2(t,y1,y2,...,ym)
%.
%.
%.
%dym/dt = fm(t,y1,y2,...,ym)

%with t in the interval [a; b] and the initial conditions are in the
%m-dimensional vector alpha
%as with function runge_kutta4(), the inputs are the endpoints a and b, ✓
the
%number of subdivisions N in the interval [a; b], and the initial
%conditions - but this time, the initial condition is a vector

%The algorithmic scheme in this file was drawn from the book of Burden & ✓
Faires
%Numerical Analysis, 7th Ed.

m = size(alpha,1);
if m == 1
    alpha = alpha';
end

h = (b-a)/N;          %the step size
t(1) = a;
w(:,1) = alpha;      %initial conditions
P = parametros;      %parametros función

for i = 1:N
    k1 = h*f(t(i), w(:,i), P);
    k2 = h*f(t(i)+h/2, w(:,i)+0.5*k1, P);
    k3 = h*f(t(i)+h/2, w(:,i)+0.5*k2, P);
    k4 = h*f(t(i)+h, w(:,i)+k3, P);
    w(:,i+1) = w(:,i) + (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4)/6;
    t(i+1) = a + i*h;
end
end

%function relating the right-hand side of the differential equation
%it has to be changed accordingly to the problem at hand
```

```

%in this case, the system of differential equations is:
%dy1/dt = y2
%dy2/dt = -y1 - 2exp(t) + 1
%dy3/dt = -y1 - exp(t) + 1
%change it before proceeding to the command line
function dy = f(t, y, C)

%parametros de control
Da1 = C(1,1);
Ze1 = C(1,2);
Da2 = C(1,3);
Ze2 = C(1,4);
IC = C(1,5);
TETAin = C(1,6);

%parametros constantes
Ks = C(1,7);
CYSxch4 = C(1,8);
L = C(1,9);
W = C(1,10);
B = C(1,11);

