



03088 7
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES
Y DE POSGRADO DEL COLEGIO DE CIENCIAS
Y HUMANIDADES**

**MODELAMIENTO Y CONTROL DE
UN SISTEMA DE DIGESTION
ANAEROBIA EN DOS ETAPAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN BIOTECNOLOGIA**

P R E S E N T A

M. en C. OSCAR ARMANDO MONROY HERMOSILLO

Coyoacán, D.F. marzo de 1998

**TESIS CON
FOLIA DE ORIGEN**

259949



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.

PAGINACION

DISCONTINUA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES Y DE
POSGRADO DEL COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

MODELAMIENTO Y CONTROL DE UN SISTEMA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

DOCTOR EN BIOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A

M. en C. ÓSCAR ARMANDO MONROY HERMOSILLO

Comité Tutorial: Dr. Gustavo Viniegra González
 Dra. Carmen Durán de Bazúa
 Dr. Adalberto Noyola Robles

Jurado: Dr. Jean Pierre Guyot
 Dr. Juan Lema Rodicio
 Dr. Agustín López Munguía
 Dr. Rodolfo Quintero Ramírez
 Dr. Sergio Revah Moiseev

Coyoacán, D.F. marzo de 1998

AGRADECIMIENTOS

Cuando en la etapa madura de mi carrera de investigador, decidí iniciar mi doctorado, me encontré con tantas dificultades para llevarlo a cabo, como amigos que me ayudaron a superarlas.

Quiero agradecer especialmente:

A Amelia Farrés, por ayudarme a atravesar el calvario de la inscripción. Con la varita mágica de su buena disposición me abría puertas y extendía plazos para mantenerme dentro del programa.

A mi comité tutorial, especialmente a Carmen Durán, Rodolfo Quintero, Adalberto Noyola y Gustavo Viniegra quienes me ayudaron a darle forma a la tesis mediante sus pacientes revisiones y discusiones a través del muy útil correo electrónico.

A mis alumnos Patricia Olgúin, Flor Cuervo, Acela Laguna, Roberto Ríos y Daniel Vilchis quienes me ayudaron con el trabajo experimental y de quienes aprendí mucho de lo que es la digestión anaerobia.

A mis colaboradores y amigos del laboratorio de Microbiología Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana; Florina Ramírez, Mónica Meraz, Margarita Salazar, Carmen Fajardo y Herve Macarie, con quienes he compartido largas horas de trabajo, aprendizaje y satisfacciones, por sus continuas palabras de aliento. También es justo agradecer a todos y cada uno de sus trabajadores de la UAM por el ambiente general de trabajo, que me estimuló a iniciar y terminar esta tesis.

A José Alvarez Ramirez, mi maestro en control con quien compartí largas sesiones de trabajo, para desarrollar el sencillo método de control que propongo en la tesis.

A Víctor Ruiz Carmona quien me ayudó a elaborar los programas de computación.

A Sevastiannos Roussos, quien tuvo la generosa idea de invitarme a Montpellier para iniciar la escritura de la tesis que ya llevaba algunos meses esperando un tiempo de dedicación exclusiva.

A Jean Pierre Guyot, quien compartió conmigo, en un invierno, su cubículo y bibliografía para darle forma al primer borrador de esta tesis.

A Gustavo Viniegra, mi amigo, cuyas ideas y ánimo para discutir cualquier cosa, desde la biotecnología, el medio ambiente y la educación, mucho me animaron durante el desarrollo de esta tesis.

A Lupe, Oscar, Cecilia y Andrés, a quienes amo y dedico esta tesis, por los largos periodos que me permitieron aislarme para empezar y terminar esta tesis.

MODELAMIENTO Y CONTROL DE UN SISTEMA DE DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
GLOSARIO	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
1. INTRODUCCIÓN: CONTROL DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	1
1.1 MICROBIOLOGÍA Y BIOQUÍMICA DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	3
1. Acidogénesis: hidrólisis y fermentación	3
2. Importancia del hidrógeno en el control de la acidogénesis	5
3. Acetogénesis	6
4. Metanogénesis	9
1.2 TERMODINÁMICA Y PAPEL DEL HIDRÓGENO	10
1. Transferencia de hidrógeno entre especies	11
2. Inhibición de la reacción acetoclasta por el hidrógeno	11
1.3 MODELOS CINÉTICOS DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	12
1. Hidrólisis de partículas suspendidas	13
2. Crecimiento de la biomasa, consumo y producción de compuestos solubles	14
3. Fermentación de monosacáridos y aminoácidos: Efecto de la presión parcial de hidrógeno	15
4. Acetogénesis	16
5. Metanogénesis	17
1.4 ESTABILIDAD DE LOS REACTORES ANAEROBIOS	19
1. Importancia del tiempo de retención de sólidos	19
2. Importancia de los factores ambientales	21
3. Causas que rompen la estabilidad de los reactores anaerobios	22
4. Puesta en marcha de una estrategia de control	23
5. Supervisión e instrumentación	24
1.5 DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS	30
1. Aplicaciones	30
2. Microbiología	32
1.6 DIGESTIÓN ANAEROBIA DE LA LACTOSA	32
1. Estructura y bioquímica	32
2. Rutas de degradación anaerobia	34
1.7 MODELAMIENTO MATEMÁTICO	36
1. Modelamiento fenomenológico	36
2. Modelamiento de reactores con biomasa retenida	38
3. Modelo matemático	38
1 Fase microbiológica	39
2 Fase líquida	39
3 Fase gaseosa	41

1.8 CONTROL DE REACTORES ANAEROBIOS	42
1. Estrategias de control	42
1. de lazo cerrado	42
2. de lazo abierto	42
3. modelos lineales	42
4. Control adaptable	44
5. Control robusto	45
6. Sistemas expertos	45
7. Control <i>fuzzy</i> o difuso	45
2. Toma de acciones	46
1.9 CONCLUSIONES	46
1.10 OBJETIVOS Y ESQUEMA DE LA TESIS	47
2. MATERIALES Y MÉTODOS	49
1. Reactores UASB de laboratorio	51
1. Medición del biogás producido	
2. Medición del caudal tratado	
2. Medios de alimentación	52
3. Inóculo	54
4. Establecimiento de estados pseudo-estacionarios	54
5. Métodos analíticos	54
1. Demanda química de oxígeno	54
2. Ácidos grasos volátiles totales, bicarbonato y carbonato	54
3. Ácidos acético, propiónico y butírico	56
4. Metano y dióxido de carbono en el biogás	57
5. Cuentas bacterianas	58
3. MODELO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA Y SELECCIÓN DE ESTRATEGIAS DE CONTROL	59
1. Resumen	61
2. Introducción	61
1. Estrategia adaptable de linearización externa	62
2. Estrategia Lakrori de aproximación logarítmica	64
3. Estrategia proporcional integral	64
3. Material y métodos	65
4. Resultados y discusión	65
Apéndices del capítulo	
A3.1 Modelo de la digestión anaerobia en dos etapas	70
A3.2 Comportamiento dinámico de la digestión anaerobia	74
A3.3 Estimación recursiva del coeficiente α_m	78
A3.4 Estimación recursiva del coeficiente β_m	79
A3.5 Programa en TurboPascal de la digestión anaerobia en dos etapas	80

4. VALIDACIÓN DE UN MODELO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA Y CONTROL POR ADICIÓN DE BICARBONATO	95
1. Resumen	97
2. Materiales y métodos	97
1. Corridas experimentales	97
2. Corridas de simulación	98
3. Comparación entre comportamiento del reactor y el modelo	98
1 Resultados experimentales	98
2 Resultados de la simulación	102
4. Uso del concepto de potencial de amortiguamiento como estrategia de control	104
5. Control por adición de bicarbonato	105
1. Caracterización dinámica del reactor	105
6. Conclusiones	107
Apéndice 4.1 Modelo dinámico de la digestión anaerobia	109
5. CINÉTICA DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS	111
1. Resumen	113
2. Introducción	113
3. Materiales y métodos	114
4. Resultados y discusión	114
1 Reactor acidogénico	114
2 Reactor metanogénico	121
3 Reactores UASB en serie	124
5. Conclusiones	128
Apéndice 5.1 Balance de H ₂ en el reactor acidogénico	129
6. ESTRATEGIA DE CONTROL ADAPTABLE SIN USAR MEDICIONES DE BIOGÁS	133
1. Resumen	135
2. Introducción	135
1. Acción sobre la tasa de dilución	136
2. Acción sobre el potencial de amortiguamiento	137
3. Materiales y métodos	137
4. Resultados y discusión	138
1. Ajuste de los controladores	
2. Control de la concentración de DQO de salida (S _t)	138
3. Órdenes de control con y sin medición de biogás	139
Control del potencial de amortiguamiento	142
5. Conclusiones	143
7. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES	145
8. REFERENCIAS	149
PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA TESIS	159

Modelamiento y control de un sistema de digestión anaerobia en dos etapas,
Tesis de Doctorado en Biotecnología de la UACPyP, CCH (1998)
Universidad Nacional Autónoma de México
Oscar Monroy Hermosillo

RESUMEN

En esta tesis se desarrolla una estrategia de control adaptable de la digestión anaerobia de aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes que requieren de, al menos, dos etapas para convertirse en metano. Esta estrategia consiste en un control adaptable robusto en el reactor metanogénico que requiere de mediciones de la demanda química de oxígeno (DQO) y del potencial de amortiguamiento (PA), sin necesidad de acudir a las mediciones de biogás, que no se practican actualmente en la mayor parte de las plantas anaerobias del país.

Al principio de cada capítulo se hace un breve resumen de las ideas que se desarrollarán en él y al final se extraen las conclusiones particulares de ese capítulo. Al final de este trabajo se incluyen copias de cuatro publicaciones que sustentan esta tesis, acompañadas de una revisión del estado del arte sobre el control de los reactores anaerobios.

En el capítulo 1, se hace una revisión de los conceptos básicos de la microbiología, bioquímica, cinética y fisicoquímica de la digestión anaerobia, de los modelos matemáticos que integran estos factores y de las distintas estrategias de control existentes. Se concluye que se requiere un modelo matemático de la digestión anaerobia para hacer simulaciones, estimar variables de estado, seleccionar modelos de control y, junto con experimentos en reactores en continuo, validar las variables. Se concluye también, que la estrategia de control deberá usar las variables más fáciles de medir como son la DQO y las relaciones de alcalinidad para llegar a establecer una estrategia de control útil a cualquier planta de tratamiento anaerobio en México.

En el Capítulo 2, se presentan los materiales y métodos usados describiendo con cierto detalle el montaje de los reactores anaerobios, las técnicas de medición de gas y de los ácidos grasos volátiles. Los diseños experimentales se describen en cada uno de los capítulos subsiguientes.

Para establecer una estrategia de control adecuada a las plantas de tratamiento anaerobio en México se siguieron tres pasos.

- 1) Una exploración o análisis comparativo de las propiedades dinámicas de los modelos de control más aceptados a la fecha con objeto de ver si los algoritmos asociados a estos modelos son confiables (sensibles y robustos). Esto ocurre en el capítulo 3 y para ello se elabora un modelo de la digestión anaerobia que parte del de vanBrusegem *et al.*, (1990) y se modifica para describir un reactor completamente mezclado en las fases líquida y gaseosa, con estados transitorios periódicos debidos a la acumulación y purga periódica de células en el reactor. Después, se analizan tres distintas estrategias de control, -una adaptable de linearización externa, una proporcional-integral robusta y una empírica de aproximación logarítmica- mediante simulaciones en computadora, con objeto de conocer sus propiedades dinámicas. Se observa que la estrategia adaptable de linearización externa controla de esa manera más cercana al reactor aunque requiere de un gran número de parámetros por analizar. La estrategia proporcional-integral basada en balances transitorios de materia, si bien es robusta, controla al reactor con retraso y se estima que encontrando un

sintonizador ajustable podría mejorarse. La estrategia de aproximación logarítmica es difícil de sintonizar ya que la ecuación y sus parámetros al ser obtenidos de manera empírica no tienen significado físico y, por tanto, son difíciles de reajustar. En conclusión, se decide trabajar con una estrategia de control adaptable modificada para que no se requiera del análisis de gases que no se practican actualmente en las plantas de tratamiento en México.

2) En los capítulos 4 y 5 se hacen balances de masa durante la operación en estado pseudoestacionario de procesos anaerobios de una y dos etapas con objeto de estimar las variables de estado, validar un modelo y comparar las estrategias de lazo abierto con las adaptables. En el capítulo 4 se valida un modelo de la digestión anaerobia de dos poblaciones, se estiman los valores numéricos de los parámetros que permiten modelar el sistema señalando la dificultad de predecir la evolución del pH. Al mismo tiempo, se prueba el control del reactor mediante una estrategia de lazo abierto mediante la adición de bicarbonato, manteniendo fija la tasa de dilución (D). Con ello se pretende ver si esta sola estrategia permite controlar el proceso. Los resultados de control de lazo abierto se comparan con los valores teóricos del control adaptable, el cual se consideró que controlaba más cercanamente al reactor (capítulo 3). Se compararon dos criterios: el de la relación de alcalinidades (α) y el del potencial de amortiguamiento (PA). Se encuentra que, para efluentes que están bien amortiguados, el control con el criterio α es más económico y para efluentes con altos niveles de AGV, es más económico controlar con el PA . En el capítulo 5 se intentan modelar las dos etapas de la digestión anaerobia en dos reactores de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés) en serie. En el reactor acidogénico (RA), se encuentran bacterias metanogénicas hidrogenotrofas aún a cargas orgánicas altas de $32 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y pH 3.5. Predomina la producción de ácido acético pero, en general, la eficiencia de acidogénesis disminuye con la velocidad de carga orgánica. La estimación de la producción teórica de H_2 predice la velocidad de fermentación de la lactosa y la formación de metano, pero no se encuentra la influencia sobre la distribución de los ácidos grasos volátiles (AGV). La estimación de la producción de CO_2 predice la capacidad amortiguadora del medio. Se concluye que no es necesario controlar al reactor acidogénico pues se autocontrola por pH entregando al reactor metanogénico (RM) una mezcla de carbohidrato, AGV y bicarbonato ya que la conexión entre los dos reactores está mediada por un recipiente en donde se mezcla una corriente de recirculación del RM y el efluente del RA.

3) En el capítulo 6 se establece una estrategia de control adaptable con la mínima supervisión de variables y se compara con el control adaptable, que requiere de medición de gases, que es el comúnmente aceptado en la literatura, por lo que se propone una estrategia de control adaptable en el reactor metanogénico basada únicamente en el balance de DQO. Con los datos cinéticos obtenidos en varias corridas continuas en el reactor UASB metanogénico, sometido a variaciones súbitas de la velocidad de carga orgánica se caracteriza la estabilidad dinámica del reactor con objeto de introducir este factor, en forma de ganancias y de coeficientes de rendimiento, en las ecuaciones de control. Se comprueba que, con esta estrategia, basada únicamente en las mediciones fuera de línea, de la DQO y del PA , es posible controlar el reactor.

Finalmente, en las conclusiones de esta tesis se discuten las ventajas y desventajas que puede tener el uso del modelo adaptativo para el control de reactores anaerobios y las necesidades de futuras investigaciones para llegar al control automático.

Modelling and control of a two stage anaerobic digestion system
Biotechnology Doctorate Thesis from the UACPyP, CCH, UNAM (1998)
Oscar Monroy Hermosillo

ABSTRACT

An adaptive control strategy for the anaerobic digestion treatment of waste waters which need at least two stages to be methanized is developed. This strategy is a robust adaptive control in the methanogenic reactor which requires of the chemical oxygen demand (COD) measurements and of the buffer potential (BP), without the need of biogas measurements which are not practised in most of the anaerobic plants of the country.

Each chapter contains a brief abstract of the ideas which will be developed throughout as well as the particular conclusions which are stated at the end. Four publications, which are the basis of this work, are to be found at the end of the thesis, which is merely the integration of their results and a review of the state of art of the control of anaerobic reactors.

In chapter 1, the basic microbiological, biochemical, kinetic and physicochemical concepts are reviewed together with the mathematical models which integrate these factors and the different control strategies. It is concluded that a mathematical model of the anaerobic digestion process is needed to simulate, estimate state variables, select control models and, together with experiments on continuous reactors, validate the variables. It is also concluded that the control strategy should use the most easily measurable, like COD and the alkalinity ratios to arrive a control strategy which is useful to any anaerobic treatment plant.

In Chapter 2, the materials and methods, such as the anaerobic reactors set-up, the gases and VFA measuring techniques, used throughout this work are described with detail. The experimental designs are described in each of the chapters.

To address the problem of establishing a useful and appropriate control strategy for the anaerobic treatment plants in Mexico, a three steps approach was followed:

- 1) A screening or comparative analysis of the dynamic properties of the most accepted control models with the aim to see the reliability of the algorithms associated to these models. Chapter 3 deals with it and therefore develops a mathematical model, based on a previous one of two populations from van Breusegem *et al.*, (1990) which describes a completely mixed reactor, for the liquid and gas media but that due to biomass accumulations and purges allows for transient states. Three different control strategies, an adaptive with external linearization, a robust proportional-integral and a logarithmic approximation were tried by computer simulations in order to study their dynamic properties. It is concluded that the adaptive strategy controls the reactor very closely although it requires the analysis of a great number of parameters. The proportional-integral strategy based on transient mass balances, though robust, controls the reactor with a response lag. Nevertheless, a choice of an adaptable tuner can improve the strategy. The logarithmic approximation strategy is difficult to tune as the whole equation does not have a physical meaning, and thus, are difficult to readjust. A final conclusion is to work with an adaptive control strategy, based on mass balances which do not requires the gas analysis, as they are not practised today in most of the anaerobic wastewater treatment plants in Mexico.

2) During the pseudosteady state operation of one and two stage anaerobic processes, the state variables are estimated, the model is validated and two strategies (an adaptive and a lineal) are compared. In chapter 4 the two population anaerobic digestion model is validated and the parameters which allow the simulation of the process are estimated. The difficulty to predict the pH evolution is analysed. At the same time, the reactor at constant dilution rate is controlled with bicarbonate addition using an open loop strategy in order to compare it with an adaptive control strategy. It is concluded that while the former does not allow for the variation in the reactor activity, as it doesn't use mass balances, so it is limited to keep the reactor in a safe buffer potential, the adaptive method, although demanding more bicarbonate keeps the reactor in a higher activity. Two criteria to measure the alkalinity potential were evaluated; the alkalinity ratio (α) and the BP. It is concluded that effluents having high concentrations of volatile fatty acids (VFA), the use of BP requires less bicarbonate addition. In Chapter 5 the two stage anaerobic digestion process is modelled for two sequenced UASB reactors. In the acidogenic reactor, at loading rates as high as 32 gCODL⁻¹d⁻¹ and pH as low as 3.5, there are found hydrogentrophic methanogenic bacteria. Although the acetic acid production is the most significant, the general VFA production decreases with increasing loading rates. The theoretical estimation of H₂ production predicts the lactose fermentation and the methane generation rates but no influence on the VFA distribution is found. The theoretical estimation of the CO₂ formation predicts the buffer capacity of the medium. It is concluded that it is not necessary to exert a control on the acidogenic reactor as it is self controlled by pH and a fraction of the methanogenic reactor effluent, delivering the methanogenic reactor with an appropriate mixture of VFA and carbohydrate and bicarbonate.

3) In Chapter 6 an adaptive control strategy with minimum variable supervision is established (based on COD balances that does not require biogas monitoring). It is favourable compared against the normally accepted adaptive strategy which requires gas measurements. With the kinetic data obtained from the methanogenic reactor, subjected to sudden variation in the organic loading rate, the dynamic characteristics of the reactor are obtained in the form of tuning and yield coefficients. It is proven that this strategy, based only on out of line COD and BP measurements, can successfully control the reactor.

The advantages of an adaptive model of this sort and the need for future research in this field are discussed in the general conclusions.

GLOSARIO

Algunos términos usados reiteradamente en esta tesis

digestión: el término proviene del latín *digerere*: digerir; convertir, en el aparato digestivo, los alimentos en sustancias solubles y asimilables por el organismo. Por extensión o derivación, rompimiento de sustancias complejas que producen moléculas más pequeñas y sencillas. Por ejemplo la digestión de virutas de madera por medios bioquímicos, químicos o mecánicos para producir pulpas celulósicas; digestión de los alimentos por medios químicos, bioquímicos y mecánicos para producir sustancias fácilmente adsorbidas por el cuerpo; digestión o composteo (tomada del inglés *compost*) de residuos vegetales en fertilizantes orgánicos y acondicionadores de suelos para facilitar la incorporación de nutrimentos a las plantas y sustancias húmicas al suelo.

anaerobia: en ausencia de aire o sea sin oxígeno molecular como receptor final de electrones

digestión anaerobia: términos dados técnicamente al proceso mediante el cual, por la acción de diversos grupos de bacterias, las sustancias orgánicas se rompen y degradan hasta sus formas más sencillas en ausencia de oxígeno, ya que en cada etapa del rompimiento, el receptor de electrones en este sistema de reacciones de óxido-reducción nunca es el oxígeno molecular

Abreviaturas

AG: ácidos grasos

AGV: ácidos grasos volátiles

BA: bacterias acidogénicas

BM: bacterias metanogénicas;

BMA: acetoclastas

BMH: hidrogenotróficas

CAEP: control adaptable con estimación de las perturbaciones

DA: digestión anaerobia

DADE: digestión anaerobia en dos etapas

DQO: demanda química de oxígeno

E-SE: estado pseudoestacionario

FA: reactor de filtro anaerobio

GI: ganancia del controlador integral [T^{-1}]

GP: ganancia del controlador proporcional [T^{-1}]

HAGV: AGV no disociados

IVL: índice volumétrico de lodos [$L^3 M^{-1}$], ($mL \cdot g^{-1}$)

LE: estrategia de control adaptable de linearización extrema

LA: estrategia de control exponencial de aproximación logarítmica

LF: reactor de lecho fluidificado

NAD(H,H)⁺: dinucleótidos de nicotinamida oxidados, (reducidos)

NMP: número más probable de microorganismos, técnica estadística para contarlos

OHPA: bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno por sus siglas en inglés
obligate hydrogen producing acetogens

PA: potencial de amortiguamiento

PI: estrategia de control proporcional-integral robusta

RCTA: reactor continuo en tanque agitado

RAMM: medio mineral revisado para anaerobios (*revised anaerobic mineral medium*)

SST: sólidos suspendidos totales

SSV: sólidos suspendidos volátiles usados para estimar la biomasa en reactores de tratamiento de aguas residuales

TR: tiempo real, en línea

UASB: reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente por sus siglas en inglés *upflow anaerobic sludge blanket* también conocido como RALLFA en español

Variables y parámetros

A = la concentración total de AGV = $AH + A^-$ [ML^{-3}], (eqL^{-1} , $mgDQO \cdot L^{-1}$)

A^- , los AGV disociados,

AH los AGV no disociados = $A_{tot} \cdot HA / A_{tot} = A_{tot} / (1 + 10^{(pH - pK_a)})$

Ac = ácido acético, [ML^{-3}]

AT = alcalinidad total = $(A^- + HCO_3^-)$, [ML^{-3}], (eqL^{-1})

b = parámetro de no crecimiento [T^{-1}]

B = [HCO_3^-], concentración de bicarbonato, [ML^{-3}], (eqL^{-1})

$B_{añ}$: concentración de bicarbonato añadido

B^* = concentración de consigna

Bu = ácido butírico [ML^{-3}]

Bv = velocidad de carga orgánica volumétrica [$ML^{-3}T^{-1}$], ($kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$)

Bx = velocidad de carga orgánica específica [T^{-1}], ($kgDQO \cdot kg^{-1} \cdot SSV \cdot d^{-1}$)

c = parámetro de sintonía de las ecuaciones de control [-]

CI = carbono inorgánico [ML^{-3}], (eqL^{-1})

D = tasa de dilución (= F/V) [T^{-1}]

F = flujo [$L^3 \cdot T^{-1}$],

Gp = ganancia del controlador proporcional [T^{-1}]

Gi = ganancia del controlador integral [T^{-2}]

H = concentración de H_2 [ML^{-3}], ($mgDQO \cdot L^{-1}$)

He = constante de Henry [$L \cdot T^{-2}$] ($atm \cdot L \cdot mol^{-1}$)

k = constante específica de consumo de sustrato [T^{-1}], ($gDQO \cdot g^{-1} \cdot SSV \cdot d^{-1}$)

k_{La} = coeficiente de transferencia de CO_2 a la fase gaseosa [T^{-1}]

k_p = constante específica de velocidad de hidrólisis [T^{-1}]

k_w = producto iónico del agua [ML^{-3}], ($10^{-14} M$ a $25^\circ C$)

k_8 = coeficiente estequiométrico de metano a hidrógeno [-], ($L \cdot CH_4 / L \cdot H_2$)

k_9 = coeficiente estequiométrico de bióxido de carbono a hidrógeno [-], ($L \cdot CO_2 / L \cdot H_2$)

K_i = constante de equilibrio ácido-base de i: para AGV a , para ácido carbónico b [ML^{-3}], (eqL^{-1})

K_i = constante de afinidad al sustrato i: por carbohidrato (S), por H_2 (H) o por acético (A) [ML^{-3}], ($mgDQO \cdot L^{-1}$)

K_i = constante de inhibición no-competitiva por HAGV (no disociados) [ML^{-3}]

K_{IA} = constante de inhibición por ácido acético ($mgDQO \cdot L^{-1}$)

K_{IB} = constante de inhibición por ácido butírico ($mgDQO \cdot L^{-1}$)

K_{IP} = constante de inhibición por ácido propiónico ($mgDQO \cdot L^{-1}$)

P = fracción de purga del reactor UASB [-], subíndices 1 o 2 son de reactores ácido o metanogénico, respectivamente

Pt = presión total [$ML^{-1}T^{-2}$], (atm)

PA = [HCO_3^-] - [HA], potencial de amortiguamiento [ML^{-3}], (eq/L)

Pr = ácido propiónico, [ML^{-3}]

- p = materia orgánica hidrolizable presente en el biorreactor $[ML^{-3}]$
 p_i = presión parcial de i ; CH_4 , CO_2 o vapor (v) $[ML^{-1}T^{-2}]$, (atm)
 $pH = -\log([H^+])$
 $pK_i = -\log K_i$ la constante aparente de disociación de los ácidos i : carbónico (b) o de los AGV (a), $pK_b = 6.38$, $pK_a = 4.8$
 Q_i = producción volumétrica de gas $[T^{-1}]$, de CH_4 (m), CO_2 (c), total (t) $[T^{-1}]$, $(L \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
 r_i = velocidad de reacción del componente i , $[ML^{-1}T^{-1}]$
 r_G = velocidad de acidificación de la glucosa, $(gDQO \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
 r_p = velocidad de solubilización de los biopolímeros $(gDQO \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
 r_s = velocidad de consumo de sustrato $(gDQO \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
 r_x = la velocidad de crecimiento $[ML^{-3}T^{-1}]$, $(gSSV \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
 R = fracción de purga del reactor de contacto anaerobio [-]
 R = constante general de los gases $[L^2T^{-2}O]$, $(0.082 L \cdot atm \cdot ^\circ K^{-1} \cdot mol^{-1})$
 S_i = concentración de sustrato $[ML^{-3}]$, $(mgDQO \cdot L^{-1})$ [-], los subíndices 0, 1 o 2 son de entrada y salida de los reactores ácido y metanogénico, respectivamente,
 S^* = concentración de consigna
 T = temperatura ($^\circ C$, $^\circ K$)
 T = periodo de muestreo $[T]$, (d)
 TRH = tiempo de retención hidráulica $[T]$
 TRS : tiempo de retención de sólidos $[T]$
 V = volumen $[L^3]$
 VM = volumen molecular gramo $[L^3 \cdot M^{-1}] = 22.4 L \cdot mol^{-1}$
 X_i = la concentración de los distintos tipos de bacterias i en SSV $[ML^{-3}]$,
 $X_s = BA$, $X_{mh} = BMH$, $X_{ma} = BMA$
 sin subíndice, es biomasa en general
 y_i = fracción mol de un gas en una mezcla gaseosa [-]
 Y = coeficiente específico de crecimiento [-], $(gSSV \cdot gDQO^{-1})$
 Y_{S_i} = rendimiento de BM por acético y por H_2 .
 Y_i = coeficientes de rendimiento celular, subíndices i ;
 1: bacterias acidogénicas $(g X_s \cdot g^{-1} S)$,
 2: bacterias aceto y metanogénicas $(g X_m \cdot g^{-1} A_i)$,
 3: bacterias acidogénicas $(g X_s \cdot g^{-1} A_i)$
 4: bacterias metanogénicas $(g X_m \cdot L^{-1} CH_4)$
 5: bacterias acidogénicas $(g X_s \cdot L^{-1} CO_2)$
 6: bacterias metanogénicas $(g X_m \cdot L^{-1} CO_2)$
 7: bacterias acidogénicas $(g X_s \cdot L^{-1} H_2)$
 y = velocidad de consumo de bicarbonato $[ML^{-3}T^{-1}]$, $(eq \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
 y_e = velocidad estimada de consumo de bicarbonato
 $zh = NADH/NAD^+$ (ver ecuación 1.8)
 z = velocidad de consumo de sustrato $[ML^{-3}T^{-1}]$
 z_e = estimación de z en línea

Letras griegas

- $\alpha = A/AT$, relación de alcalinidades [-]
 α_i = coeficientes globales de rendimiento no lineales respecto a S , $[ML^{-3}]$, $(gS \cdot L^{-1})$, i es (m) o (c) para CH_4 o CO_2 , respectivamente
 αe_i = estimación de α_i en tiempo real

β_i = coeficientes globales de rendimiento no lineales respecto a B, $[ML^{-3}]$, (eqA·L⁻¹), i es (m) o (c) para CH₄ o CO₂, respectivamente

β_{e_i} = estimación de β_i en tiempo real

δM_i = producto del peso molecular (π_i) por la demanda química de oxígeno (DQO) del compuesto i [-], (gDQO/mol)

ξ = constante que determina la convergencia exponencial del error en la estimación de B, es el inverso del tiempo medio de residencia de B cuando toma el valor B* [T⁻¹]

Γ = factor de olvido en la ganancia [-]

ΔG = energía libre estándar a 25°C (°) y normal (') de reacción [L²T⁻²], (kJ mol⁻¹)

η = eficiencia de producción ($\eta > 0$) o consumo de sustrato ($\eta < 0$) = (C - Co)/Co

λ = constante que determina la convergencia exponencial del error en la estimación de S, es el inverso del tiempo medio de residencia de S cuando toma el valor S* [T⁻¹]

μ = velocidad específica de crecimiento [T⁻¹],

π_i = peso molecular [-], (g mol⁻¹)

ϕ = fracción no disociada de AGV = HA/(HA+A⁻) = [H⁺]/(K_a+ [H⁺]), [-]

ϖ = fracción disociada de AGV = A⁻/(HA+A⁻) = K_a/(K_a+ [H⁺]), $\phi + \varpi = 1$, [-]

Subíndices

Ac: acético
Bu: butírico
Pr: propiónico

G: glucosa
H: hidrógeno
mx: máximo
l: fase líquida

m: metanogénicas o metano
a: acidogénicas
c: CO₂
eq: equilibrio

ÍNDICE DE FIGURAS

- 1.1 Esquema de la digestión anaerobia según modelo de Mosey (1983)
- 1.2 Influencia de la relación NAD⁺/NADH,H⁺ en la formación de ácido acético y de otros AGV
- 1.3 (a) Influencia de la p_{H2} en la relación NADH,H⁺/NAD⁺ y (b) Influencia de relación NADH,H⁺/NAD⁺ en las velocidades de fermentación de glucosa y de producción de los distintos AGV de acuerdo al modelo de Mosey (1983)
- 1.4 Influencia de la p_{H2} en el consumo del propiónico y otros AGV mediante el equilibrio termodinámico expresado por la ecuación de Gibbs
- 1.5 Digestores anaerobios avanzados
- 1.6 Equilibrio CO₂/HCO₃⁻/AGV en la digestión anaerobia
- 1.7 4 O-β-D-galactopiranosil-(1→4)-β-D-glucopiranososa o β-Lactosa
- 1.8 Incorporación de la lactosa en la glucólisis
- 1.9 Esquema de la transformación de la lactosa a metano
- 1.10 Esquema de la acidogénesis de lactosa en ausencia de bacterias hidrogenotrofas
- 1.11 Resistencia a la transferencia de H₂
- 1.12 Balance de cargas iónicas por iteración dentro de la simulación dinámica
- 1.13 Flujo de información en un sistema de control de procesos de lazo cerrado
- 1.14 Controlador lineal en proceso no lineal
- 1.15 Estrategia de control adaptable
- 1.16 Estrategia de control *fuzzy* o difuso
- 2.1 Reactores UASB de laboratorio conectados en serie
- 2.2 Medidores de biogás y puntos de toma de muestras

- 2.3 Preparación de la curva de calibración para AGV
- 2.4 Preparación de la curva de calibración para CH₄ y CO₂
- 3.1 Principio del control de aproximación logarítmica
- 3.2 Dinámica de la concentración de sustrato a las entradas y salidas de los reactores sin control
- 3.3 Comparación entre las respuestas de salida de cada estrategia de control
- 3.4 Comparación entre las tasas de dilución que debían aplicarse con cada estrategia de control
- 3.5 Comparación entre las concentraciones de bicarbonato (B_{ab}) que debían añadirse con cada estrategia de control
- 3.6 Comparación de los AGV con cada estrategia de control
- 4.1 Velocidades de carga orgánica (B_v) aplicada al reactor UASB y su respuesta de salida
- 4.2 Producción de metano en función de la velocidad de carga orgánica aplicada
- 4.3 Comparación entre la producción de metano estimada en función del consumo de DQO y la medida experimentalmente
- 4.4 Bañ y PA resultante en función del tiempo y de la B_v
- 4.5 Comparación entre las evoluciones del PA y pH experimentales y simulados en función de la B_v
- 4.6 Comparación de las eficiencias experimental y simulada de eliminación de DQO en función de la B_v
- 4.7 Comparación entre la tasa de dilución seguida de acuerdo al diseño experimental y la que ordenaba la estrategia de control
- 4.8 Comparación entre la Bañ de acuerdo a la estrategia de control de lazo abierto y la estrategia de control LE
- 4.9 Valores de α calculados y corregidos obtenidos durante la experimentación
- 5.1 Eficiencias de conversión en la reducción de DQO, la producción de AGV totales y la de ácido acético en diversos E-SE, sujetos a valores crecientes de B_v
- 5.2 Productos de la fermentación de la lactosa
- 5.3 Velocidades de eliminación de la DQO, de formación de AGV y de ácido acético en función de la concentración de DQO (L) que permanece sin fermentarse
- 5.4 Variación del coeficiente de rendimiento para los ácidos acético, propiónico y butírico
- 5.5 Proporción de ácido acético y propiónico en la DQO de salida del reactor acidogénico
- 5.6 Producción de biogás (Q_t), metano (Q_{CH₄}) y bióxido de carbono (Q_{CO₂}) a las diferentes B_v
- 5.7 Rendimiento de metano producido únicamente por la vía hidrogenotrofa en función de la B_v5.8 η_{DQO} en función de la proporción de acético/lactosa en la alimentación al reactor metanogénico
- 5.9 Eficiencia de conversión en el reactor metanogénico en función de la B_v
- 5.10 Producción de metano teórica contra la experimental
- 5.11 Las distintas concentraciones de DQO alimentadas al reactor y el comportamiento de los reactores operando en serie
- 5.12 Producción de metano en los reactores conectados en serie
- 5.13 Evolución del pH en el sistema de reactores en serie
- 5.14 Evolución del PA en el sistema de reactores
- 5.15 Eficiencia global de eliminación de DQO en los reactores en serie
- 6.1 Concentraciones de DQO de entrada y salida del reactor metanogénico sujeto a control
- 6.2 Concentración de DQO de salida de reactor metanogénico sujeto a la estrategia de control adaptable
- 6.3 La tasa de dilución calculada por control adaptable con estrategia 6.3 y con la estrategia aplicada
- 6.4 Valores estimados de la velocidad de consumo de sustrato z
- 6.5 Producción de CH₄ en el reactor metanogénico sujeto a la estrategia de control 6.7
- 6.6 Valores de α 1 calculada de acuerdo a la estrategia LE
- 6.7 Estrategia de control adaptable para adición de bicarbonato con LE y con CAEP
- 6.8 Velocidad de formación de PA en el reactor metanogénico

ÍNDICE DE CUADROS

- 1.1 Algunas especies de bacterias acidogénicas
- 1.2 Estequiometría y termodinámica de las reacciones de la digestión anaerobia
- 1.3 Algunas especies de bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA)
- 1.4 Algunas especies de bacterias metanogénicas
- 1.5 Valores de k_p de hidrólisis
- 1.6 Constantes cinéticas de la fermentación continua de carbohidratos
- 1.7 Distribución de la acidogénesis por H_2
- 1.8 Acetogénesis en cultivos mixtos
- 1.9 Metanogénesis
- 1.10 Constantes cinéticas de las reacciones de la digestión anaerobia en lodos granulares a $35^\circ C$
- 1.11 Relación entre TRS y TRH
- 1.12 Balance fisicoquímico en un reactor anaerobio
- 1.13 Secuencia de eventos en la desestabilización de un reactor anaerobio
- 1.14 Variables directamente controlables
- 1.15 Parámetros indirectos en la digestión anaerobia
- 1.16 DADE para aguas residuales industriales y municipales
- 1.17 Distribución de las poblaciones bacterianas en sistemas de digestión anaerobia de una y dos etapas
- 2.1 Composición del medio mineral RAMM
- 2.2 Características de los lodos en los reactores
- 2.3 Curva de calibración para AGV
- 2.4 Curva de calibración para CH_4
- 4.1 Diseño experimental
- 4.2 Concentración de ácidos grasos no disociados en función del pH de operación
- 4.3 Comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos durante las corridas de simulación y valores teóricos o reportados a $35^\circ C$.
- 4.4 Comparación entre el PA y la relación α promedio
- 5.1 Estados pseudo-estacionarios del reactor acidogénico
- 5.2 Constantes cinéticas de las ecuaciones de velocidad de eliminación de DQO y de formación de AGV en función de la DQO que permanece como carbohidrato
- 5.3 Microbiología del reactor acidogénico
- 5.4 Características del reactor metanogénico en diferentes E-SE
- 5.5 Microbiología del reactor metanogénico a tres velocidades de carga orgánica y TRH = 1 d
- 5.6 Características de los reactores anaerobios conectados en serie

1

INTRODUCCIÓN: CONTROL DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

Se revisan los conceptos básicos de la microbiología, de la bioquímica, de la cinética y de la fisicoquímica de la digestión anaerobia, así como de los modelos matemáticos que integran estos factores y de las distintas estrategias de control existentes. Se concluye que se debe encontrar una estrategia de control que, empleando variables fáciles de medir, como son la DQO y las relaciones de alcalinidad, sea útil a cualquier planta de tratamiento anaerobio en México.

1 INTRODUCCIÓN: CONTROL DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

El tratamiento de aguas residuales cuenta, desde 1970, con un nuevo tipo de procesos basados en lo que se conoce como digestión anaerobia. Poco a poco, esta tecnología se ha ido abriendo paso en los sistemas de tratamiento de aguas residuales combinándose con otros procesos biológicos y fisicoquímicos. Hoy se encuentran 1066 reactores operando en el mundo, de los cuales el 90% trata aguas residuales industriales (Hulshoff-Pol *et al.*, 1997). Sin embargo, debido a las variaciones en flujo y calidad de los efluentes a tratar y a las inestabilidades propias de los sistemas biológicos, la calidad del agua tratada no siempre es la misma. Entonces, con objeto de hacer más confiables los sistemas de tratamiento de aguas residuales, es necesario diseñar estrategias de control para este tipo de sistemas.

Para diseñar estrategias de control de reactores anaerobios para el tratamiento de aguas residuales es necesario conocer las reacciones que se llevan a cabo; su cinética y termodinámica, las características de los microorganismos que toman parte en ellas, así como, el efecto del medio y las condiciones de operación en el desarrollo del proceso. Es importante también, conocer como operan las distintas estrategias de control que se han desarrollado para seleccionar la que sea más fácil de usar para una condición dada.

1.1 MICROBIOLOGÍA Y BIOQUÍMICA DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

El proceso de la digestión anaerobia consiste en una serie de reacciones que, en ausencia de oxígeno, degradan la materia orgánica hasta metano y dióxido de carbono como productos finales. Básicamente, el proceso se puede dividir en tres pasos de acuerdo al modelo propuesto por McInerney y Bryant (1981). Las complejas relaciones intermicrobianas que la llevan a cabo se esquematizan en la figura 1.1.

En la primera etapa, llamada de acidogénesis, los polímeros y otras sustancias complejas son hidrolizadas y fermentadas para dar compuestos químicos simples como el acetato que es el principal precursor del metano, otros ácidos orgánicos (propiónico, butírico, láctico, valérico, etc.), etanol e H_2 . En la segunda etapa, con las reacciones de acetogénesis, los ácidos grasos son transformados en ácido acético e H_2 . En la tercera etapa, se lleva a cabo la metanogénesis mediante dos tipos de reacciones; la acetoclasta que consiste en la descarboxilación del ácido acético y la hidrogenotrofa que consiste en la reducción del CO_2 con H_2 .

1.1.1 Acidogénesis: hidrólisis y fermentación

Consiste en la hidrólisis de las macromoléculas y en la fermentación de los monómeros y oligómeros (ácidos grasos, carbohidratos, amino ácidos, bases púricas y compuestos aromáticos) para producir principalmente ácidos grasos volátiles (C_2 a C_5), ácidos dicarboxílicos (succinato), alcoholes (metanol, etanol), lactato, ácido fórmico, CO_2 e H_2 . En este nivel intervienen reacciones de interconversión de algunos metabolitos que permiten que el producto sea fermentado después por un grupo complementario de bacterias fermentativas. Por ejemplo:

- a) la formación de propionato a partir del succinato o del lactato (Pipyn y Verstraete, 1981)
- b) la reducción carboxilativa del propionato (C₃) en butirato (C₄)
- c) la desmetoxilación, por *Acetobacterium woodii*, de compuestos aromáticos metoxilados.

El hidrógeno y los ácidos grasos volátiles (AGV) son los productos finales más importantes de esta etapa. Una sobrecarga orgánica de los digestores anaerobios, lleva a una sobreproducción de hidrógeno y de ácidos, los cuales pueden bajar el pH del reactor e inhibir la digestión anaerobia. Este es el primer nivel de interacción de la fisiología microbiana con las condiciones de operación de los reactores.