%sistema de ecuaciones
dy = [ 1 - y(1) + Da1*(y(1)*y(2)/(Ks+y(2)))*exp((Ze1*B*y(4))/(1+B*y(4))) - ✓
Da2*exp((Ze2*B*y(4))/(1+B*y(4)))*y(1);
      1 - y(2) - CYSxch4*(Da1*(y(1)*y(2)/(Ks+y(2)))*exp((Ze1*B*y(4))/ ✓
(1+B*y(4)))));
      L - (1+L)*y(3) + W*(Da1*(y(1)*y(2)/(Ks+y(2)))*exp((Ze1*B*y(4))/ ✓
(1+B*y(4)))));
      IC*(TETAin-(1+B*y(4))) + Da1*(y(1)*y(2)/(Ks+y(2)))*exp((Ze1*B*y(4))/ ✓
(1+B*y(4))) - y(4)];
end

```


Bibliografía

Ahring, B. K., Sandberg, M. & Angelidaki, I., 1995. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied microbiological Biotechnology*, 43(3), pp. 559-565.

Ahring, B. K. & Westermann, P., 1988. Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in thermophilic coculture. *Applied and environmental microbiology*, 54(10), pp. 2393-2397.

Alatiqi, I. M., Dadkhah, A. A. & Jabr, N. M., 1990. Dynamics and multivariable control analysis for anaerobic digestion. *The Chemical Engineering Journal*, Volume 43, pp. B81-B91.

Amon, T. et al., 2007. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresources Technology*, 98(17), pp. 3204-3212.

Andrews, J. F. & Graef, S. P., 1971. Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process. In: *Anaerobic Biological Treatment Processes*. Washington D.C.: American Chemical Society.

Angelidaki, I., Allegaard, L. & Ahring, B. K., 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrate: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology Bioengineering*, Volume 42, pp. 159-166.

Angelidaki, I., Ellegaard, L. & Ahring, B. K., 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 63(3), pp. 363-372.

Appels, L., Lauwers, J. & Degreve, J., 2011. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), pp. 4295-4301.

Ascher, U. M. & Petzold, L. R., 1998. *Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations*. Primera ed. Filadelfia: SIAM.

Balmant, W., Oliveira, D. & Mitchell, D., 2014. Optimal operating conditions for maximum biogas production in anaerobic bioreactors. *Applied thermal engineering*, 62(1), pp. 197-206.

Banerjee, A., Elefsiniotis, P. & Tuhtar, D., 1998. Effect of HRT and temperature on the acidogenesis of primary municipal sludge and industrial wastewater. *Water Sci. Technol.*, Volume 38, pp. 417-423.

Baserga, U., 1998. Agricultural co-fermentation biogas plants. *Swiss Federal Research Station for Agricultural Economics and Agricultural Technology*, Volume 1, p. 512.

Bergter, F., 1983. *Growth of microorganisms: experiments and models*. Secod Edition ed. s.l.:Gustav Fischer Verlag.

Boone, D. & Xun, L., 1987. Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by methanogenic enrichment culture. *Applied and environmental microbiology*, 53(3), pp. 1589-1592.

Boyle, W., 1977. Energy recovery from sanitary landfills. In: H. G. Schlegel & J. Barnea, eds. *Microbial energy conversion*. Oxford: Pergamon Press, pp. 119-138.

Bryers, J. D., 1985. Structured modeling of the anaerobic digestion of biomass particulates. *Biotechnol Bioeng*, Volume 27, pp. 638-649.

- Buhr, H. O. & Andrews, J. F., 1976. Review paper: The thermophilic anaerobic digestion process. *Water Research*, Volume 11, pp. 129-143.
- Buswell, A. M. & Mueller, H. F., 1957. Mechanism of methane fermentation. *J Ind Eng Chem*, 44(3), pp. 550-552.
- Caccavale, F., Iamarino, M., Pierri, F. & Tufano, V., 2011. *Control and monitoring of chemical batch reactors*. 1 ed. Londres: Springer.
- Cairó, J. J. & París, J. M., 1988. *Microbiología de la digestión anaerobia, metanogénesis*. Valladolid, Actas del 4to seminario de tratamiento anaerobio de aguas residuales.
- Campos Pozuelo, A. E., 2001. *Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria agroalimentaria*. Doctor Xavier Floats i Ripoll ed. Lerida: Universitat de Lleida.
- Contois, D. E., 1959. Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *J Gen Microbiol*, Volume 21, pp. 40-50.
- Edwards, V. H., 1970. The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics. *Biotechnol Bioeng*, 12(5), pp. 679-712.
- Fannin, K. F., 1987. Start-up, operation, stability and control. In: D. Y. Chynoweth & R. Isaacson, eds. *Anaerobic digestion of biomass*. s.l.:Elvesier applied science LTD.
- Ferguson, T. & Mah, R., 1987. Methanogenic bacteria. In: D. Chynoweth & R. Isaacson, eds. *Anaerobic digestion of biomass*. s.l.:Elvesier applied science LTD.
- Fogler, H. S., 2001. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 3era ed. Ciudad de México: Pearson Education.