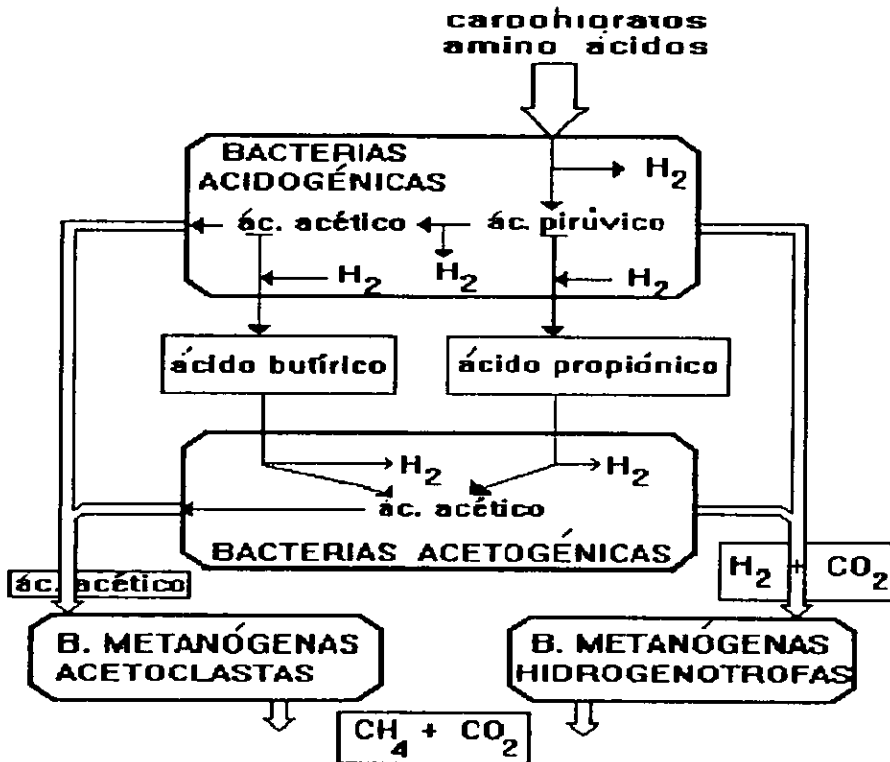


Figura 1.1 Esquema de la digestión anaerobia Mosey (1983) mostrando los grupos bacterianos que intervienen y los productos intermedios y finales. Se destaca la producción de H₂ en sus etapas ácido y acetogénicas y su consumo en la metanogénesis

En esta etapa intervienen bacterias anaerobias estrictas tales como *Clostridia*, bacterias lácticas y propionibacterias, entre otras, cuyas características bioquímicas y fisiológicas están muy definidas. En el cuadro 1.1 se destaca su alta velocidad de crecimiento y su pH óptimo, generalmente inferior a 7.

Actualmente, el estudio de esta primera etapa es de gran interés para el microbiólogo y el tecnólogo. Los procesos de tratamiento anaerobio se han aplicado principalmente a efluentes de la industria agro-alimentaria, dada la facilidad de hidrolizar sus contaminantes. Pero, ahora, se abre un nuevo campo de aplicación en la industria química y petroquímica. En estos casos, los compuestos encontrados no son fáciles de hidrolizar y fermentar dada su

estructura química y su toxicidad. En particular, la fermentación de compuestos aromáticos y la búsqueda de nuevas cepas capaces de realizar tales reacciones es el objeto de investigaciones recientes. Así, la capacidad de adaptación y de degradación de las bacterias de la primera etapa determina de manera preponderante la eficiencia de un inóculo en la degradación de efluentes que contienen compuestos recalcitrantes.

Cuadro 1.1 Algunas especies de bacterias acidogénicas

BACTERIAS	Sustrato	Td (d)	T (°C)	pH op	Ref.
<i>Bacteroides polypragmatus</i>	Lactosa	0.2	35	7	1
<i>Streptococcus</i> sp	Almidón			6.0-9.0	2
<i>Propionibacterium shermanii</i>	Glucosa			5.0-7.0	3
<i>Clostridium thermocellum</i>	Celobiosa	0.0875	60		
Cultivo mixto		0.45	60		
Bacterias del rumen	Celulosa			5.8-6.2	4
	Glucosa	0.057-	35		5
		0.0014			

Td: Tiempo de duplicación, T: Temperatura de crecimiento; 1)Patel, 1983; 2)Graham y Lund, 1983; 3)Nanda *et al.*, 1983; 4)Zoetemayer *et a.*, 1982; 5) Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991

1.1.2 Importancia del hidrógeno en el control de la acidogénesis

Durante la fermentación, los dinucleótidos de nicotinamida reducidos (NADH_2H^+), producidos durante la oxidación de un sustrato fermentable, son regenerados (vuelton a oxidar) mediante la reducción de un compuesto intermediario del metabolismo microbiano (piruvato o acetaldehído) resultando en la formación de propionato, butirato, lactato, succinato y etanol (Figura 1.2). El H_2 , producido durante la deshidrogenación del piruvato (con un potencial REDOX = -680 mVolts a pH 7), podría influir en la relación piridín dinucleótidos reducidos a oxidados ($\text{NADH}_2\text{H}^+/\text{NAD}^+$) y ésta, a su vez, en la proporción de ácido acético y los otros productos de la acidogénesis (Mosey, 1983).

Cuando las bacterias fermentativas están en presencia de una bacteria hidrogenotrófica, (muchas de las primeras tienen la capacidad de transferir sus electrones a la bacteria utilizadora de hidrógeno), el NADH_2H^+ se re-oxida vía la formación de hidrógeno sin necesidad de reducir al piruvato que, en vez de ser convertido en los productos clásicos de las fermentaciones, forma una acetyl-CoA que se convierte en acetato con la producción de un ATP. Las consecuencias directas son:

- (i) una ganancia energética para las bacterias fermentativas (ver las reacciones de acidogénesis del cuadro 1.2).
- (ii) una desviación de las vías metabólicas hacia la optimización de la producción del acetato, principal sustrato metanogénico, con una disminución de la producción de AGV y etanol evitando, por tanto, la acetogénesis.

De aquí que la acumulación de hidrógeno en un digestor por arriba de las capacidades de consumo de las bacterias metanogénicas, impedirá la reoxidación del NADH_2H^+ y los dinucleótidos reducidos tendrán que ser regenerados por medio del proceso de reducción interna. Entonces la acumulación de hidrógeno tendrá como primer efecto aumentar la concentración de AGV, principalmente del propiónico, valérico y otros de cadena larga.

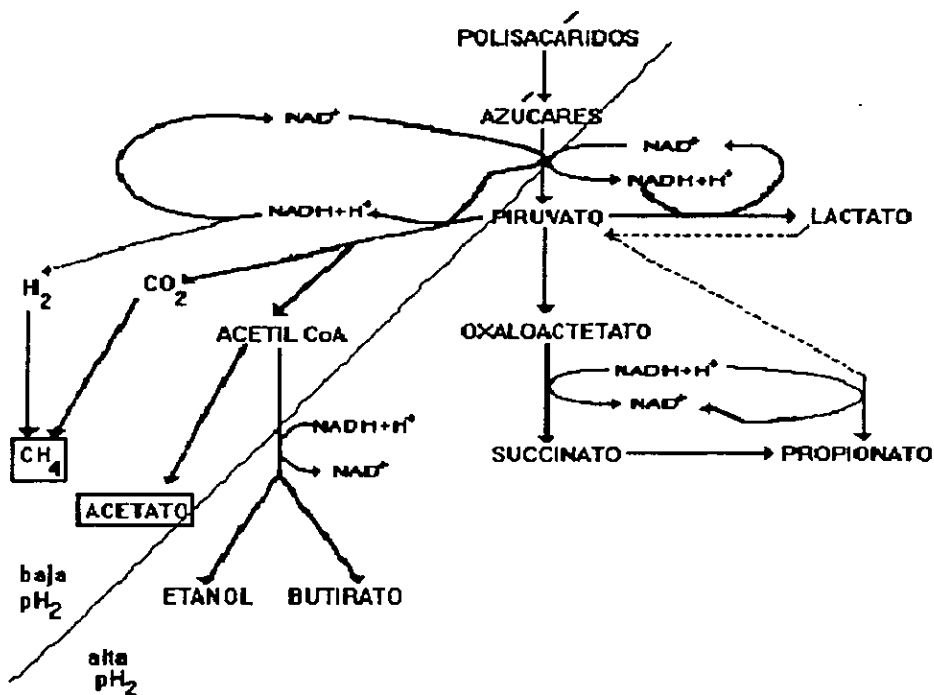


Figura 1.2 Influencia de la relación $NAD^+/NADH, H^+$ en la formación de ácido acético y de los otros AGV. Se indica el papel que juega un sumidero de H_2 , como la metanogénesis, en este proceso (Mosey, 1983)

1.1.3 Acetogénesis

El resultado de esta etapa es la conversión de los AGV, en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono. La llevan a cabo un grupo de bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA, por sus iniciales en inglés). Para ello es preciso que el hidrógeno, producido en la acidogénesis y en la acetogénesis, tenga un sumidero continuo, para que el equilibrio termodinámico de las reacciones se desplace hacia la liberación de energía libre (de $\Delta G' > 0$ a $\Delta G' < 0$), en caso contrario, se inhibirían las bacterias OHPA (cuadro 1.2). Las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas son el sumidero de H_2 . Esta *transferencia de hidrógeno entre especies* es una relación sintrófica de transferencia de electrones, mediante la cual se genera H_2 por las bacterias OHPA y se consume por las bacterias hidrogenofílicas. Esta relación es muy importante porque permite la producción de acetato a partir de los otros AGV.

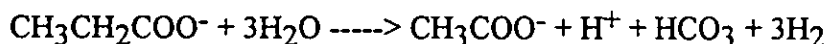
A partir de la ecuación de Gibbs (ec. 1.1) y utilizando las concentraciones de AGV y bicarbonato que se encuentran en los digestores y los valores de ΔG^0 , que se encuentran en el cuadro 1.2 a pH 7 y 25°C, se ve que la remoción eficiente del H_2 hasta presiones parciales (p_{H_2}) menores a 10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-1} atm vuelve exergónicas las reacciones oxidativas del propionato, del butirato y del etanol, respectivamente.

Cuadro 1.2 Estequiometría y termodinámica de la digestión anaerobia (Pipyn y Verstraete, 1981, Costello *et al.*, 1991)

	ΔG° (kJ/mol sust)
BACTERIAS FERMENTATIVAS Y ACETOGENICAS	
$C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H^+ + 4H_2 + 4ATP$	-206.3
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+ + 3ATP$	-358.1
$2^*(CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2 + 0.5ATP)$	152.0
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2 + 3ATP$	-254.6
$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2 + 0.75ATP$	48.1
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2HCO_3^- + 2H^+ + 2ATP$	-226.0
$2^*(CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 2H_2 + H^+)$	19.2
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOO^- + 2H^+ + 2ATP$	-198.0
$2^*(CH_3CHOHCOO^- \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + 2H_2 + H^+ + 1ATP)$	- 8.4
$2^*(CH_3CHOHCOO^- + H_2 \rightarrow CH_3CH_2COO^- + H_2O + 0.5ATP)$	-160.3
BACTERIAS METANOGENICAS ACETOCLASTAS	
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^- + 0.25ATP$	- 31.0
BACTERIAS METANOGENICAS HIDROGENOTRÓFICAS	
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O + 1ATP$	-135.6
OTRAS BACTERIAS METANOGENICAS	
$HCOO^- + H^+ \rightarrow 0.25CH_4 + 0.75CO_2 + 0.5H_2O$	- 130
$CO + 0.5H_2O \rightarrow 0.25CH_4 + 0.75CO_2$	- 52.7
$CH_3OH \rightarrow 0.75CH_4 + 0.25CO_2 + 0.5H_2O$	- 79.9
$CH_3NH_3^+ + 0.5H_2O \rightarrow 0.75CH_4 + 0.75CO_2 + NH_4^+$	- 57.4
$(CH_3)_2NH_2^+ + H_2O \rightarrow 1.5CH_4 + 0.5CO_2 + NH_4^+$	-112.2
$(CH_3)_2NCH_2CH_3 \cdot H^+ + H_2O \rightarrow 1.5CH_4 + 0.5CO_2 + ^+H_3NCH_2CH_3$	-105.0
$(CH_3)_3NH^+ + 1.5H_2O \rightarrow 2.25CH_4 + 0.75CO_2 + NH_4^+$	-170.8
BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS	
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-152.0

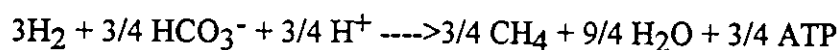
$$\Delta G' = \Delta G^{\circ} + RT \ln\left(\frac{[Ac^-][H^+][HCO_3^-][H_2]^3}{[Pr^-]}\right) \quad (1.1)$$

El caso del propionato ilustra la termodinámica de estas reacciones. En ausencia de remoción de hidrógeno, la ecuación de oxidación del propionato hasta acetato e hidrógeno, por una bacteria OHPA, es la siguiente:



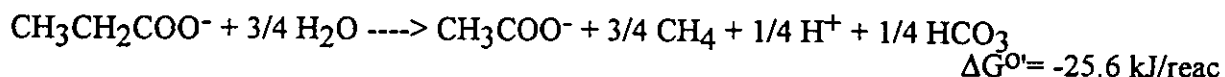
$$\Delta G^{\circ} = +76 \text{ kJ/ reac}$$

En presencia de bacterias metanogénicas hidrogenofílicas, el hidrógeno es usado para reducir el dióxido de carbono.



$$\Delta G^{\circ} = -101.6 \text{ kJ/reaac}$$

El balance general es negativo:



$$\Delta G^{\circ} = -25.6 \text{ kJ/reaac}$$

La influencia de la p_{H_2} en el consumo del ácido propiónico y otros AGV se muestra en la figura 1.3. Se ve que al disminuir p_{H_2} (en el eje de las abscisas) el equilibrio de la reacción se desplaza a la derecha (el valor se hace mas negativo en las ordenadas).

Thiele *et al.*, (1977) formularon la hipótesis de que el formato podría ser también el vector de electrones entre estos dos grupos de bacterias para dar lugar a un fenómeno similar al anterior, llamado transferencia de formato entre especies.

Las bacterias OHPA son anaerobias estrictas y tienen tiempos de duplicación (Td) muy largos (cuadro 1.3). Por ejemplo, *Syntrophobacter wolinii* que puede oxidar el propionato a acetato, hidrógeno y bicarbonato, co-cultivado con *Methanospirillum hungatei* tiene un tiempo de duplicación de 161 horas (Boone y Bryant, 1980). Dada esta característica, son bacterias difíciles de estudiar. Hasta la fecha, un número muy reducido ha sido aislado y caracterizado encontrándose que algunas no son obligatoriamente sintróficas. Es sorprendente que una etapa tan importante de la digestión anaerobia sea controlada por un grupo tan reducido de bacterias.

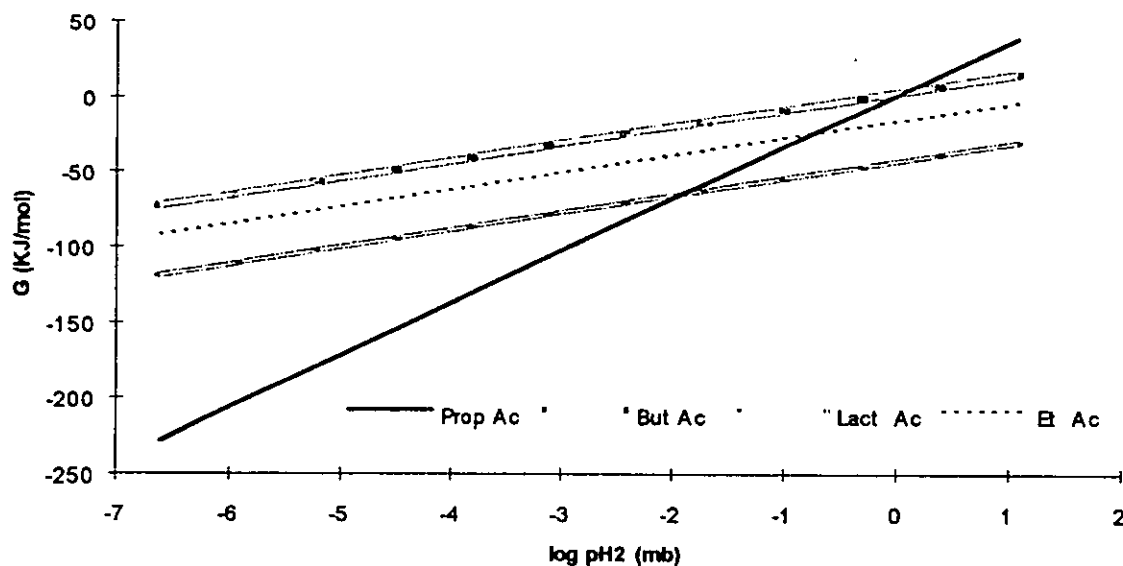


Figura 1.3 Influencia de la p_{H_2} en el consumo del ácido propiónico y otros AGV mediante el equilibrio termodinámico expresado por la ecuación de Gibbs (1.1), la ΔG° está tomada del cuadro 1.2 y $S_0 = 0.0222 \text{ M}$

Cuadro 1.3 Algunas especies de bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA)

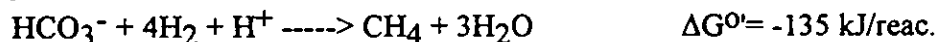
BACTERIAS	Sustrato	Td (d)	T (°C)	pH op	Ref.
<i>Syntrophomonas wolfei</i>	Butirato	2.2 *	35	7.25	1
<i>Syntrophomonas sapovorans</i>	Oleato	1.9 **	35		2
<i>Syntrophomonas wolinii</i>	Propionato	7.5 **		7.4-7.8	3
<i>Syntrophomonas sapovorans</i>	AGV				4
<i>Syntrophomonas bryantii</i>	AG-->11C	*			5
<i>Syntrophus buswellii</i>	Benzoato				5

Td: Tiempo de duplicación, T: Temperatura de crecimiento; En simbiosis con: *Desulfovibrio sp.**; con: *Methanospirillum hungatei***; 1)McInerney y Bryant, 1981; 2)Roy *et al.*, 1986; 3)Boone y Bryant, 1980; 4)Warikoo *et al.*, 1996, 5)Dolfing, 1985

1.1.4 Metanogénesis

Esta etapa es realizada por un grupo muy particular: las bacterias metanogénicas. Se denominan así porque producen metano a partir de sus sustratos: la mezcla de H₂/CO₂, el formato, el acetato, el metanol y las metilaminas. Algunas pueden utilizar el etanol, el ciclopentanol y el 2-propanol como donadores de electrones para reducir el CO₂. En los digestores anaerobios, los principales sustratos son la mezcla de H₂/CO₂, el formato y el acetato. Este último es el origen del 73% del metano producido. Para simplificar, se puede dividir a las bacterias metanogénicas en dos grupos tróficos (cuadro 1.4):

1. las metanogénicas hidrogenofílicas no acetoclastas, que utilizan la mezcla de H₂/CO₂ y en su mayoría, el formato, representadas por los géneros *Methanobrevibacter* y *Methanobacterium*:



2. las metanogénicas acetoclastas, que utilizan principalmente el acetato como fuente de energía y carbono:



Este grupo puede subdividirse en dos:

- i) las del género *Methanosarcina* que además del acetato, pueden utilizar metanol, las metilaminas y unas cuantas bacterias, hidrógeno
- ii) las del género *Methanosaeta*, antiguamente conocido como *Methanothrix*, que únicamente utilizan acetato.

Las bacterias metanogénicas, representan un grupo con varias morfologías, desde bastoncitos hasta cocci y sarcinas. Su pared no tiene mureína y, dependiendo de la especie, puede ser constituida de subunidades proteicas (*Methanococcae*), de pseudo-mureína (*Methanobacteriaceae*) o de un heteropolisacárido ácido (*Methanosarcinacea*). Los lípidos de la pared no son saponificables y están constituidos de éteres de glicerol con fitanol o bifitanol en la fracción polar y de escualeno en la fracción apolar.

El metabolismo de estas bacterias es muy particular y su estudio ha permitido el descubrimiento de nuevos cofactores que no se encuentran en ningún otro grupo, como el factor F₄₂₀, transportador de dos electrones de bajo potencial, que confiere a las bacterias metanogénicas una fluorescencia azul-verde de 420 nm de longitud de onda detectable en el microscopio de epifluorescencia. Sus características bioquímicas y genéticas permitieron el descubrimiento de un nuevo dominio, el de las Archaeobacteria que incluye bacterias extremo alofílicas y termofílicas. El lector interesado en este tema puede referirse a la excelente revisión de Rouvière y Wolfe (1988).

Las metanogénicas son bacterias anaerobias estrictas muy sensibles al oxígeno que requieren potenciales redox inferiores a -330 mV (tomando como referencia el electrodo Pt-Calomel pero, en realidad, con E_h = -92.4 mV, de acuerdo a Macarie y Guyot, 1995), para crecer en condiciones óptimas.

Cuadro 1.4 Clasificación de las bacterias metanogénicas

BACTERIAS	Sustrato	Td (d)	T (°C)	pH op	Ref.
Metanogénicas acetoclastas:	Acetato			6 - 7	
<i>Methanosarcina barkeri</i> (227)		1.44 - 1.5	35-37		1
<i>Methanosarcina barkeri</i> (TM-1)		0.48	50		1
<i>Methanosarcina barkeri</i> (MS)		1.39	35-37		2
<i>Methanosarcina mazei</i>		0.69 - 1.3	35-37		2
<i>Methanosarcina</i> AZ		9.03	33	6 - 8.5	3
<i>Methanosaeta soehngeni</i>		3		6.8-8.2	1, 4
<i>Methanosaeta concilli</i>					10
Metanogénicas hidrogenotróficas:	CO ₂ /H ₂			7	
<i>Methanobacterium thermoaceticum</i>		0.04-0.13	65		5, 6
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i> AZ		0.5	33		3
<i>Methanobrevibacter smithii</i>		0.17	37		9
<i>Methanospirillum hungatei</i>		0.7	41		7, 8
<i>Methanogenium bourgense</i>		0.75	37		8

Td: Tiempo de duplicación, T: Temperatura de crecimiento; 1)Kisaalita *et al.*, 1989; 2) Zinder y Mah, 1979; 3)Zehnder y Wuhrmann, 1977; 4)Huser *et al.*, 1982; 5)Zeikus y Wolfe, 1977; 6)Ferry y Wolfe, 1977; 7)Archer y Kirsop 1990; 8)Ollivier *et al.* 1985; 9)Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991; 10)Patel 1984.

1.2. TERMODINÁMICA Y PAPEL DEL HIDRÓGENO

La aparición del hidrógeno en el gas producido por los digestores señala siempre una falla del proceso (Harper y Pohland, 1985; Hickey y Switzenbaum, 1988). El hidrógeno regula la digestión anaerobia por la inhibición de reacciones claves y por la desviación de vías metabólicas. Su acumulación se puede deber a diversas causas: sobrecarga del reactor que llevará a una sobreproducción de ácidos y de hidrógeno o inhibición de unas de las reacciones por un compuesto que favorecerá la acumulación de hidrógeno o impedirá su consumo. El efecto del hidrógeno es notable a través de sus acciones en relación:

- (i) con el fenómeno de transferencia de hidrógeno entre especies y
- (ii) con la inhibición de la reacción acetoclasta por el hidrógeno.

1.2.1 Transferencia de hidrógeno entre especies

Este fenómeno que ha sido descrito anteriormente; ocurre al nivel de la acidogénesis y de la acetogénesis. Al acumularse el hidrógeno en los reactores, no solamente se modifican las vías metabólicas de la primera etapa y se acumulan los AGV, sino que también, al mismo tiempo, la degradación de los AGV en la segunda etapa se ve impedida. Sin embargo, cuando hay bacterias hidrogenotróficas, se observa un aumento en la producción de acetato. Entonces, la transferencia de hidrógeno entre especies permite el más eficiente uso de la energía de ATP a través de la producción de H_2 en lugar de otros productos de la fermentación.

Por ejemplo, cuando *E. coli* es cultivada solo con sacarosa, se producen por la vía de la fermentación mixta, una mezcla de acetato, etanol, succinato, formato y lactato. Cuando esta misma bacteria es co-cultivada con una metanogénica hidrogenofílica, gracias a la transferencia de hidrógeno entre especies, aumenta la producción de acetato, se produce metano y disminuyen el etanol, lactato y succinato (Jones *et al.*, 1986). En este caso se logra una digestión anaerobia en dos etapas sin la intervención de las OHPA.

Schink y Thauer (1988) establecieron que es necesaria una distancia máxima de $0.08 \mu m$ entre las bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno y las especies que lo oxidarán para aumentar al máximo el flux de H_2 y poder compartir entre los tres grupos de bacterias la energía disponible en el acoplamiento de las reacciones acidogénicas, acetogénicas y metanogénicas. Por eso la agregación de bacterias es de primordial importancia en la digestión anaerobia.

1.2.2 Inhibición de la reacción acetoclasta por el hidrógeno

Ciertas especies del género *Methanosarcina* pueden utilizar el hidrógeno. Pero cuando se tienen hidrógeno y acetato en el medio de cultivo, el hidrógeno deberá desaparecer primero antes de que se pueda degradar el acetato. De esta manera también el hidrógeno inhibe la degradación del acetato por las especies de *Methanosarcina* que son hidrogenofílicas (Baresi *et al.* 1978, Fergusson y Mah 1983).

Sin embargo, la metanogénesis a partir del acetato por los integrantes del género *Methanosaeta* (*Methanothrix*) no es inhibida por el hidrógeno. Esto podría explicar los contradictorios resultados encontrados en la literatura cuando los estudios son realizados con lodos de digestores, de distinta composición bacteriana (Harper y Pohland, 1985; van den Berg *et al.*, 1980)

Por otra parte, Wu *et al.*, (1993) han demostrado que se produce formato durante la metanogénesis hidrogenofílica ($\text{Formato} + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HCO_3^-$). Se ha demostrado también que el formato inhibe la metanogénesis a partir del acetato con bacterias del género *Methanosarcina* y en los lodos granulares de reactores UASB (Guyot 1986; Guyot y Ramírez 1989), pero es muy probable que no inhiba a las *Methanosaeta* porque estas tienen una formato-deshidrogenasa, lo que implica que la acción del formato es entonces muy similar a la del hidrógeno. Lo anterior lleva a formular la hipótesis, aún no verificada, de que la intensidad

de la inhibición por el hidrógeno o el formato en los digestores dependerá de la relación *MethanosarcinalMethanosaeta* (Guyot, comunicación personal, 1995).

A través de estos ejemplos se ve que las bacterias metanogénicas hidrogenofílicas tienen un papel fundamental en el proceso de regulación de la digestión anaerobia. Así, no es aleatorio que en los lodos de los digestores, el número de metanogénicas hidrogenofílicas siempre es más elevado que el de las acetoclastas (Guyot *et al.*, 1993). Esto es congruente con los resultados de Kaspar y Wuhmann (1978), quienes encontraron que la tasa de remoción de hidrógeno en lodos de digestores es menor al 1% de la tasa máxima posible, lo que les llevó a concluir que un ecosistema anaerobio metanogénico se estabiliza debido a que su gran capacidad de consumo de hidrógeno regula su concentración a niveles suficientemente bajos como para permitir la rápida reducción de los ácidos grasos.

Así, se ha visto que un incremento en las concentraciones de H₂ causará que se generen productos de la fermentación distintos del acetato (ácidos propiónico, butírico, láctico, fórmico y etanol, etc.) y se inhiba la degradación de estos compuestos, con su consecuente acumulación y disminución del pH. Un valor de pH menor de 7 inhibe de manera selectiva a las bacterias metanogénicas resultando en una creciente acumulación del H₂ y AGV y, por tanto, en una mayor acidificación del reactor.

1.3 MODELOS CINÉTICOS DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

Como ya se ha visto, existe una gran complejidad y diversidad de reacciones bioquímicas que ocurren a diferentes velocidades en la digestión anaerobia. El lograr hacer que todas ellas ocurran simultáneamente a una velocidad óptima y detectar los pasos limitantes en una situación dada, son los objetivos del estudio de la cinética y modelación de la digestión anaerobia. El objetivo de esta sección es establecer las bases para un modelo cinético de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia puede modelarse mediante el concepto de paso limitante según el cual, en una serie de reacciones, la más lenta es la que controla el proceso y se llama reacción limitante. En este caso, el paso limitante es aquél que ante una condición de esfuerzo cinético causa que el proceso falle, porque no cumple con las condiciones de descarga (en concentración y flujo) para las que está diseñado. Esto equivale a decir que una de las etapas no es capaz de degradar sus sustratos a la velocidad a que se producen. Si bien la digestión anaerobia puede interpretarse como una serie de reacciones, con sus desviaciones, reacciones paralelas y reacciones reversibles, no es posible tener un modelo único o determinar cuál es el paso limitante. En realidad eso dependerá de la composición del agua residual, de la configuración del reactor, de la temperatura, de la velocidad de carga y de que se satisfagan las necesidades fisiológicas de todas las especies involucradas.

Se puede decir entonces que la concentración de sustrato a la salida del reactor es función de, al menos cinco variables de estado: de la concentración inicial (S₀), del tiempo de residencia hidráulica (TRH=V/F), de la temperatura (T), de la concentración de nutrientes (N) y de las velocidades de consumo de los sustratos (r_s):

$$S = f(S_0, V/F, T, N, r_s)$$

Pero, antes de integrar el modelo de paso limitante, se hace necesario analizar cada paso por separado.

1.3.1. Hidrólisis de partículas suspendidas

Para que puedan ser asimilados por microorganismos, los sólidos suspendidos que están compuestos por carbohidratos, proteínas o lípidos, deben ser solubilizados. De ahí el interés de estudiar las velocidades de solubilización de distintos materiales.

Gujer y Zehnder (1983), estudiando la rapidez de hidrólisis de distintos residuos reportados, concluyeron que era válido interpretarlos a través de una cinética de primer orden teniendo siempre presente que son funciones globales resultantes de cinéticas individuales más complejas.

La ecuación que propusieron es:

$$r_p = -k_p \cdot p$$

en donde: r_p = rapidez específica de solubilización de los biopolímeros [$M.L^{-3}.T^{-1}$], p = materia orgánica hidrolizable presente en el biorreactor [$M.L^{-3}$] y k_p = constante específica de velocidad de hidrólisis [T^{-1}]

De ese estudio y del de Pavlostathis y Giraldo-Gómez (1991) se puede concluir que:

- 1) Generalmente las bacterias que hidrolizan el carbohidrato también lo fermentan mientras que las bacterias que hidrolizan las proteínas no son las mismas que fermentan sus aminoácidos. Lo anterior tiene implicaciones cinéticas pues la hidrólisis de proteínas es más lenta que la de carbohidratos, como lo sugiere el cuadro 1.5.

Cuadro 1.5 Valores de k_p de hidrólisis (Gujer y Zhender 1983; Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991)

SUSTANCIAS	k_p (d^{-1})	T($^{\circ}C$)
Carbohidratos		
celulosa	2.8 - 0.12	37
almidón	1.08 - 0.2	
Proteínas		
	0.8	35
caseína	0.35	
gelatina	0.60	
albúmina	0.57	
Hemicelulosas		
	0.54	
Lípidos		
	0.3	
Residuos sólidos		
mazorca de maíz (olote)	0.18	35
DQO soluble en agua	3	35
basura urbana	0.052 - 0.99	35 - 60
biomasa algal	0.22	20
lodos activados	0.168 - 0.6	25
lodos primarios	0.20	35
lodos primarios y secundarios	0.077	25
	0.15	35

- 2) En la fermentación de celulosa y almidón soluble, la hidrólisis es limitante, como se puede ver en el cuadro 1.6, al compararse con la fermentación de glucosa. Lo mismo puede esperarse de las proteínas y sus aminoácidos.

Cuadro 1.6 Constantes cinéticas de la fermentación continua de carbohidratos
(Noike *et al.*, 1985)

Sustrato	k_{max} gDQO/gSSVd ⁻¹	Ks mgL ⁻¹	T °C
Celulosa	1.33	8.0	35
Almidón	40.0	630	35
Glucosa	70.6	75.3	35

- 3) El proceso de degradación de los lípidos empieza con el rompimiento de la fracción grasa mediante las esterasas llamadas lipasas. Como resultado, quedan ácidos grasos de cadena larga (de difícil degradación) y glicerol.
- 4) En general, la literatura reporta valores de constantes específicas de degradación muy diversos. Incluso, las excelentes revisiones mencionadas parecen tener datos contradictorios. Sin embargo, es importante tener en cuenta que:
- a) La constante de velocidad de hidrólisis depende de la configuración del reactor, del proceso usado y de las características del agua residual.
 - b) La velocidad de degradación depende del tamaño de la partícula.
 - c) Debe tomarse en cuenta la fracción no degradable (FND) con objeto de no subestimar la constante específica de degradación. La medición de la FND permite estimar en forma correcta la velocidad real de degradación del complemento degradable del sustrato particulado.

1.3.2 Crecimiento de la biomasa, consumo y producción de compuestos solubles

Cuando se considera el crecimiento a partir de compuestos solubles se puede usar la ecuación de , que es la más sencilla y robusta desde el punto de vista fenomenológico. La ecuación 1.2 representa la velocidad específica de consumo de sustrato (k).

$$k = \frac{\mu}{Y} = \frac{\mu_{max}}{Y} * \frac{S}{(Ks + S)} = k_{max} * \frac{S}{(Ks + S)} \quad (1.2)$$

en donde: k = actividad específica [gDQO/gSSV⁻¹d⁻¹], Y = coeficiente específico de crecimiento [gSSV/gDQO⁻¹], μ = velocidad específica de crecimiento [d⁻¹], S = concentración de sustrato [gL⁻¹], Ks = constante de afinidad [gL⁻¹].

La ecuación 1.3 describe la constante específica de velocidad de crecimiento en función de "k" y del parámetro de no-crecimiento "b". Moletta *et al.*, (1986) y Guiot *et al.*, (1989) incorporan el concepto del parámetro de no crecimiento para explicar el desacoplamiento entre el metabolismo celular y el crecimiento y demuestran que la Y global cambia en función de la eficiencia del digestor debido a las distintas proporciones de energía disponible para cada una de las poblaciones.

$$\mu = Yk - b \quad (1.3)$$

en donde: b = parámetro de no crecimiento [d⁻¹]

Las ecuaciones 1.4 y 1.5 representan las velocidades de crecimiento y de consumo de sustrato directamente relacionado al crecimiento, respectivamente.

$$r_x = \mu * X = (Y * k - b) * X \quad (1.4)$$

$$r_s = \frac{r_x}{Y} = k * X \quad (1.5)$$

La formación de producto está asociado al crecimiento mediante el coeficiente de formación de producto (Y_p) (Ecuación 1.6).

$$r_p = \frac{r_x}{Y_p} \quad (1.6)$$

y combinando las ecuaciones 1.4 a 1.6 se tiene que tanto la velocidad de crecimiento como la de formación de producto están asociadas a "b" y la velocidad de consumo de sustrato:

$$r_x = Y r_s - b X = Y_p r_p \quad (1.7)$$

Varios investigadores han usado estas ecuaciones para caracterizar cepas y en los cuadros siguientes (1.7 a 1.10) se presentan algunos resultados y valores comparativos de las constantes cinéticas.

1.3.3. Fermentación de monosacáridos y aminoácidos: Efecto de la presión parcial de hidrógeno

De acuerdo a Pavlostathis y Giraldo-Gómez (1991), se encuentra que estas reacciones no dependen críticamente del valor de pH (4.5 a 7.3) ni de la temperatura (20 a 60°C). Para valores de pH de 7 y 30°C reportan $\mu_{\max} = 7.2$ y 43 d^{-1} para bacterias acidógenas en ausencia y presencia de bacterias hidrogenotróficas, respectivamente, $Y = 0.16 \text{ kg X/kg DQO}^{-1}$, $K_s = 22 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ y $b = 6.1$ a 0.02 d^{-1} (* dato de Mosey, 1983). En lodos granulares Noike *at al.*, (1985), Chang *at al.*, (1993), Wu *at al.*, (1993) reportan $k = 70.6, 5.76$ a $0.368 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente.

Los resultados antes citados son muy divergentes, por lo que siempre hay que tomar en cuenta si los experimentos se hicieron en presencia de una bacteria hidrogenotrofa o no, debido a que la presencia de H_2 acelera la fermentación de glucosa. Mosey (1983) propone un modelo cinético que muestra la influencia de la presión parcial del hidrógeno en la velocidad de reoxidación del NADH, H^+ y, en consecuencia, en la relación $\text{NADH, H}^+/\text{NAD}^+$ (ecuación 1.8) que, a su vez, regula las velocidades de fermentación de la glucosa y producción de los distintos AGV y etanol (cuadro 1.7). Así, la presencia de H_2 hace disminuir no solo la relación entre las velocidades de producción de acetato con respecto a los otros AGV ($r_{\text{Ac}}/r_{\text{AGV}}$) sino, además, r_G , la velocidad de consumo de glucosa (figura 1.4).

$$\text{NADH}/\text{NAD}^+ = p_{\text{H}_2} * 10^{(\text{pH}-3.82)} \quad (1.8)$$

Es probable que con altas velocidades de conversión, estas bacterias sean inhibidas de forma no-competitiva por producto, por lo que la ecuación 1.5 podría tomar la forma:

$$-r_G = [k_{max}/(1+HA_i/KI)*S/(K_s+S)]X_s = k/(1+HA_i/KI)X_s \quad (1.9)$$

en donde KI = constante de inhibición no-competitiva = 639 mgDQO/l (Costello *et al.*, 1991) y HA_i = concentración total de HAGV en mg DQO L⁻¹,

Cuadro 1.7 Distribución de la acidogénesis por p_{H2} (Mosey, 1983)

Velocidad de reacción	Ecuación	Y _P gSSV/gDQO ⁻¹
Consumo de:		
glucosa r _{Gh} =	r _G /(1+zh)	0.160
Formación de:		
acetato r _A =	2(δM _A /δM _G)*r _G /(1+zh) ³	0.355
butirato r _B =	(δM _B /δM _G)*r _G *zh/(1+zh) ³	0.418
lactato r _L =	2(δM _L /δM _G)*r _G *zh/(1+zh) ²	0.118
propionato r _P =	2(δM _P /δM _G)*r _G *zh/(1+zh) ²	0.204

en donde zh = NADH/NAD⁺ (ver ecuación 1.8) y δM_i es el producto del peso molecular por la demanda química de oxígeno de cada compuesto i [gDQO mol⁻¹]

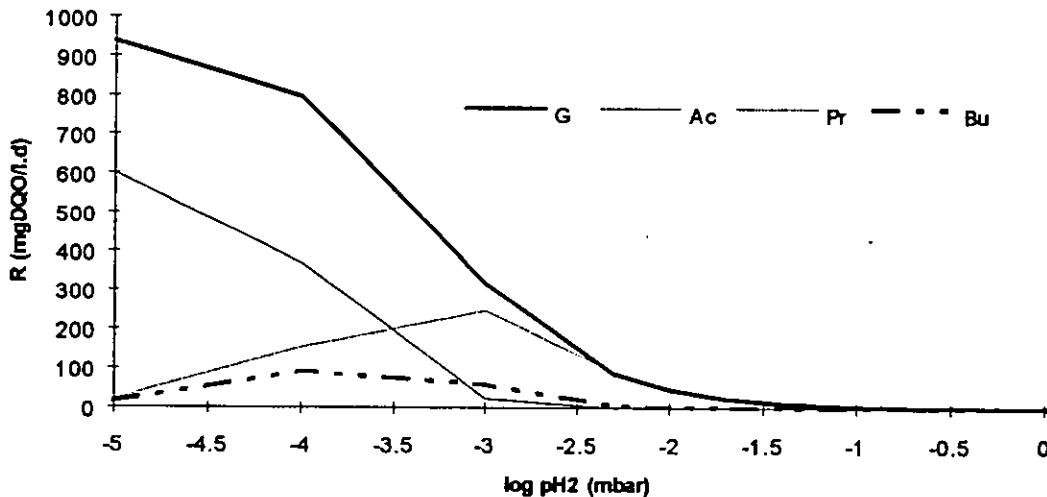


Figura 1.4 Influencia de la p_{H2} en las velocidades de fermentación de glucosa y de producción de los distintos AGV de acuerdo al cuadro 1.7. S= 533 mgDQO-glucosa L⁻¹, μ_{max} = 5 d⁻¹, Y = 0.16 mgDQO/gSSV⁻¹. Se ve como la p_{H2} hace disminuir no solo la relación r_A/r_{AGV} sino, además, la r_G

1.3.4. Acetogénesis

En el cuadro 1.8, al analizar los datos de Lawrence y McCarty (1969) se muestra el efecto de la temperatura, muy importante en la K_s y mucho menos apreciable en la μ_{max}. La velocidad de degradación del ácido propiónico es más lenta que la del ácido butírico como lo han visto también, entre otros, Rebac *at al.*, (1995). La dependencia que también tienen las reacciones de acetogénesis con la producción obligada de H₂ se puede expresar de acuerdo a

Mosey (1983), considerando además la inhibición por los AGV según se indica en las ecuaciones 1.10 y 1.11.

Cuadro 1.8 Acetogénesis en cultivos mixtos

Sustrato	T °C	μ_{\max} d ⁻¹	Y_A gSSV/gDQO ⁻¹	K_s mgL ⁻¹	b d ⁻¹	Ref
Acido propiónico	25	0.358	0.051	1145	0.04	1€6
Acido propiónico	35	0.313	0.042	60	0.01	1€6
Acido butírico	35	0.354	0.047	13	0.027	1€6
Mezcla de acidos 2:1:1	35	0.414	0.03	166	0.099	2€6
LG		q_s gDQO/gSSV ⁻¹ ·h ⁻¹				
Acido propiónico	35	0.145	--	4-6.2	--	3
Acido propiónico	?	0.0028	--	--	--	4
Acido butírico	37	0.054	0.37	--	--	5
Acido butírico	35	0.45-0.34	--	24-30	--	3

1)Lawrence y McCarty 1969; 2)Lin *at al.*, 1986; 3)Wu *at al.*, 1993; 4)Chang *at al.*, 1993; 5) Fang *at al.*, 1995; 6)Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991

$$-r_P = [\mu_{P\max} P / (K_P(1 + P/K_{IP}) + P)] (X_P/Y) * 1 / (1 + zh) \quad (1.10)$$

$$-r_B = [\mu_{B\max} B / (K_B(1 + B/K_{IB}) + B)] (X_B/Y) * 1 / (1 + zh) \quad (1.11)$$

en donde $K_{IP} = 335$ y $K_{IB} = 4780$ mgDQO L⁻¹ (Costello *at al.*, 1991).

Respecto a su dependencia del pH, se puede decir que las bacterias acetogénicas están muy ligadas al perfil de las metanogénicas y con propósitos de modelación se pueden usar los coeficientes de inhibición (ecuaciones 1.12 y 1.13) como factores de la actividad máxima en las ecuaciones 1.10 y 1.11.

1.3.5. Metanogénesis

Muchos de los experimentos cinéticos con bacterias metanogénicas hidrogenotróficas se han hecho con H₂ exógeno midiéndolo en el seno del líquido. Debido a la limitación de la transferencia de H₂ hacia adentro del agregado microbiano (grano, flóculo y película), los valores reportados de K_s son altos. Dentro del grano que se consume el H₂ a la velocidad que se produce por lo que las concentraciones son más bajas que las que pueden medirse fuera del grano como lo demuestran Giraldo-G. *at al.*, (1992) que encuentran valores de K_s seis órdenes de magnitud menores que los medidos en el seno del líquido para cultivos que no forman grano (Cuadro 1.9).

Cuadro 1.9 Metanogénesis

Sustrato	T °C	μ_{max} d ⁻¹	Ys gSSV/gDQO ⁻¹	Ks mgL ⁻¹	b d ⁻¹	Ref.
CM- Acético	25	0.250	0.050	930	0.011	1
CM- Acético	30	0.275	0.054	356	0.037	1
CM- Acético	35	0.357	0.041	165	0.015	1
CoC- CO ₂ /H ₂	37	4.02	0.045	0.018	0.088	4
CP- CO ₂ /H ₂	33	1.4	0.04	0.6	-	2
LG- CO ₂ /H ₂	35			48x10 ⁻⁶		3
		q_s gDQO/gSSV ⁻¹ ·h ⁻¹				
LG - acético	35	0.342	--	27.5	--	5
LG - acético	-	0.24	--	--	--	6
LG - acético	37	0.063	--	--	--	7
LG - CO ₂ /H ₂	-	0.627	--	--	--	6

1)Lawrence y McCarty 1969; 2)Gujer y Zehnder 1983; 3)Giraldo-G. *et al.*, 1992; 4)Pavlostathis y Giraldo Gómez 1991; 5)Wu *at al.*, 1993; 6)Chang *at al.*, 1993; 7)Fang *at al.*, 1995. CM: cultivo mixto; CP:cultivo puro CoC: cocultivo; LG: lodo granular

Como se dijo en la sección anterior, estas bacterias son las más sensibles al pH. Rozzi (1984) y Mtz.-Viturria *at al.* (1995) proponen las ecuaciones 1.12 y 1.13 para el factor de inhibición por pH que describe una caída brusca en la actividad máxima a partir de un punto óptimo que, tal como lo observan Wu *at al.* (1993), que es diferente para cada bacteria: de 7 a 7.5 para las hidrogenotróficas y 7.2 para las acetoclastas.

$$IpHm = -pH^2 + 14 pH - 48 \quad (1.12)$$

$$pHm' = \exp(-3.937(pH-pHm)^2) \quad (1.13)$$

en donde $pHm = 7.2$

No ha quedado suficientemente claro si existe un efecto inhibitorio del pH *per se* o como causa de la protonación del acetato a velocidades mayores de las que pueden consumirlo las bacterias. De cualquier forma, en la ecuación 1.15 está tomado en cuenta al considerar el ácido acético no ionizado.