- Fukuzaki, S., Nishio, N., Shobayashi, M. & Nagai, S., 1990. Inhibition of fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate and propionate. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(3), pp. 719-723.

Gaden, E. L., 1959. Fermentation process kinetics. *J Biochem Microbiol Tech Eng*, 1(4), pp. 413-429.

Gallert, C. & Winter, J., 2005. Bacterial metabolism in wastewater treatment systems. pp. 1-48.

Gerber, M. & Span, R., 2008. *An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic Substances for production of biogas*. Paris, International Gas Union Research Conference.

Haldane, J., 1930. *Enzymes*. Londres: Logmans.

Hansen, K., Angelidaki, I. & Ahring, B. K., 1998. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*, 32(1), pp. 5-12.

Hashimoto, A. G., 1982. Methane from cattle waste: effects of temperature, hydraulic retention time, and influent substrate concentration on kinetic parameter.. *Biotechnol Bioeng*, Volume 24, pp. 2039-2052.

Hashimoto, A. G., Varel, V. H. & Chen, Y. R., 1981. Ultimate methane yield from beef cattle manure: effect of temperature, constitute, antibiotics and manure age. *Agr Wastes*, Volume 3, pp. 241-256.

Hedge, G. & Pullammanappallil, P., 2007. Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch, high solids anaerobic digestion. *Environ. Technol.*, Volume 28, pp. 361-369.

Henze, M., 1995. Basic biological processes. In: M. Henze, P. Harremoes, J. Cour Jansen & E. Arvin, eds. *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*. s.l.:Springer-Verlag.

Hill, D. T., Cobb, S. A. & Bolte, J. P., 1987. Using Volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. *Transactions of the ASAE*, 30(2), pp. 469-501.

Hills, D. J. & Nakano, K., 1984. Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes. *Agricultural Wastes*, Volume 10, pp. 285-295.

- Hulshoff, P. L., Lens, P., Stams, A. & Lettinga, G., 1998. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation*, Volume 9, pp. 213-224.
- Hwu, C. S., Donlon, B. & Lettinga, G., 1997. Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 21, pp. 297-301.
- Hyung, S. H., Young, J. C. & Kim, I. S., 1998. inhibition kinetics for propionate degradation using propionated enriched mixed cultures. *Water Science and Technology*, 38(8-9), pp. 443-452.
- Izumi, K. et al., 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 64, pp. 601-608.
- Knobel, A. & Lewis, A., 2002. A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system. *Water Research*, Volume 36, pp. 257-265.
- Kythreotou, N., Florides, G. & Tassou, S., 2014. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. *Renewable Energy*, Volume 71, pp. 701-714.
- Lindorfer, H., Kirchmayr, R. & Braun, R., 2006. Self-heating of anaerobic digesters using energy crops. *Water Science and Technology*, 53(8), pp. 159-166.
- Mankad, T. & Bungay, H. R., 1988. Model for microbial growth with more than one limiting nutrient. *J Biotechnol*, 7(2), pp. 161-166.
- McCarty, P. L., 1981. *One hundred years of anaerobic treatment*. Trayemude, Federal Republic of Germany, Second International Symposium on Anaerobic Digestion.
- Meier-Schneiders, M. & Schafer, F., 1996. Quantification of small enthalpic differences in anaerobic microbial metabolism - a calorimetry - supported approach. *Thermochimica Acta*, 275(1), pp. 1-16.

Michaelis, L. & Menten, M., 1913. Die kinetik der invertinwirkung. *Biochem Zg*, Volume 49, pp. 333-369.

Moletta, R., Verrier, D. & Albagnac, G., 1986. Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Water Research*, 20(4), pp. 427-434.

Moller, H. B., Sommer, S. G. & Ahring, B. K., 2004. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass Bioenergy*, Volume 26, pp. 485-495.

Monod, J., 1949. The growth of bacterial cultures. *Ann Rev Microbiol*, Volume 3, pp. 371-394.

Moser, H., 1958. *The dynamics of bacterial populations maintained in the chemostat*. 614 ed. Washington D.C: Carnegie Intitute of Washington.

Mosey, F. E., 1983. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, Volume 15, pp. 209-232.

Muñoz Valero, J. A., Ortiz Cañavate, J. & Vázquez Minguela, J., 1987. Técnica y aplicaciones agrícolas de la biometanización. In: *Serie Técnica*. Madrid: Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación.

Muñoz Valero, J., Ortiz Cañavate, J. & Vázquez Minguela, J., 1987. Técnica y aplicaciones agrícolas de la biometanización. In: *Serie Técnica - Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