De esta manera, para las acetoclastas ha sido propuesta la cinética de inhibición por sustrato. Es probable que exista además una inhibición no-competitiva por efecto de los otros AGV, teniéndose entonces una doble inhibición: por sustrato y no-competitiva por un agente tóxico. El manejo de esta doble inhibición puede resultar complicado por lo que se usa la cinética de inhibición por sustrato. Es posible que las acetoclastas no se inhiban por exceso de ácido acético sino por los otros AGV como se muestra en las siguientes ecuaciones.

$$-rA = [\mu_{maxA} IpHm A / (K_A + AH + AH^2/K_{IA})] X_{ma} / Y_{SA} \quad (1.14)$$

$$-rH_2 = [\mu_{maxH} IpHm H / (K_H + H)] X_{mh} / Y_{SH} \quad (1.15)$$

en donde: AH= ácido acético no disociado = $A_{tot} \cdot AH / A_{tot} = A_{tot} / (1 + 10^{(pH - pK_a)})$, H = concentración de H₂ mgDQOL⁻¹, K_{IA} = constante de inhibición por el ac. acético, K = constante de afinidad al H₂ (H) y al ac. acético (A) mgDQOL⁻¹, X_{mh} = BMH, X_{ma} = BMA, Y_{Si} = rendimiento de BM por ac. acético y por H₂.

El cuadro 1.10 muestra un resumen de las reacciones. Las variaciones que se encuentran dependen del tipo de medio en donde se hizo el estudio. Se puede apreciar que las bacterias acidogénicas son las de crecimiento y decaimiento más rápido pero su actividad específica es comparable a todas las demás en términos de DQO. La acetoclastia es la reacción más lenta.

Cuadro 1.10 Constantes cinéticas de las reacciones de la digestión anaerobia en lodos granulares a 35°C

Sustrato	μ_{max} d ⁻¹	Y gSSV/gDQO ⁻¹	K _s mgDQOL ⁻¹	k gDQO/gSSV ⁻¹ h ⁻¹	b d ⁻¹ (10 ⁻²)
Carbohidratos	7.2-43	0.16	22-630	1.33-70	610
AGV	0.13-1.2	0.025-0.04	12-500	6-17	1-2.7
Acetato	0.08-0.7	0.01-0.05	11-421	2.6-12	0.4-3.7
H ₂ -CO ₂	0.05-4	0.017-0.045	4.8x10 ⁻⁵ - 0.6	1.9-20	8.8

1.4 ESTABILIDAD DE LOS REACTORES ANAEROBIOS

El objetivo principal en el diseño de reactores anaerobios es mantener en su interior la mayor cantidad de biomasa para obtener tiempos cortos de residencia hidráulica (TRH). El objetivo principal de una buena operación es mantener una alta actividad metanogénica en esta biomasa (k de la ecuación 1.2). Para lograr una alta concentración de células con alta actividad metabólica, es necesario:

1. Un adecuado tiempo de retención de sólidos.
2. Un ambiente adecuado.

1.4.1 Importancia del tiempo de retención de sólidos

El tiempo de retención de sólidos (TRS) está definido por la ecuación 1.16.

$$TRS = \frac{\text{masa de células en el reactor}}{\text{velocidad de la masa de células saliendo del reactor}} = \frac{XV}{\sum X_i F_i} \quad (1.16)$$

en donde: X es la biomasa en g SSVL⁻¹, V es el volumen del reactor en m³, F es el caudal de la corriente de salida i (m³·d⁻¹).

El TRS es una variable de operación que puede manipularse hidráulicamente en función del TRH y del cociente de concentraciones de células dentro y a la salida de los reactores. El cuadro 1.11 muestra los balances para cada configuración de reactor anaerobio (Figura 1.5). Ahí se puede encontrar una expresión de TRS para cada tipo de reactor y condición de operación.

Cuadro 1.11 Relacion entre TRS y TRH

Tipo de reactor y balance de células en el sistema	TRS/TRH =
Flujo mezclado (FM) $\frac{dX}{dt} = FX - Vr_x = 0$	1
FM con recirculación $\frac{dX}{dt} = RFX_R - Vr_x = 0$	$\frac{X}{RX_R}$
Filtro anaerobio $\frac{dX}{dt} = FX - Vr_{xa} = 0$	$\frac{X_a}{X}$
Reactor UASB $\frac{dX}{dt} = PFX_u - V_u r_{xu} = 0$	$\frac{1}{3P}$

En donde F es flujo [$L^3 \cdot T^{-1}$], X es SSV [ML^{-3}], R y P son las fracciones de purga, r_x la velocidad de crecimiento [$ML^{-3} \cdot T^{-1}$]. Los subíndices r,a,u indican condiciones en la recirculación, en el soporte y en el lecho de lodos

Speece (1990) recuerda que el TRS mínimo está en función de la velocidad de degradación del sustrato (k). A medida que disminuye la actividad metanogénica, mayor es el tiempo que requieren los microorganismos para degradar la carga orgánica por lo que es necesario extender el TRS.

Un balance de sustrato en cualquier tipo de reactor resulta en que el TRS mínimo es igual al inverso de la velocidad de crecimiento (Ec. 1.17).

$$V(dS/dt) = F(S_0 - S) - V(kY - b)(X/Y) = 0 \quad (1.17)$$

Y el tiempo mínimo necesario para obtener una actividad global en el reactor igual a k es:

$$\{VX/[F(S_0 - S)Y]\} = 1/(k*Y - b) = 1/\mu = TRS_{\min} \quad (1.18)$$

$$TRS_{\min} = (Y*k - b)^{-1} \quad (1.19)$$

Se requieren TRS largos (aproximadamente 20 días) para dar tiempo a que la biomasa:

- se adapte a las siempre cambiantes condiciones fisicoquímicas del medio dando estabilidad al proceso y
- se degrade eficientemente la materia orgánica adsorbida a la superficie de los conglomerados.

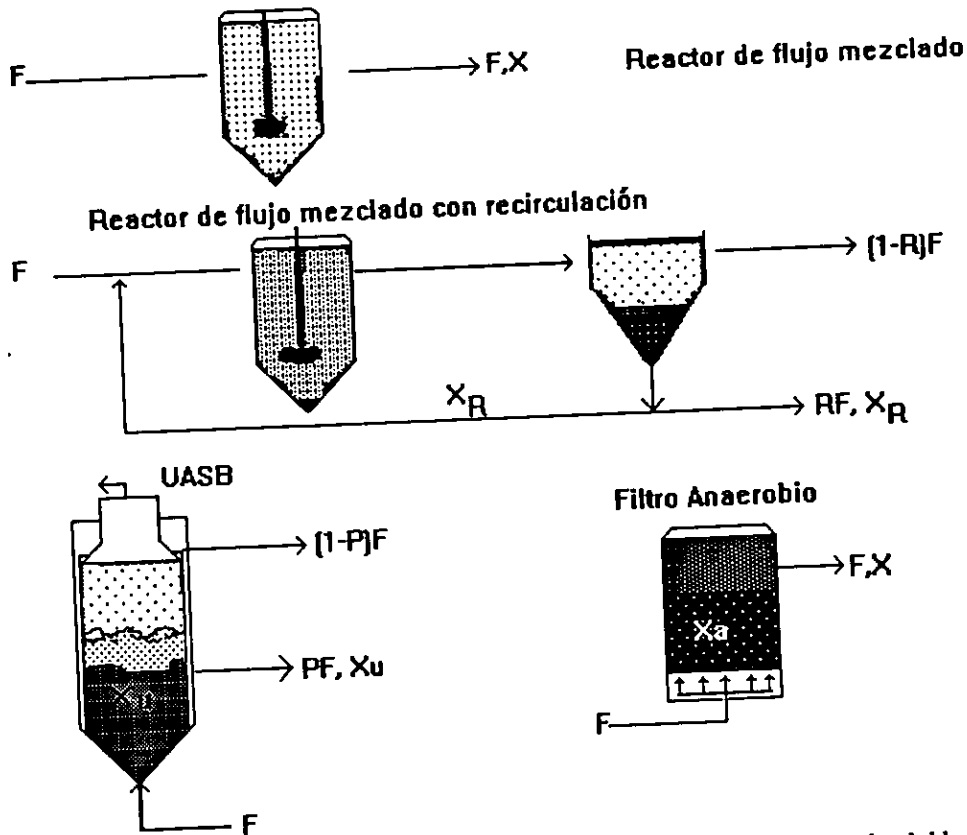


Figura 1.5 Reactores anaerobios. Las variables están definidas en el cuadro 1.11

1.4.2 Importancia de los factores ambientales

En general, se puede decir que la biomasa, pudiéndose adaptar a condiciones que no son las óptimas, es sensible a los cambios de temperatura, pH y factores específicos en el agua (tipo y concentración de sustratos, nutrientes, subproductos, sustancias inhibitorias).

a) **Temperatura:** Su efecto es diferente para cada reacción. Las temperaturas óptimas para metanogénesis hidrogenotrofa y a partir de formato son de 40-50°C y es 40°C para la acetoclasta. Su influencia en la velocidad de crecimiento y de decaimiento de los microorganismos sigue la ley de Arrhenius. Para una actividad mesofílica se propone la ecuación 1.20 (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991):

$$\mu = 0.75 \cdot \exp[0.15 \cdot (T-30)] - 0.14 \cdot \exp[0.3 \cdot (T-30)] \quad (1.20)$$

Rebac *et al.*, (1995) encuentran que la ecuación 1.20 es una expresión más adecuada para la actividad de las bacterias acetoclásticas, mientras que las acetogénicas se pueden describir mejor con una expresión exponencial.

$$(k)^{0.5} = br(T-T_m) \{1 - \exp[Cr(T-T_m)]\} \quad (1.21)$$

en donde br, cr y Tm son constantes encontradas con un método de regresión no lineal.

Es importante resaltar, sin embargo, que aún trabajando a temperaturas que no son las óptimas, las bacterias anaerobias se adaptan. Lo que resulta muy perjudicial para el proceso son los cambios de temperatura pues las velocidades de reacción se desacoplan.

b) **Valor de pH:** Las bacterias metanogénicas, claves en el proceso de digestión anaerobia, son sensibles al pH (Rozzi 1984). Las formas no ionizadas de los AGV, atraviesan la membrana celular de las bacterias metanogénicas alterando el equilibrio que debe prevalecer en el citoplasma (Switzenbaum *et al.*, 1990). En el reactor, el pH es el resultado de un delicado balance fisicoquímico en el que intervienen principalmente los ácidos orgánicos y el CO₂ (Cuadro 1.12). Mediante el equilibrio ilustrado en la figura 1.6, el bicarbonato, formado durante las reacciones de acidogénesis, puede neutralizar a los ácidos orgánicos producidos. El cuadro 1.12 indica que a un valor de pH de 7, las reacciones de ionización HCO₃⁻/CO₃⁼ (3) y NH₄⁺/NH₄OH (6) no juegan un papel importante en el amortiguamiento natural del sistema pues el 99.94% del C es HCO₃⁻ y el 99.5% del N es NH₄⁺. El balance se hace considerando el equilibrio de ionización de los AGV, HAGV/AGV (1); la primera ionización del ácido carbónico, H₂CO₃/HCO₃⁻(2); su equilibrio con la fase gaseosa de acuerdo a la ley de Henry (4) y la velocidad de transferencia del CO₂ de la fase gaseosa a la líquida (5). La concentración de bicarbonato (ecuación 1.22) puede estimarse a partir de la presión parcial de CO₂ en el gas, combinando las ecuaciones 2 a 5 del cuadro 1.12

$$[\text{HCO}_3^-] = (p_{\text{CO}_2}/\text{He} - r_{\text{CO}_2}/\text{Kla}) * \text{Ka} * 10^{\text{pH}} \quad [\text{eq L}^{-1}] \quad (1.22)$$

en donde He es la constante de Henry [atm L mol⁻¹] y Ka es la constante de equilibrio ácido base (M).

CUADRO 1.12 Balance ácido-base en un reactor anaerobio

HAGV <=====> AGV ⁻ + H ⁺	pK _a = 4.82	(1)
H ₂ CO ₃ <=====> HCO ₃ ⁻ + H ⁺	pK _a = 6.36	(2)
HCO ₃ ⁻ <=====> CO ₃ ⁼ + H ⁺	pK _a = 10.25	(3)
CO ₂ + H ₂ O -----> H ₂ CO ₃		
p _{CO2} = He[H ₂ CO ₃]*	He = 37.5 atm·L·mol ⁻¹	(4)
dCO ₂ /dt = r _{CO2} = kla ([H ₂ CO ₃]* - [H ₂ CO ₃]) = Q _{mCO2}		(5)
NH ₄ ⁺ + OH ⁻ <=====> NH ₄ OH	pK _a = 9.33	(6)
pH = pK _a + log [base/ácido]		(7)

c) **Diversas sustancias** como son los metales pesados, amonio, sulfuros, metales alcalino térreos en exceso o compuestos orgánicos recalcitrantes pueden inhibir las velocidades de crecimiento y degradación de la materia orgánica. Por tanto, requieren de un mayor TRS_{min} (Speece 1990).

d) **La falta de nutrientes** como N, P, Na, K, Mg, elementos traza (Mo, Co, Ni, Se, W) o Fe causan también una disminución en la velocidad de crecimiento que puede llegar a ocasionar los mismos problemas que una inhibición por sustancias tóxicas. Se recomienda

una relación promedio DQO:N:P de 600:7:1 que puede cambiar en función de la composición del agua residual. Speece (1994) propone varias fórmulas en función del TRS y de la actividad acetoclasta.

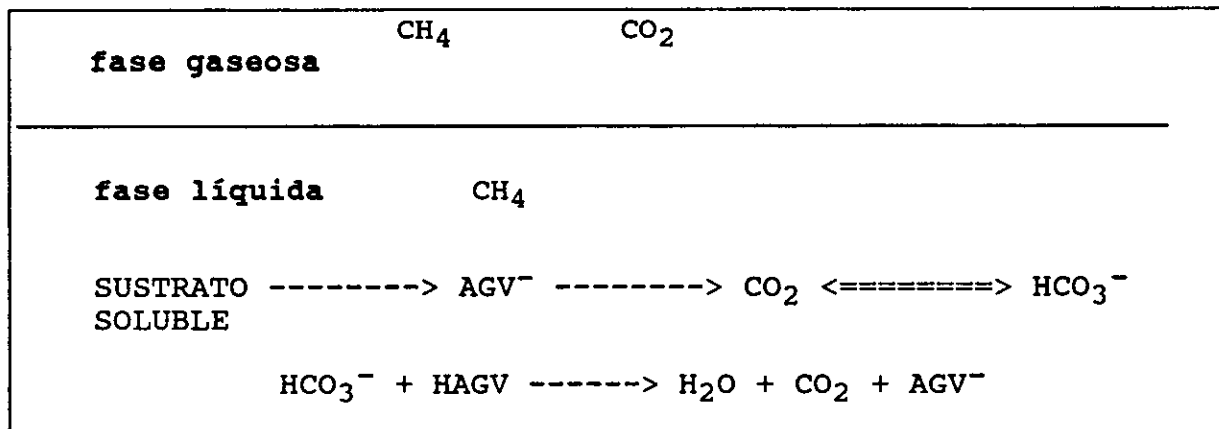


Figura 1.6. Modelo de la digestión anaerobia que muestra el equilibrio CO₂/HCO₃⁻/AGV en el reactor

1.4.3 Causas que rompen la estabilidad de los reactores anaerobios

a) Una **sobrecarga orgánica** causada por un aumento en la concentración de sustrato o en el caudal de entrada, puede ocasionar que la velocidad a la que se producen los ácidos orgánicos ($d[AGV]/dt|_P$) sea mayor que la velocidad de consumo de estos ácidos ($d[AGV]/dt|_C$) (ecuación 1.23). La acumulación de HAGV conduce a la inhibición de las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas, acumulación de H₂ e inhibición de las OHPA con lo que se cierra un círculo de inestabilidad que lleva a la acidificación del reactor.

$$\frac{d[AGV]}{dt} \Big|_P > \frac{d[AGV]}{dt} \Big|_C \quad (1.23)$$

b) **Entrada de agentes tóxicos.** Sus efectos inhibitorios en la disminución de la velocidad de crecimiento llevan a las consecuencias descritas en (a).

c) **Cambios excesivos de temperatura.** Sus efectos en la cinética de crecimiento y consumo de sustrato conducen a las consecuencias descritas en (a) por acumulación de AGV.

La secuencia de eventos que suceden en el reactor ante aumentos bruscos de carga orgánica, de sustancias tóxicas o de temperatura se muestra en el cuadro 1.13.

Para detectar inestabilidades en el sistema anaerobio, se debe llevar el seguimiento de algunos de los síntomas de desestabilización enlistados en el Cuadro 1.13 en el orden en que se presentan. Así, el detectar un aumento brusco en la concentración de H₂ disuelto o la p_{H2} es un aviso mas inmediato de que el sistema está sufriendo una perturbación que el detectar una acumulación de AGV o una disminución del pH, que es por ejemplo, un indice tardío de que existe una inestabilidad en el reactor. Mientras más arriba estén en la secuencia, más inmediatamente detectarán una alteración.

Cuadro 1.13 Secuencia de eventos en la desestabilización de un reactor anaerobio (sistematizada por Iza, 1989)

1	Aumento en las concentraciones de H₂	Al inhibirse las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas (MH)
2	Aumento en la producción de CO₂	Al acumularse por dejar de ser reducido por las MH
3	Acumulación de AGV	Como resultado de la acumulación de H ₂ que detiene las reacciones acetogénicas
4	Consumo de la alcalinidad del bicarbonato	Al neutralizar HAGV formados debido a un aumento de los AGV totales
5	Formación de propionato y síntesis de AGV de cadena larga	El sistema reacciona así para eliminar el H ₂ y restituir el equilibrio
6	Agotamiento de la alcalinidad de bicarbonato	Cuando ya la concentración de HAGV excede a la de bicarbonato
7	Aumento de la pCO₂ en el biogás	Como resultado de la neutralización de los AGV y del cese de la hidrogenotrofia, el CO ₂ se acumula en el líquido y se desplaza al gas, además de que la producción de metano disminuye.
8	Disminución del pH	La acumulación de los HAGV cambia el equilibrio en la ecuación de Henderson-Hasselbalch ahora ya sin bicarbonato que amortigüe el medio
9	Inhibición de las bacterias metanogénicas	Por la acumulación de los HAGV
10	Detiene la metanogénesis	
11	Disminuye la alcalinidad y el pH	La acumulación de HAGV disminuye los cocientes AGV/HAGV y HCO ₃ ⁻ /CO ₂ lo que hace que disminuya el pH
12	Acidificación del reactor	Acumulación de HAGV y bajo pH

1.4.4 Puesta en marcha de una estrategia de control

Hasta donde se ha visto, en la digestión anaerobia hay un equilibrio dinámico entre las fases: sólida (microorganismos y sólidos suspendidos), líquida (agua y sustancias disueltas) y gaseosa.

A fin de operar un reactor se deben tener caracterizadas las posibles perturbaciones al sistema (picos en los flujos, cambios de concentración, fluctuaciones de temperatura, entrada de compuestos tóxicos, inaccesibilidad de nutrientes) y sus efectos (caída en la producción de metano o incremento en la concentración de la DQO de salida). Por tanto, es importante:

- supervisar el comportamiento del sistema
- tener un modelo que interrelacione adecuadamente la información disponible y los componentes entre una fase y otra
- generar la estrategia de control a partir o con ayuda del modelo

1.4.5 Supervisión e instrumentación

Hasta donde se ha visto, en la digestión anaerobia hay un equilibrio dinámico entre las fases sólida (microorganismos y sólidos suspendidos), líquida (agua y sustancias disueltas) y gases. Por lo tanto es importante, además de entender estas interacciones, medir las variables que permitan conocer permanentemente el estado del proceso.

Se pueden distinguir dos clases de parámetros en la digestión anaerobia:

- 1) *Variables directas*. Indican si se cumplen las condiciones de diseño del proceso. Son medibles y controlables directamente. Se muestran en el cuadro 1.14.
- 2) *Parámetros indirectos*. Permiten tomar datos de una de las tres fases para conocer indirectamente el estado global del proceso de tratamiento y permiten controlar al ecosistema microbiano y son conocidos mediante mediciones indirectas. Se muestran en el cuadro 1.15

1.4.5.1. Variables directas (Cuadro 1.14)

- a) **Temperatura:** En ocasiones es importante el control de temperatura del influente.
- b) **Presión:** En los colectores y almacenes de biogás. La presencia de H₂S y el carácter explosivo de la mezcla, aire/metano, lo exige.
- c) **Caudal:** Desde el punto de vista de la fisiología microbiana, define la velocidad de carga orgánica y de lodos. Desde un punto de vista físico define la carga hidráulica (velocidad superficial del líquido) que condiciona la retención de la biomasa dentro del sistema. Por tanto, define la geometría y tamaño del reactor. Es importante entonces, controlar la máxima carga hidráulica.
- d) **Homogeneidad del agua residual;** Aunque éste no sea un parámetro, si es un mecanismo para propiciar una operación regular y estable al suprimir picos en el caudal del influente, en la temperatura, en la alcalinidad, en el pH, en la concentración de compuestos tóxicos.

Cuadro 1.14 Variables directamente controlables

Características	Formas de control
del fluido	
Temperatura	-intercambiadores de calor, aislamiento
SST y DQO	-diluciones, separación, rechazo del influente
Caudales (alimentación y recirculación)	-en tanque homogenizador
Homogeneidad fisicoquímica	-en tanque homogenizador
pH del influente	-en línea o en el tanque homogenizador
de los microorganismos	
cantidad de lodos (SSV)	-purgas e inoculación
TRS	-por purgas
carga a los lodos	-manejo del caudal

En general, la velocidad de carga orgánica en la alimentación debe ser controlada para:

- evitar que se arrastre la biomasa por un aumento en la producción de gas que repercute en un incremento de la velocidad ascensional del fluido (agua-gas)
- evitar que se agote la alcalinidad del medio por aumento de la acidificación en el reactor
- mantener la máxima actividad metanogénica posible.

1.4.5.2 Parámetros indirectos (Cuadro 1.15)

Cuadro 1.15 Parámetros indirectos en la digestión anaerobia

LECTURA	INFORMACIÓN SOBRE:	RESPUESTA
Características del gas		
Q_{biogas} Q_{CH_4}/Bv	actividad microbiana y carga orgánica	TR
Q_{CO_2} o p_{CO_2} CO	exceso de HAGV acumulación de acetato alteraciones en el sistema	TR TR TR
H ₂ H ₂ S	cantidad de SO ₄ en el sistema	TR
Características del fluido		
pH	la formación y equilibrio ácido/base	TR
Eh	el estado de reducción del sistema y por tanto de presencia de H ₂	1 hora
$A_{\text{AGV}} = AT4.3 - AB_{5.75}$	equilibrio ácido/base	automático
$\alpha = AB/AT > 0.6$	equilibrio ácido/base	automático
$A_{\text{AGV}}/AT < 0.4$	equilibrio ácido/base	automático
$PA = AB - HAGV > 0$	equilibrio ácido/base	automático
AGV	equilibrio ácido/base	automático
Materia orgánica (DQO, DBO ₅ , COT)	eficiencia del sistema	
Características de los microorganismos		
Índice volumétrico de lodos	sedimentabilidad	2 horas
Granulometría, colonización	área de contacto	2 horas
Actividad metanogénica (Ac)	velocidad global de degradación	12 horas
Concentración (XI) y cantidad (VI)	velocidad global de degradación	2 horas

TR = tiempo real

a) Fase gaseosa

El análisis en línea de los gases de salida está bien establecido (Switzenbaum *et al* 1990, Mathiot *et al.*, 1991, Moletta *et al.*, 1994). Tiene la desventaja de que en México puede ser alto el costo de los analizadores de gases. Son cuatro los gases que pueden ser supervisados para obtener más información sobre el proceso, el H₂, CO, CH₄ y CO₂.

- La dinámica de producción de H₂ y CO proporciona información en línea sobre la naturaleza del inhibidor (Hickey y Switzenbaum 1988) o de sobre-cargas instantáneas (Holst *et al.*, 1995). Como se vió en la sección 1.1, el H₂ se produce en la acidogénesis y en la acetogénesis y se consume en la metanogénesis. Su acumulación desvía el flujo de electrones hacia la formación de los compuestos más reducidos -en lugar de acetato- que no serán degradados por la inhibición de las bacterias OHPA. Por otro lado, las hidrogenotróficas requieren una concentración mínima de H₂ para poderlo consumir. Estas dos situaciones hacen de la concentración de H₂ un parámetro crítico en la termodinámica del proceso. En teoría, es un parámetro que puede medir alteraciones en el proceso sobre las poblaciones más sensibles. Sin embargo, debido a que cada sistema tiene sus propias

características, -en cuanto a la composición del medio que a su vez determina la composición de las poblaciones microbianas, velocidad de carga orgánica, etc-, cambia la forma y velocidad con que el hidrógeno se produce, se consume y se transfiere de la fase líquida a la gaseosa (Ozturk *et al.*, 1989, Giraldo-G. *et al.*, 1992, Guiot *et al.*, 1995). Por esta razón, no es posible tener al H_2 como indicador único ni una concentración patrón para indicar la inestabilidad en los procesos. Por ejemplo, con la presencia de $SO_4^{=}$ se desarrollarán las BSR que son consumidoras de H_2 . Existen bacterias metanógenas acetoclastas que producen H_2 y algunas bacterias homoacetogénicas que producen acetato a partir de CO_2 e H_2 . Por otro lado, la alcalinidad del medio tiene un efecto positivo sobre la acumulación de intermediarios incluyendo al H_2 . Así, no se sabe cual parámetro sea el más representativo, si su concentración en la fase líquida o la pH_2 (Guiot *et al.*, 1995). Para medir la primera, Pauss *et al.*, (1990), han usado una celdas electroquímicas y para la segunda se ha usado cromatografía de gases reductores y los medidores en tiempo real (GMI Exhaled Hydrogen Monitor) en reactores de lecho fluidificado (Moletta *et al.*, 1994).

- De acuerdo a Switzembaum *et al.*, (1990), el CO está ligado a la descarboxilación de acetato y su presencia responde a la inhibición causada por metales pesados o compuestos tóxicos orgánicos. Se puede detectar por espectroscopía infrarroja junto con el metano.
- La producción de CH_4 y CO_2 permite estimar la acumulación de AGV a partir del equilibrio $HCO_3^-/H_2CO_3/CO_2$. Para eso, es necesario incorporar estos datos a un balance total de C (en gas y agua, orgánico e inorgánico) para que su información en línea sea útil en un seguimiento cercano (Steyer *et al.*, 1995). La relación Q_{CH_4}/Bv indica la conversión de la materia orgánica en metano (valor teórico = $0.34 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO d}$) y su variación indica distintos niveles de eficiencia.

b) Fase líquida (características del fluido)

i) **Materia orgánica.** Debido a la heterogénea composición de las aguas residuales, se usan métodos genéricos para determinar el contenido de materia orgánica:

Demanda química de oxígeno (DQO). Es la variable más utilizada en la operación del proceso por su sencillez y relativa rapidez para medirse, sin decir por esto que se puede medir en tiempo real. La DQO, al oxidar la materia orgánica de la muestra, mide el grado de reducción (cantidad de electrones que se transfieren al O_2 al oxidar una mol de C de un compuesto) de una mezcla indeterminada de compuestos. Un grado de reducción es igual a 8 g DQO o 0.25 mol O_2 . Separando por filtración las distintas fracciones del agua residual es posible obtener valores de DQO: *total*, *soluble* y *coloidal* y *suspendida*. El parámetro clave es la DQO total pues sirve para definir parámetros de gran utilidad como los ya mencionados de: carga orgánica, carga del lodo y también las relaciones metano/DQO, acidificación (DQO/Alc, DQO/AGV) y carga orgánica/producción de gas. Fell y Wheatley (1995) usan sondas de SST y de SDT para estimar en tiempo real la DQO y periódicamente calibran su ecuación contra mediciones de la DQO por la técnica estándar.

Carbono orgánico total (COT). Medido por métodos instrumentales abre una vía para el control automático del proceso; sin embargo, debido a la dificultad en la preparación de las muestras (necesidad de separar sólidos, desorción del carbono inorgánico, con arrastre de materia orgánica volátil) no es de uso generalizado.

- ii) **Valor de pH.** Es un factor muy importante que se debe tener bajo control, pero que no sirve en sí mismo como una variable de control pues como se vió en la secuencia de eventos de Iza (1989) es un reflejo posterior de una gran cantidad de eventos. De acuerdo a Escoffier *et al.*, (1991), la rapidez de la respuesta del pH depende de la alcalinidad del medio y ellos lo usan como variable de alarma y control del proceso. Los electrodos deben ser limpiados en forma periódica pues es fácil que se incrusten y las mediciones pierdan validez.
- iii) **Potencial redox.** No se usa para control de los digestores ya que los reactores de tratamiento de aguas residuales son sistemas de múltiples reacciones y, por tanto, múltiples sistemas red-ox. Por lo tanto, el instrumento no mide una sola reacción y tarda en estabilizarse. Sin embargo, es importante medirlo ocasionalmente para asegurarse que los lodos tengan un potencial de -300 mV en el electrodo Pt-calomel.
- iv) **AGV y alcalinidad.** Según se vió antes, la principal consecuencia de una sobrecarga orgánica es la acumulación de AGV, principalmente propiónico y butírico. Para medir la acumulación de AGV se puede usar el concepto del potencial amortiguador (PA) definido por Colin (1985) como la diferencia entre la alcalinidad del bicarbonato y los AGV no disociados o la diferencia entre la alcalinidad total y los AGV totales como se muestra en las ecuación 1.24.

$$PA = [\text{HCO}_3^-] - [\text{HAGV}] = \{[\text{HCO}_3^-] + [\text{AGV}^-] - ([\text{HAGV}] + [\text{AGV}^-])\} \quad (1.24)$$

= alcalinidad total - acidez total

La medición del PA permite una mayor precisión que el método más universalmente usado (Jenkins *et al.*, 1983) la cual indica que a relaciones, AGV/Alcalinidad total ($\alpha = \text{AGV}/\text{AT}$), mayores a 0.35 hay una acidificación inminente.

Los métodos para medir las relaciones de alcalinidad en forma automática fueron desarrollados por Colin (1985) y Powell y Archer (1989) -valoración por retrotitulación de la misma muestra empleada para medir la alcalinidad y AGV- y la medición del CO₂ desprendido después de acidificar el medio con un exceso de ácido (Rozzi *et al.*, 1985a; 1994; Hawkes *et al.*, 1993). Estos métodos pueden ser usados para mediciones en tiempo real, pues son automáticos y requieren 15 minutos por muestra. Otro método muy exacto y relativamente rápido es por cromatografía de gases. Distingue a todos los AGV pero necesita manipulación de la muestra por lo que es difícil de automatizarse. Es muy útil para establecer relaciones entre ácidos. Por ejemplo propiónico/acético >1.4, o ácido i-valérico >15 mgL⁻¹ indican respuesta defensiva del sistema ante acumulación de AGV.

Estos métodos se pueden combinar para aprovechar la ventaja de la respuesta inmediata que da el monitoreo de los gases. Powell y Archer (1989) proponen el monitoreo continuo de los gases y, únicamente, cuando se detecte inestabilidad, medir y actuar sobre la alcalinidad de los bicarbonatos.

c) Fase sólida (características de los lodos)

Las respuestas de esta fase pueden ser muy lentas por lo que no se pueden usar en control de procesos; sin embargo, es importante llevar un registro de las variaciones de largo plazo para conocer la capacidad global del reactor.

i. Características físicas

Es vital a la operación del reactor UASB mantener bajo el índice volumétrico de los lodos (IVL) y altas: la velocidad de sedimentación, la de concentración en SST y SSV, la cantidad de biomasa y la actividad metanogénica. Todos están fuertemente interrelacionados aunque se desconoce su mecanismo de relación. Estos valores combinados indican las cargas máximas hidráulica ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$), volumétrica (Bv: $kgDQO \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$) y másica (Bx: $(kgDQO \cdot kgSSV^{-1} \cdot d^{-1})$) que se pueden aplicar al sistema. Estos parámetros no son medibles en tiempo real, aunque se puede obtener una aproximación de los SST y SSV a través de: la medición de sólidos totales por sondas de conductimetría y de sólidos suspendidos totales, por sondas de absorción de rayos gama y de ultrasonido o por difracción de luz infrarroja (Vanrolleghem 1995). Pero no es fácil llegar a la exactitud requerida por los modelos de control pues las aguas residuales tienden a bloquear las sondas, por lo que se debe tener cuidado en calibrar periódicamente contra las medidas gravimétricas de los SSV.

ii. Características microbiológicas

- **Actividad enzimática:** Cuando es escogida adecuadamente indica una actividad particular ante eventos específicos. Por ejemplo, la actividad de las deshidrogenasas se podría correlacionar con la actividad metanogénica, las de las fosfatasa y proteasas están relacionadas con eventos tóxicos y de sobrecarga antes de observarse la acumulación de metabolitos.
- **Coenzima F₄₂₀:** Llamada así por presentar fluorescencia en esa longitud de onda, es uno de los transportadores electrónicos exclusivos de las bacterias metanogénicas. No está relacionada claramente con la actividad metanogénica aunque se usa para determinar la presencia de bacterias metanogénicas.
- **Inmunología de metanógenos:** Pruebas como ELISA (prueba enzimática inmunoabsorbente), IIF (inmunofluorescencia indirecta), SIA (prueba inmunoenzimática en portaobjetos), anticuerpos monoclonales y PCR, para detectar y cuantificar metanógenos, tienen un futuro promisorio para dar a conocer la composición de las poblaciones en tiempo real en el mediano plazo, sin embargo, su costo puede ser alto.
- **Microcalorimetría:** Mide el calor desprendido durante la actividad metabólica de los microorganismos. Esta magnitud está relacionada con la cantidad y el estado metabólico de los microorganismos y puede por lo tanto ser un indicador de eventos tóxicos o de sobrecarga en el reactor. Ante la dificultad de usar al propio reactor como un calorímetro se ha sugerido usar un pequeño reactor-microcalorímetro paralelo al reactor para detectar esos eventos negativos.
- **Actividad metanogénica:** Las diferentes variantes usadas para medir la actividad de las diversas poblaciones que conforman los lodos esta bien establecida (Shelton y Tiedje, 1984; Dolfing y Bloemen, 1985; Soto *et al.*, 1993; Ramírez *et al.*, 1994). Aunque esta actividad no puede ser medida en línea, es fácil de realizarse y sus resultados se pueden interpretar y relacionar con el estado metabólico del digestor.

Como conclusión, se puede decir que los únicos parámetros sensibles de la digestión anaerobia que se pueden medir en tiempo real son los gases (H_2 , CH_4 y CO_2) y el pH. En un futuro se tendrá a nivel comercial la medición automática del bicarbonato y la DQO en línea

mediante correlaciones con los SST y los SDT. En realidad, la medición en línea es lo más económico pues se reducen al mínimo los gastos en reactivos y mano de obra, aunque se requiere de una inversión importante para la instalación y manejo del equipo. La supervisión e instrumentación deben ser adecuadas a la planta de tratamiento y a las exigencias de los parámetros de descarga, considerando que en algunos sitios se justifica económicamente contar con un buen sistema de supervisión, en virtud de las multas por descargas contaminadas. En México, los parámetros imprescindibles son:

1) La DQO, los SS y el pH exigidos para fijar la calidad de la descarga y que pueden ser usados como control.

2) La alcalinidad (bicarbonatos y acidez) como control de proceso.

3) Las características físicas y bioquímicas de los lodos (la actividad metanogénica, IVL, granulometría) como control del reactor a largo plazo (conocer si hay una tendencia al azolvamiento o a la pérdida de lodos, con la consecuente baja de actividad).

4) En un futuro, cuando las condiciones económicas justifiquen el aprovechamiento del biogás, el análisis de los gases será imperativo y la estimación de la DQO, los SSV y la alcalinidad podrán ser automatizadas y estimadas recursivamente con estimadores programados.

1.5. DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS

1.5.1 Aplicaciones

La digestión anaerobia en dos etapas (DADE) se estudia desde hace 20 años (Ghosh y Pohland, 1974; Ghosh, 1981) con la idea de separar, con base en consideraciones cinéticas, la acidogénesis en un reactor y la acetogénesis y metanogénesis en el segundo. El objetivo de la primera etapa es producir establemente una mezcla de AGV fácilmente metanizable en el reactor metanogénico independientemente de las variaciones de flujo y concentración y evitar que el H₂ producido en la acidogénesis llegue al reactor metanogénico. Así, la idea es no permitir que se acumulen ni el H₂, ni los ácidos propiónico y butírico en el reactor metanogénico y de esta manera, optimizar el proceso.

De acuerdo al Cuadro 1.16, la DADE se ha usado cuando el sustrato:

- a) Es fácilmente acidificable. Para evitar la sobrecarga de AGV a las bacterias metanogénicas y ganar en estabilidad ante variaciones en cargas orgánicas, temperatura y pH. Ejemplos de estos procesos DADE son las plantas de tratamiento para las refresqueras (Ghosh *et al*, 1985) y para los efluentes glucosados (Bull *et al*, 1984).
- b) Es de difícil hidrólisis. Entonces esta reacción se optimiza en un primer reactor con generación de AGV, generalmente a un pH menor a 6.5. Ejemplos de estos procesos DADE son los tratamientos anaerobios de los residuos celulósicos agrícolas (Gijzen *et al*, 1988), de las papeleras (Viñas *et al*, 1993) y de los lodos activados (Ghosh, 1991; Elefsiniotis y Oldham, 1994).

En el cuadro 1.16 se comparan los tratamientos en una y dos etapas hechos por un solo autor en los renglones superior e inferior respectivamente. Se distinguen los TRH, Bv, pH y tipo de reactor para cada etapa y globales según el caso. Muestra como el tratamiento de

efluentes de alto contenido de sólidos o de glucosa tiene mejores rendimientos que los de una etapa. Estos ejemplos con aguas residuales demuestran que para estos dos casos, las cargas aplicadas pueden ser de 50 a 100% más altas con eficiencias del 10 al 30% superiores con DADE que reactores con etapa única. Pueden observarse también altas Bv aplicadas en la etapa acidogénica, en donde, no siendo el objetivo la reducción de DQO, se logra gracias a la formación de CO₂ e H₂.

Cuadro 1.16 DADE para aguas residuales industriales y municipales

Agua residual de: Referencia	Bv TRH	pH tipo	Bv TRH	pH tipo	Bv/Eff Globales	T °C
Pulpeo de celulosas (Viñas <i>et al.</i> , 1993)	47 5 h	3 - 5 FA	9 16 h	7 UASB	11 91%	30
			7 14 h	8 UASB	65%	30
Lodos activados (Ghosh 1991)	18.9 3.1 d	5.6 RAFA	6.2 9.1 d	7.7 RCTA	4.7 56%	35
			6 24-40 d	7.4 RCTA	50%	35
Refresquera (Ghosh <i>et al.</i> , 1985)	16 2.2 d	4.7 RCTA	0.4 5.2 d	7.5 UASB	6.1 96%	35
			0.8 15 d	6.8 UASB	84%	35
Leche en polvo (Jeyaseelan y Matsuo 1995)	1.6 2.88	7 RCTA	0.358 15 h	7 FA	0.26 70%	20
			0.2 24 h	7 FA	20%	20
Celulósicos (Gijzen <i>et al.</i> , 1988)	21.2 12 h	6.1 RCTA		7.4 UASB	21.2 >90%	37
Glucosa (Bull <i>et al.</i> , 1984)	170 1.7 h	3.5 RCTA	15 22 h	7 LF	12 89%	35

Bv en gL⁻¹d⁻¹, TRH en horas (h) o días (d). Reactores: FA:filtro anaerobio, RAFA:anaerobio de flujo ascendente, RCTA:continuo de tanque agitado, LF:lecho fluidificado, UASB:lecho de lodos anaerobios de flujo ascendente

Si los reactores de acidificación tienen TRS menores a 6 horas, únicamente acidificarán pero, si el TRS se extiende permitiendo el desarrollo de metanogénicas se observará producción de metano, proveniente principalmente de la reducción de CO₂. La transferencia de electrones por esa vía orienta hacia la producción de ácido acético, directamente o a través del ácido láctico (Kisaalita *et al.*, 1989). Este sería el caso de los reactores de biomasa retenida o de los que recirculan parte del efluente metanogénico al acidogénico (Gijzen *et al.*, 1988). Al mismo tiempo, una alta concentración de biomasa permite reducir la carga orgánica específica (Bx). Bull *et al.*, (1984) y Ghosh (1981) observan que a menor Bx la producción de ácido acético aumenta probablemente por la presencia de bacterias hidrogenotróficas.

Los reactores de metanización son, por lo general, del tipo UASB en donde también se lleva a cabo la metanización del carbohidrato residual. Debido a que ya no se tiene más H₂ en el reactor metanogénico, la capacidad de degradar propiónico y acético es mayor.

En los últimos años se empezó el uso de reactores en serie para la degradación de compuestos recalcitrantes. Este concepto se aplica a dos casos:

- Cuando se requiere una primera etapa para hidrolizar o romper moléculas que están en altas concentraciones para producir sustratos degradables por las bacterias acetogénicas-metanogénicas.
- Cuando se usa la primera etapa para metanizar sustancias de fácil degradación dejando para etapas posteriores a las sustancias más recalcitrantes. En realidad, no hay separación de etapas sino reactores anaerobios en serie degradando distintas sustancias en sucesión.

1.5.2 Microbiología

Se encontró que en una sola etapa las bacterias hidrogenotróficas se encuentran en menor cantidad que las acidogénicas y las OHPA (Zhang y Noike, 1991). En el reactor acidogénico del sistema de dos etapas, se encuentran en las mismas proporciones, aunque en mayor número (cuadro 1.17) lo que tiene consecuencias porque el piruvato siempre se transforma en lactato y butirato en rutas paralelas y si hay hidrogenotróficas, el producto es acetato y nada de propionato.

Cuadro 1.17 Distribución de las poblaciones bacterianas de una y dos etapas a $Bv=10 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$, $TRH=TRS=5 \text{ d}$, (Zhang y Noike, 1991)

Población (NMP mL ⁻¹)	Una etapa	Dos etapas	
		acidogénico	metanogénico
Acidogénicas	2.3×10^8	10^9	2.5×10^7
OHPA	5.6×10^8	2.3×10^9	5×10^8
Homoacetogénicas	5×10^7	7.9×10^6	8×10^7
Hidrogenotróficas	8×10^7	10^8	10^8
Acetoclastas	10^6	2×10^5	10^7
Totales	4×10^9	7×10^9	6×10^9
NMP mg SSV ⁻¹	9×10^9	30×10^9	12×10^9
X mgSSV L ⁻¹	583	1202	517

1.6 DIGESTION ANAEROBIA DE LA LACTOSA

1.6.1 Estructura y bioquímica

Como se describe en el capítulo de materiales y métodos, en esta tesis se usó la lactosa como molécula modelo de un sustrato orgánico soluble. Con esta fuente de carbono homogénea fue posible establecer las relaciones estequiométricas para las reacciones de las bacterias y efectuar balances de materia.