Mu, Y., Yu, H. Q. & Wang, G., 2007. A kinetic approach to anaerobic hydrogen-producing process. *Water Res*, 41(5), pp. 1152-1160.

Naik, L. et al., 2014. Factors determinig the stability and productivity of smal scale anaerobic digesters. *Biomass and bioenergy*, pp. 1-7.

Noone, G., 1990. The treatment of domestic wastes. In: A. Wheatley, ed. *Anaeronic digestion: a waste treatment technology*. s.l.:Critical reports on applied chemistry, pp. 139-170.

Pavlostathis, S. G. & Giraldo-Gómez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical reviews in environmental control*, 21((5,6)), pp. 411-490.

Perrigault, T., Weatherford, V., Martí-Herrero, J. & Poggio, D., 2012. Towards thermal design optimization of tubular digesters in cold climates: a heat transfer model. *Bioresource Technology*, Volume 124, pp. 259-268.

Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G. & Lettinga, G., 2000. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Sci. Technol.*, 41(3), pp. 17-24.

Siegrist, H., Renggli, D. & Gujer, W., 1993. Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Water Science and Technology*, 27(2), pp. 25-36.

Simeonov, I. S., Momchev, V. & Grancharov, D., 1996. Dynamic modeling of mesophilic anaerobic digestion of animal waste. *Water Res*, 30(5), pp. 1087-1094.

Sinechal, X. J., Installe, M. J. & Nyns, E. J., 1979. Differentiation between acetate and higher volatile acids in the modeling of the anaerobic biomethanation process. *Biotachnol Lett*, 1(8), pp. 309-314.

Sleat, R. & Mah, R., 1987. Hydrolytic bacteria. In: D. Y. Chynoweth & R. Isaacson, eds. *Anaerobic digestion of biomass*. s.l.:Elvesier applied science LTD.

Speece, R. E., 1987. Nutrient Requirements. In: D. Y. Chynoweth & R. Isaacson, eds. *Anaerobic Digestión of biomass*. s.l.:Elsevier applied science LTD.

Stafford, D. A., 1982. The effects of mixing and volatile fatty acid concentration on anaerobic digester performance. *Biomass*, Volume 2, pp. 43-55.

Stamatelatou, K., Syrou, L., Kravaris, C. & Lyberatos, G., 2009. An invariant manifold approach for CSTR model reduction in the presence of multi-step biochemical reaction schemes. Application to anaerobic digestion. *Chem Eng J*, Volume 150, pp. 462-475.

Stams, A., 1994. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie van Leeuwenhoek*, Volume 66, pp. 271-294.

Valentini, A., Garuti, G. & Tilche, A., 1997. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: A new approach. *Water Science and Technology*, 36(6-7), pp. 239-246.

Van Lier, J. B., 1995. *Thermophilic anaerobic wastewater treatment; temperatura aspects and process stability*. s.l.:Universidad de Wageningen.

Van Lier, J. B., Hulsbeek, J., Stams, A. J. & Lettinga, G., 1993. Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implication for reactor start-up and operation. *Bioresource technology*, Volume 43, pp. 227-235.

Varnero Moreno, M. T., 2011. *Manual de biogás*. Primera ed. Santiago de Chile: MINENERGIA / PNUD / FAO / GEF.

Vavilin, V. A., Fernandez, B., Palatsi, J. & Floats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Manage*, 28(6), pp. 939-951.

Veeken, A. & Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource technology*, Volume 29, pp. 249-254.

Von Stockar, U. & Liu, J. S., 1999. Does microbial life always feed on negative entropy? Thermodynamic analysis of microbial growth. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1413(3), pp. 191-211.

Vrede, T., 1998. Elemental composition (C:N:P) and growth rates of bacteria and *Rhodomonas* grazed by *Daphnia*. *J. Plankton Res*, 20(3), pp. 455-470.

Webb, J. L., 1963. *Enzyme and metabolic inhibitor*. Nueva York: Academic Press.

Williams, F. A., 1985. *Combustion Theory*. Segunda ed. California: The Benjamin/Cummings Publishing Company.

Yano, T., Nakahara, T., Kamiyama, S. & Yamada, K., 1966. Kinetic studies on microbial activities in concentrated solutions. Part I. effect of excess sugar on oxygen uptake rate of a cell free respiratory system. *Agric Biol Chem*, 30(1), pp. 42-48.

Yilmaz, A. & Atalay, F., 2003. Modeling of the anaerobic decomposition of solid wastes. *Energy Sources*, 25(11), pp. 1063-1072.

Zeeman, G., Wiegant, W. M., Koster-Treffers, M. E. & Lettinga, G., 1985. The influence of total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. *Agricultural Wastes*, Volume 14, pp. 19-35.