La lactosa es un carbohidrato que se encuentra en un 5 a 6% en la leche de todos los mamíferos. Junto con la sacarosa, es el azúcar que más se encuentra en la dieta de los humanos. En los efluentes de la industria láctea es el carbohidrato más abundante y estos son susceptibles de tratarse por vía anaerobia (Carozzi 1993, Monroy *et al.*, 1995, Monroy *et al.*, 1996a).

La lactosa está formada (Figura 1.7) por dos aldohexosas, β -D-galactosa y glucosa unidas de tal forma que, al dejar libre, al grupo aldehído del carbono anomérico de la glucosa, hacen de la lactosa un azúcar reductor. En la figura 1.7 se marcan los carbonos anoméricos de la galactosa y de la glucosa. Se puede observar cómo el de la primera, queda bloqueado mientras que, el de la glucosa puede oxidarse (Lehninger 1970). Por lo tanto al hidrolizarse la lactosa se aumenta al doble la cantidad de azúcares reductores en el medio de reacción y esto permite medir la reacción por métodos de titulación química y la proporción de lactosa se puede estimar mediante la comparación entre los azúcares reductores directos y totales.

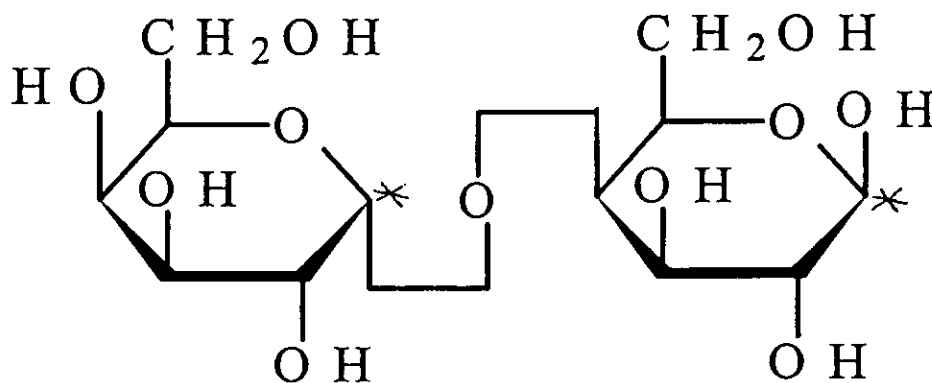


Figura 1.7 4 O- β -D-galactopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopiranososa o β -Lactosa

* carbonos anoméricos

En el medio de cultivo, la lactosa es transportada al interior de la células bacterianas y de levaduras por la galactósido-permeasa. Ahí, es hidrolizada por una disacaridasa llamada β -galactosidasa en glucosa y β -galactosa. Esta última molécula induce una secuencia de enzimas para metabolizar la galactosa. De acuerdo a la figura 1.8, la galactosa, epímero de la glucosa en el carbono 4, se fosforila para dar galactosa 1-fosfato, catalizada por la galactoquinasa, luego, a través de una serie de reacciones, se epimeriza mediante la coenzima uridina trifosfato (UTF), a glucosa 1-fosfato.

Este sistema de asimilación de la lactosa por inducción secuencial tiene las siguientes características: La β -galactosidasa y la galactósido-permeasa son proteínas coordinadas que se inducen directamente por lactosa mientras que la galactoquinasa y las UTF son enzimas inducidas indirectamente por la lactosa y directamente por la galactosa, producida intracelularmente (Stanier *et al.*, 1986).

El resto de las enzimas, que forman parte de la glucólisis, son constitutivas en la mayor parte de los microorganismos. Es importante resaltar la fosfoglucomutasa que cataliza la conversión del intermediario glucosa 1-fosfato en glucosa 6-fosfato para incorporarse a la ruta de Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), producir piruvato como intermediario central en la fermentación alcohólica y la acidogénesis de AGV y láctico.

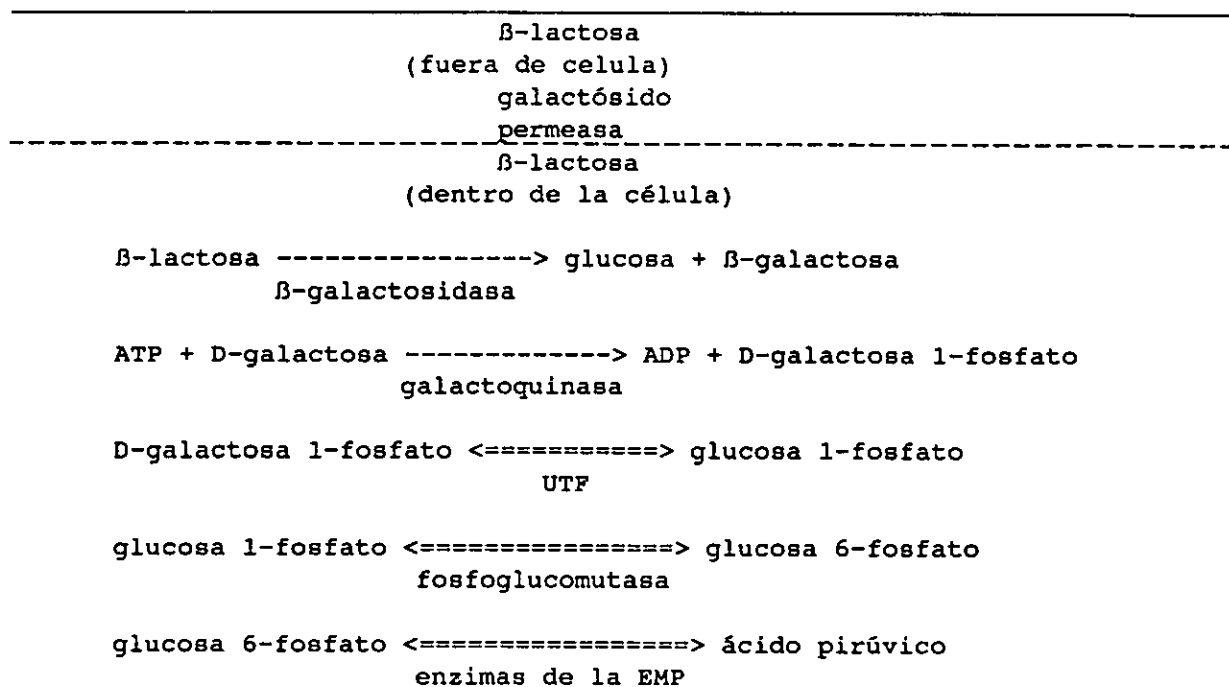


Figura 1.8 Incorporación de la galactosa en la secuencia glucolítica en células de bacterias y levaduras

1.6.2 Rutas de degradación anaerobia

Según Chartrain y Zeikus (1986a, b) el 85% de la lactosa se transforma en ácido láctico y éste, sin acumularse, se convierte en ácido acético. Sus conclusiones están resumidas en la figura 1.9. Estas reacciones ocurren a valores de pH de 7 y Bv $2 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$. Es interesante ver la coincidencia con Kisaalita *et al.*, (1989) pues este último observó que a bajas velocidades de carga orgánica (Bv = $12 \text{ gL}^{-1}\text{d}^{-1}$) y pH = 6 se produce metano y no se detecta ácido láctico, mientras que al aumentar la Bv o bajar el pH, el metano disminuyó hasta desaparecer y apareció lactato. Así, mientras no hay bacterias metanogénicas el metabolismo se dirige 50% al butirato y el resto hacia acetato y propionato. Si hay metanogénicas hidrogenotróficas, entonces se va para acético en 50% y 20% para butírico y propiónico, respectivamente. Al aumentar la carga orgánica, disminuye la proporción de ácidos, aumenta la del ácido láctico hasta un nivel y luego disminuye en favor de acetato (figura 1.10).

Kisaalita *et al.*, (1989) y Lun *et al.*, (1995) explican sus resultados con base en la disponibilidad de sustrato: Con alta disponibilidad, es probable la producción de lactato como una forma de metabolizar rápidamente el sustrato aunque, el rendimiento energético sea más bajo que con la producción de AGV. Por el contrario, cuando hay baja disponibilidad de sustrato, las bacterias utilizan las rutas productoras de AGV porque necesitan toda la energía que puedan obtener para el crecimiento. Así, las Bv bajas indican una baja velocidad de crecimiento y, por lo tanto, no habrá propensión a producir lactato.

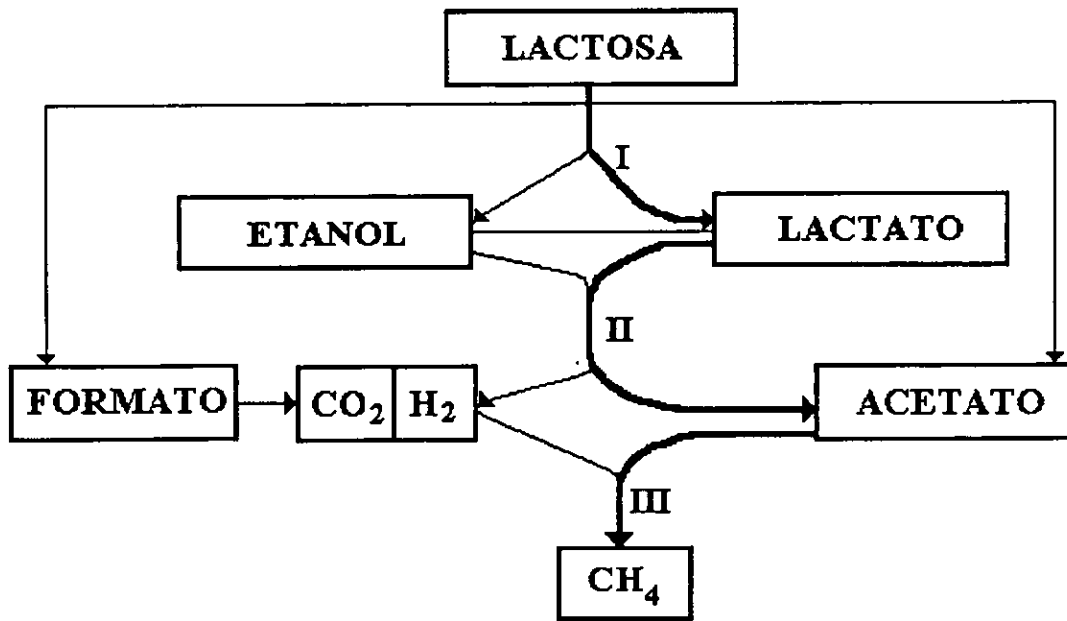


Figura 1.9 Metanización de la lactosa de acuerdo a Chartrain y Zeikus (1986a, b). I *Clostridium butyricum*, *Klebsiella oxytoca*, *Leuconostoc mesenteroides* (10^{10} NMPmL⁻¹), II *Desulfohalobium vulgare*, *Clostridium propionicum* (10^7 - 10^{10} NMPmL⁻¹) (OHPA consumidoras de lactato), III *Methanobacterium formicicum* (10^7 - 10^9 NMPmL⁻¹) y *Methanosarcina barkerii*, *Methanotrix soehngenii* (10^6 - 10^7) NMPmL⁻¹.

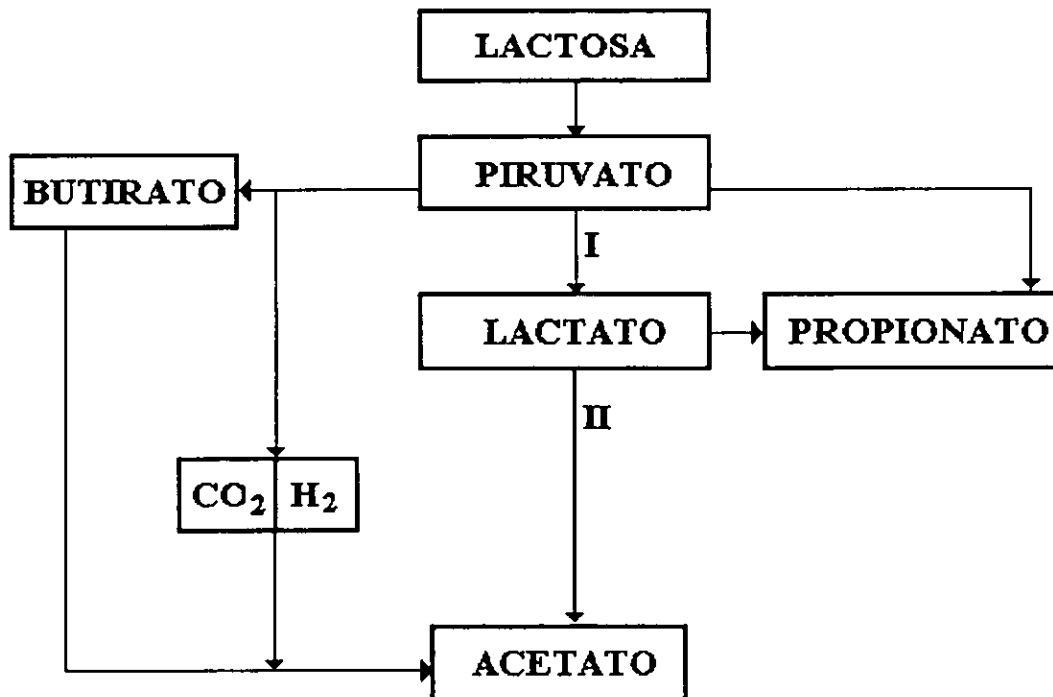


Figura 1.10 Esquema de la acidogénesis de lactosa en ausencia de hidrogenotrofas (Kisaalita *et al.*, 1989). I y II representan los mismos grupos bacterianos que en la figura 1.9

1 7.MODELAMIENTO MATEMÁTICO

1.7.1 Modelamiento fenomenológico

Un modelo matemático de un proceso es un conjunto de ecuaciones que describen *algunos aspectos* del comportamiento del sistema bajo estudio y es, por lo tanto, específico del problema para el cual se construye. Con el modelado no siempre se pretende dar una descripción completa del proceso sino solo de aquellos aspectos que afectan el problema considerado. Por ejemplo, el problema específico de esta tesis es la modelación para el control de la digestión anaerobia.

En general, los modelos pueden ser fenomenológicos y de respuesta.

Los fenomenológicos pretenden describir los fenómenos y procesos de la digestión anaerobia incorporando el conocimiento que se va generando. Sirven, entre otras cosas, para seguir avanzando en el entendimiento cuantitativo del proceso lo que permite, incluyendo simulaciones en computadora y para contrastar los resultados obtenidos con la realidad. Al combinar la simulación de los procesos con la experimentación es posible llegar rápida y económicamente al desarrollo de estrategias de control y a la determinación de sus parámetros. Por ejemplo, un modelo puede predecir variables de estado de difícil observación como pueden ser la altura de la cama de lodos o el efecto de una carga orgánica a distintos valores de pH.

Los modelos de respuesta requieren de un estímulo y de un algoritmo que lo maneje para producir una respuesta. Se usan en control de procesos y generalmente no se van más allá de los límites experimentales del algoritmo. El algoritmo puede ser una simple ecuación, un sistema experto, un sistema de inteligencia artificial o una parte del modelo fenomenológico, como son los modelos linearizados adaptables. Estos serán poderosos en función de la cantidad de información de que dispongan porque ésta les permitirá ampliar sus límites de acción. De aquí que los modelos linearizados adaptables se beneficien también de los modelos fenomenológicos.

Los modelos de la digestión anaerobia tienen una larga historia. Se reconoce a Andrews en 1969 el haber sido el primero en proponer un modelo (Rozzi *et al.*, 1985b, Moletta *et al.*, 1986, Stephanopoulos, 1988) basado en la población acetoclasta suponiendo, correctamente, que era la que limitaba el proceso. Incorporaba ecuaciones de toxicidad por AGV e inhibición por pH pero como estaba basado en un solo sustrato no podía explicar la acumulación y consumo de AGV ante cargas variables de materia orgánica.

Con el descubrimiento de las bacterias OHPA y los dos tipos de metanogénicas, los modelos actualmente se hacen con cuatro grupos tróficos. Andrews y Graef (1971) incorporaron las tres fases (microorganismos, líquida y gaseosa) mediante ecuaciones que las interrelacionaban. La partición del CO₂ entre el agua y el gas se hace mediante dos balances, uno de carbono orgánico y otro de iones que se incorporan a la ecuación de equilibrio.

Rozzi *et al.*, (1985b), Costello *et al.*, (1991) y Heinzle *et al.*, (1993) incorporaron el modelo de la influencia de la p_{H2} sobre las velocidades de producción de los AGV de Mosey (1983) a sus modelos de cuatro poblaciones, en el que consideraron además, el equilibrio gas-líquido contemplando así la variación de la composición del biogás debido a la interacción de las acetoclastas y de las hidrogenotróficas.

En un fructífero taller en Valladolid, España, McCarty y Mosey (1991) propusieron una dinámica de poblaciones más compleja en la que añadieron un grupo de bacterias propiónicas,

principalmente *Enterobacterias* que producirían ácidos propiónico y acético a valores de pH neutros y altas concentraciones de glucosa y bacterias butíricas, principalmente *Clostridia*, que a valores ácidos de pH y bajas concentraciones de glucosa, producirían ácidos butírico y acético. Estarían también las dos OHPA; *Syntrophomonas* que producirán ácidos propiónico y acético a partir de AGV de cadena larga y las *Syntrophobacter*, únicas consumidoras de ácido propiónico. Así que ante sobrecargas orgánicas la acumulación de metabolitos seguiría un patrón cuya molécula clave es el ácido propiónico.

Otro gran parteaguas en la modelación lo crean MacLeod *et al.*, (1990), Guiot *et al.*, (1991) y Giraldo-G *et al.*, (1992), al modelar los primeros, la estructura microbiológica de los conglomerados anaerobios -granos, flóculos y películas- y el último, la resistencia a la transferencia de H_2 a través de los canales del grano (Figura 1.11), lo que explicaba muy bien la diferencia de concentraciones dentro y fuera del conglomerado (en ocasiones hasta de órdenes de magnitud).

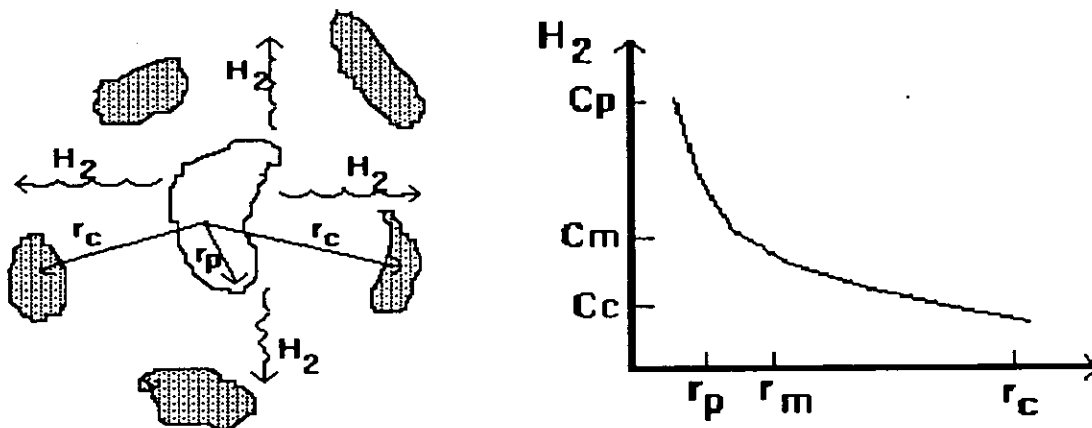


Figura 1.11 Resistencia a la transferencia de H_2 al interior del grano. Las C son las concentraciones de H_2 , en donde se produce por las bacterias OHPA (C_p , $r_p = 0$), hasta donde se consumen por las bacterias metanogénicas (C_c , r_c); r es la distancia a partir de las bacterias productoras. El subíndice m representa un punto intermedio

Marsili-Libelli y Nardini (1985) analizaron la estabilidad y sensibilidad de los modelos existentes para resolver problemas de estados transitorios como arranques o el proceso de falla y recuperación. En su análisis de parámetros, éste sí en estado estacionario, encontraron que los más sensibles y por tanto más fáciles de evaluar, son los coeficientes de rendimiento (Y) y los menos sensibles y por tanto más difíciles de evaluar, son las constantes específicas de crecimiento (μ) y las de afinidad por sustrato (K_s). El coeficiente global de transferencia de masa ($k_L a$) del CO_2 , aunque sensible es difícil de evaluar por la gran cantidad de interacciones que tiene (cuadro 5.4).

1.7.2 Modelamiento de reactores con biomasa retenida

Una parte importante ha sido la modelación de los digestores. Con referencia al reactor de lecho de lodos anaerobios de flujo ascendente (UASB por sus iniciales en inglés, upflow anaerobic sludge blanket reactor), desarrollado por Lettinga *et al.* (1980), se tiene lo siguiente:

Este reactor se puede dividir en tres compartimientos: Un lecho espeso de lodos, un lecho expandido y un sedimentador interno. Los dos primeros son reactores de flujo mezclado con respecto a la fase líquida y el sedimentador es de flujo pistón. El volumen de los tres compartimientos no es constante debido al crecimiento, acumulación y purga de la biomasa. La retención de biomasa dentro de los digestores la simulan Costello *et al.*, (1991) y Heinzle *et al.*, (1993) prácticamente de la misma manera fijando una distinta tasa de dilución para la salida de células de un reactor de flujo mezclado ($-DsX$). Esto da un flujo estacionario de sólidos ($X_s F_s = \mu X_s V_s$) independiente del caudal que fluye a través del reactor ($D = F/V$). La proporción de F_s/F se fija mediante el TRS (ecuación 1.25). Sin embargo, en los reactores reales el flujo de células de salida no es estacionario. Por ejemplo, en los UASB hay una acumulación de células que periódicamente se purgan causando una acumulación dinámica o sea, $dX/dt \neq 0$ (Bolle *et al.*, 1986, Alvarez *et al.*, 1992):

$$\text{TRS/TRH} = F/F_s \quad (1.25)$$

En los dos casos de purga de células: estacionaria o intermitente, la eficiencia del clarificador ($\eta = 1 - X_{ef}/X_u$) debe ser mayor al 99% para evitar la pérdida paulatina de la actividad del reactor (Bolle *et al.*, 1986).

1.7.3 Modelo matemático

Se considera una interrelación entre las tres fases reactivas, la sólida o de microorganismos, la gaseosa y la líquida, en donde todas contribuyen para llevar a cabo las reacciones y el equilibrio fisicoquímico.

El modelo se aplica en un reactor de flujo mezclado sin acumulación de biomasa para mayor comprensión pero en los capítulos de resultados se introduce el concepto de acumulación transitoria de células mostrado previamente en el cuadro 1.11.

1.7.3.1 Fase microbiológica

La ecuación 1.26 muestra el balance de células de las cuatro poblaciones bacterianas; la acidogénica ($i=1$), la acetogénica ($i=2$), la metanogénica acetoclasta ($i=3$) y la metanogénica hidrogenotrófica ($y=4$). La interacción de estas cuatro poblaciones permite modelar los desequilibrios producidos por la acumulación de productos y sus consecuencias en las distintas velocidades de crecimiento y producción de las distintas especies. En la sección 1.2 se han visto con detalle las ecuaciones cinéticas de las constantes específicas de crecimiento (μ) con sus parámetros de inhibición, factores de no crecimiento (b_i) y el efecto de la p_{H_2} para cada especie.

La ecuación 1.27 muestra el balance de sustrato de las bacterias acidogénicas (S) y la 1.28 la de ácidos grasos volátiles (A), producto de las acidogénicas y sustrato de las acetogénicas y metanogénicas.

$$\frac{dX_i}{dt} = \mu_i X_i - DX_i \quad (1.26)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = -\mu_i X_i * \frac{1}{Y_1} + D(S_0 - S) \quad (1.27)$$

$$\frac{dA_i}{dt} = -\mu_i X_i * \frac{1}{Y_2} - DA_i + \frac{\mu_1 X_1}{Y_3} \quad (1.28)$$

En donde; X_i = la concentración de los distintos tipos de bacterias i (gL^{-1}); S = la concentración de DQO de sustancias fermentables (gL^{-1}); A = la concentración total de AGV (gL^{-1}); D = la tasa de dilución ($F/V = T^{-1}$); Y_1 = coeficiente de rendimiento celular; subíndices 1, 2 y 3: bacterias acidogénicas (gX_i/gS^{-1}), aceto y metanogénicas (gX_i/gA_i^{-1}), acidogénicas (gX_i/gA_i^{-1}).

La producción o consumo de productos y sustratos son balances de masa sencillos como los mostrados en la ecuación 1.29:

$A_{cm} C_i = \text{Entrada} - \text{salida} - \text{consumo} + \text{producción} + T_{fcia}_{liq \rightarrow gas}$

$$dC_i/dt = D(C_{i0} - C_i) - \sum rC_i + \sum rPi + k_{L,a} (C_i^* - C_i) \quad (1.29)$$

en donde; $A_{cm} C_i$: acumulación del componente i ; $\sum rC_i$: todas las reacciones en que puede consumirse C_i ; $\sum rPi$: todas las reacciones con las que puede producirse C_i ; T_{fcia} : transferencia únicamente modelada para el CO_2 , suponiendo que CH_4 e H_2 son insolubles en agua.

La producción de metano es proporcional a la población de bacterias metanogénicas totales y la de CO_2 lo es también a la acidogénica (ecuaciones 1.30 y 1.31, respectivamente).

$$Q_{CH_4} = \mu_2 X_2 / Y_4 \quad (1.30)$$

$$Q_{CO_2} = \mu_1 X_1 / Y_5 + \mu_2 X_2 / Y_6 \quad (1.31)$$

en donde Q_i es la producción volumétrica específica de gases en el reactor ($L \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$)

1.7.3.2 Fase líquida

El intervalo del pH donde se lleva a cabo la digestión anaerobia (entre 6 y 8) y la concentración de H^+ y OH^- y de ácidos no disociados es despreciable en relación a otras especies iónicas y, por lo tanto, el equilibrio fisicoquímico está determinado fundamentalmente por el par HCO_3^-/CO_2 . Sin embargo, cuando se quieren modelar la acidogénesis y la libre variación del pH, las anteriores suposiciones no son válidas. De esta manera, un balance de carbono inorgánico junto con un balance de cargas permite determinar las concentraciones de H^+ y del cociente CO_2/H_2CO_3 .

La figura 1.12 muestra el diagrama de flujo para el cálculo del pH. Se aprecia cómo el balance de cargas influye en la cinética y equilibrio del sistema. El balance de cargas representa un ciclo algebraico en la secuencia dinámica de integración.

El balance de cargas se representa por la ecuación 1.32 en donde se toma en cuenta el equilibrio de cada especie iónica y su ecuación de balance de masa.

$$[H^+] + [Na^+] = [HCO_3^-] + \Sigma[A^-] + kw/[H^+] \quad (1.32)$$

Por ejemplo, para el carbono inorgánico (CI):

$$d[CI]/dt = D([CO_2]_o + [HCO_3^-]_o - [CO_2] - [HCO_3^-]) + r_{CO_2} \quad (1.33)$$

$$[CI] = [CO_2] + [HCO_3^-] \quad (1.34)$$

$$K_b = [H^+] \times [HCO_3^-]/[CO_2] \quad (1.35)$$

$$pH = pK_b + \ln [HCO_3^-]/[CO_2] \quad (1.36)$$

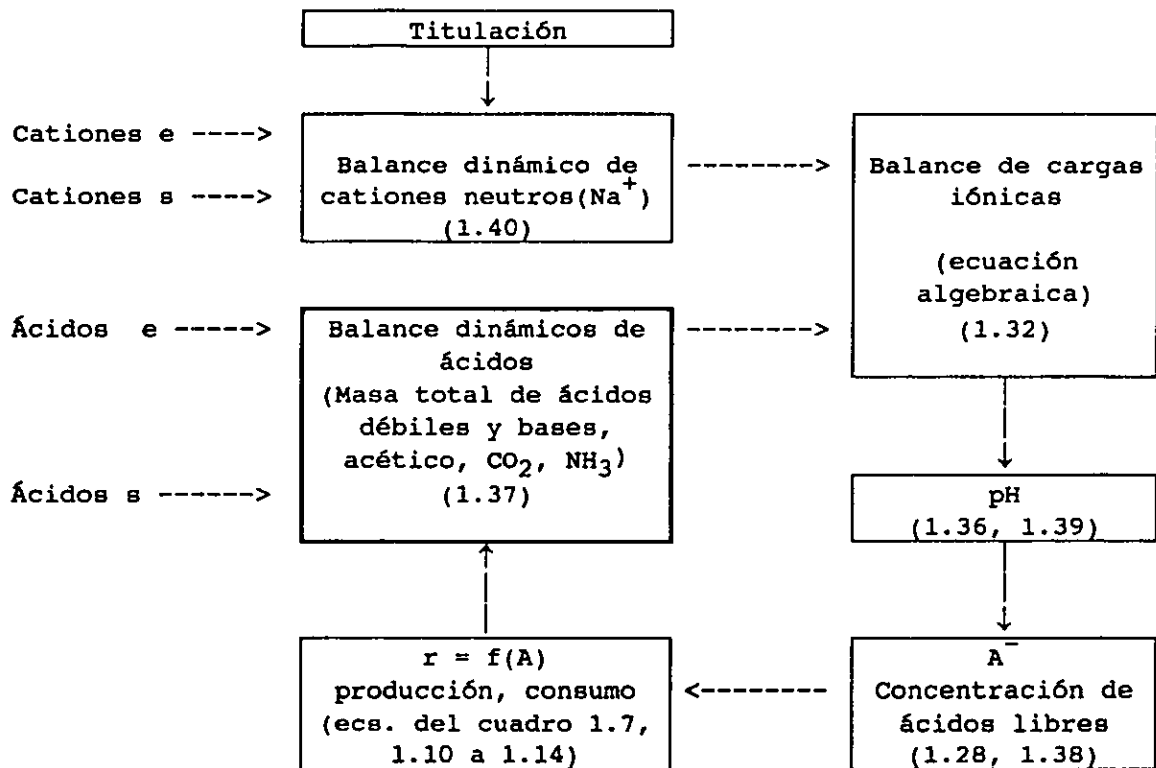


Figura 1.12 Esquema de un balance de cargas iónicas por iteración dentro de la simulación dinámica (tomado de Heinze *et al.*, 1993)

y para los AGV:

$$d[A_i]/dt = D([\Sigma AH]_o + [\Sigma A^-]_o - [\Sigma AH] - [\Sigma A^-]) + \Sigma r_{Ai} \quad (1.37)$$

$$K_a = [H^+] \times \Sigma[A^-]/\Sigma[AH] \quad (1.38)$$

$$pH = pK_a + \ln [A^-]/[AH] \quad (1.39)$$

$$d[Z]/dt = D(Z_0 + B_{ad} - Z) \text{ y } Z = B + A^- \quad (1.40)$$

en donde k_w es el producto iónico del agua (10^{-14} M a 25°C), CI es el carbono inorgánico, pK_i es $-\log K_i$ la constante aparente de disociación de los ácidos carbónico (b) o los AGV (a), $pK_i = -\log K_i$, y $pH = -\log[H^+]$, r_{Ai} es la velocidad neta de formación del AGV i (acético, propiónico o butírico).

La fracción disociada de los AGV ($w = A^-/(A^-+HA)$) se obtiene de sustituir esta definición en la ecuación 1.38:

$$w = \frac{1}{(1 + 10^{(pK_a - pH)})} = \frac{K_a}{(K_a + [H^+])} \quad (1.38a)$$

1.7.3.3 Fase gaseosa

Aunque puede haber N_2 , NH_3 y H_2S en el biogás, en la mayoría de los modelos se consideran únicamente al CH_4 , CO_2 , H_2 y vapor de agua:

$$p_v + p_{CH_4} + p_{CO_2} + p_{H_2} = P_t \quad (1.41)$$

Como una primera aproximación, se considera además que no hay reacción en esta fase y que hay total insolubilidad del CH_4 y del H_2 (aunque esto último no es cierto). O sea que el flujo del gas metano o de hidrógeno que se desprende del reactor Q_i [$L \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$] está dado por la ecuación 1.42:

$$Q_i = r_i \cdot VM / \pi_i \quad (1.42)$$

en donde; r_i es la tasa de producción de gases [$g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$], VM es volumen molecular gramo [$L \cdot mol^{-1}$], π_i es el peso molecular de los gases [$g \cdot mol^{-1}$].

El flujo gaseoso de CO_2 (Ec. 1.43) está en función de su presión parcial (que se obtiene a partir de la concentración del CO_2 gaseoso y del H_2CO_3 en el líquido), de acuerdo a la ley de Henry (ecuación 1.44) y de la velocidad de transferencia del gas al líquido mediante la teoría de la doble capa y es igual al gas que se produce menos el que sale disuelto en el efluente (ecuación 1.45)

$$Q_{CO_2} = -k_{La}(CO_{2l,eq} - CO_{2g}) \quad (1.43)$$

$$CO_{2l,eq} = y_{CO_2}/H \quad (1.44)$$

$$Q_{CO_2} = r_{CO_2} - (CO_{2g} + B)D \quad (1.45)$$

De tal manera que la evolución total del gas es:

$$Q_t = (Q_{H_2} + Q_{CH_4} + Q_{CO_2}) \cdot R \cdot T / [VM \cdot (P_t - p_v)] \quad (1.46)$$

en donde $CO_{2l,eq}$ = concentración de CO_2 en la fase líquida (eq: en el equilibrio) ($L_{STP} \cdot L^{-1}$), P_t = es la presión total, p_v es la presión de vapor del agua a la temperatura del reactor (atm), k_{La} = coeficiente de transferencia de CO_2 a la fase gaseosa [T^{-1}], H = constante de Henry [$L^2 \cdot T^{-2}$] ($atm \cdot L \cdot mol^{-1}$).

Como puede apreciarse en esta sección, el modelo de la digestión anaerobia es muy complejo y de naturaleza no lineal. Sin embargo, es necesario considerar todas las variables de estado que pueden definir el proceso, principalmente: el papel del hidrógeno en la regulación de los AGV y la influencia de la inhibición por producto en las velocidades relativas de consumo y producción, para tomar en cuenta la acumulación de subproductos (AGV e H_2). Siendo tan importante el pH, es necesario tener un mecanismo de cálculo dinámico.

En suma, la comprensión de la interrelación de las variables permitirá diseñar estrategias de control que mantengan la operación óptima de los reactores.

1.8 CONTROL DE REACTORES ANAEROBIOS

El objetivo del control de los digestores anaerobios es mantener alguna de las variables de estado (o funciones de las variables de estado) cerca de algún valor preespecificado o de consigna a pesar de que existan variaciones externas o perturbaciones en la cinética del proceso. Las variables de estado son aquellas que definen el estado del proceso como S, X, Ac, HCO_3^- , Pr, Bu, PA, H_2 o Q_{CH_4} . Se pueden distinguir cuatro niveles o aplicaciones de las estrategias de control:

- a) Protección al reactor ante descargas de sustancias tóxicas. Para ello se requiere de un sistema de alarma que actúe en función de la concentración de H_2 , del balance de CH_4 y CO_2 o del potencial de amortiguamiento.
- b) Limitar la concentración de la DQO a la salida.
- c) Arranque del reactor mediante adaptación de los lodos al efluente.
- d) Maximización de la producción de metano o de la degradación de DQO.

1.8.1 Estrategias de control

1.8.1.1 El control **de lazo cerrado** se muestra en la figura 1.13. En este tipo de control la señal de salida tiene un efecto directo sobre la acción de control, por lo que se le denomina también control retroalimentado y hace que el sistema sea relativamente insensible a perturbaciones externas y a variaciones internas del sistema.

Por ejemplo, un proceso que está siendo registrado por un sensor ($i[t]$) que envía señales ($ip[t]$) a un modelo de control (tan sencillo o complicado como se necesite), el cual procesará la información y determinará la acción a tomar. Si el nivel de las variables o parámetros son diferentes a las establecidas enviará una señal ($ac[t]$) a un controlador o actuador (que añade sustancias químicas, cierra o abre válvulas, arranca o para bombas, etc), lo cual incide sobre el proceso y lo corrige para llevar el proceso al valor deseado.

1.8.1.2 En un sistema **de lazo abierto**, en contraposición al anterior, la salida no tiene efecto sobre la acción de control porque supone que la relación entre entrada y salida es constante ya que ni la dinámica del proceso ni la entrada cambian.

1.8.1.3 Los **modelos lineales** se utilizan para obtener controladores vía una teoría lineal de control. Cuando se pueden medir todas las variables importantes del proceso, entonces se puede aplicar un modelo simple, lineal que relacione los valores controlados suministrados y las respuestas medidas. No se requiere entender el proceso a profundidad sino sólo lo que se tiene que medir y manipular (Heinzle *et al.*, 1993). En tales casos, se obtiene un controlador

clásico proporcional-integral (PI), el cual bajo procedimientos aceptables de ajuste ("tuning"), proporciona un control aceptable de la concentración de DQO a la salida. Alatiqi *et al.*, (1990) usaron el análisis lineal para estudiar la dinámica de la DA y encontraron que la manipulación de la tasa de dilución, como variable de control, puede satisfacer los principales objetivos del tratamiento anaerobio que son: producción de gas y una concentración consigna del sustrato en el efluente.

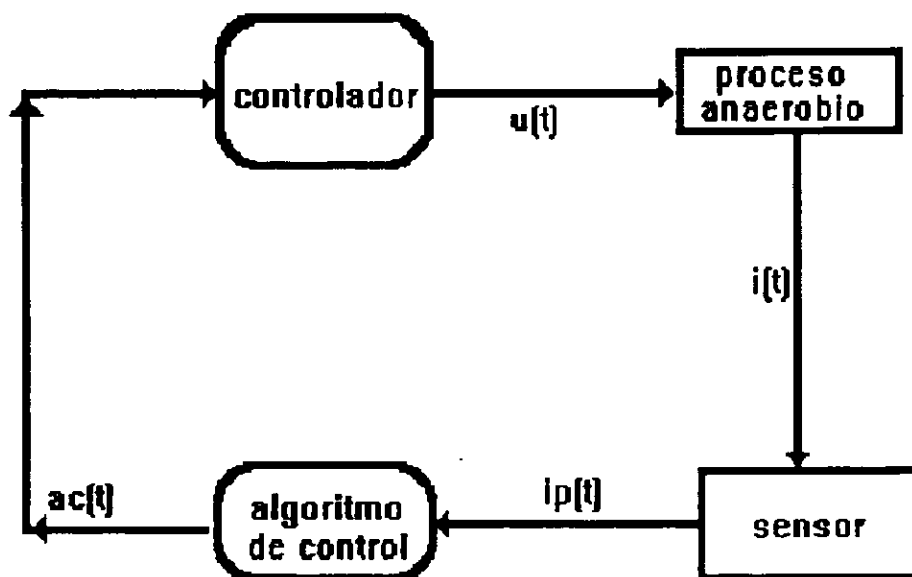


Figura 1.13 Flujo de información en un sistema de control de procesos de lazo cerrado. Nótese como la información del proceso es usada por el algoritmo de control para ordenar al controlador que actúe para restablecer una condición

Estas nociones podrían aplicarse en caso de tener una aproximación lineal del modelo de digestión anaerobia pues se diseñaría un controlador lineal para este modelo aproximado aunque el sistema de lazo cerrado y la retroalimentación permanecieran no lineales, de acuerdo a Bastin y Dochain (1990). Esto podría no ser un problema para ligeras variaciones sobre un desarrollo constante del proceso, pero sería problemático cuando el sistema evolucionara a otros estados de operación (aumentos de concentración, de caudal, puestas en operación).

Estos métodos clásicos no son muy eficientes cuando no existe instrumentación confiable para medir en línea las variables principales pues con estos modelos es difícil tomar en cuenta los numerosos factores que caracterizan el crecimiento de los microorganismos. Rozzi *et al.*, (1994) usaron con éxito un control proporcional con el objetivo de controlar una concentración consigna de HCO_3^- y aunque su medidor daba una lectura cada 20 minutos, para los procesos anaerobios es posible considerarlas como de tiempo real.

Los controladores P, PI y PID (P, proporcional; I, integral y D, diferencial) tienen la desventaja de que requieren una aproximación lineal del modelo y un controlador o ley de control lineal del modelo, pero su sistema de lazo cerrado (la retroalimentación) permanece no lineal (Figura 1.14).

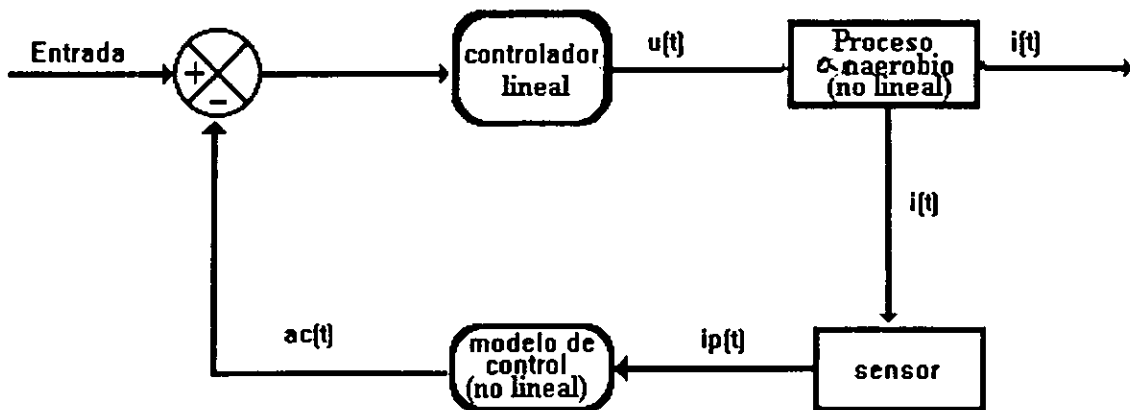


Figura 1.14 Controlador lineal en proceso no lineal (Bastin y Dochain, 1990)

1.8.1.4 **Control adaptable.** Los procesos biológicos presentan dinámicas altamente no lineales, debidas a:

- a) las interacciones de los fenómenos de difusión-reacción para el CO_2 y el H_2 .
- b) que muchas de las variables de proceso no pueden ser medidas directamente.
- c) que fluctuaciones en la carga orgánica y las perturbaciones ambientales introducen incertidumbres en la predicción del comportamiento del proceso.

A fin de operar un reactor bajo control, se deben tener en cuenta, al menos a un nivel semi-cuantitativo, las principales funciones no lineales del proceso. Esto se puede lograr mediante la caracterización de las posibles perturbaciones del sistema con el fin de mantener una óptima operación, una restauración rápida y una reducción de los tiempos de arranque.

Las características dinámicas de la digestión anaerobia hacen que el sistema cambie en el tiempo y a veces la retroalimentación del sistema de lazo cerrado no es suficiente para compensar esos cambios. En este caso, se requiere una estrategia de control que tenga la capacidad de autoajustarse o automodificarse en función de los cambios imprevisibles de la alimentación o del proceso. Esa es la estrategia del control adaptable (figura 1.15). Para llevarla a cabo, se identifican continuamente las características dinámicas del proceso (como las constantes de rendimiento) de tal manera que se puedan ajustar los parámetros de control (tasa de dilución, nivel de bicarbonato, etc) para mantener el funcionamiento óptimo, a pesar de cambios en las condiciones de operación, defectos moderados de diseño y otras incertidumbres.

Las estrategias de control adaptable para reactores biológicos fueron desarrolladas por Bastin *et al.*, (1982) para tomar en cuenta la no linealidad y los estados pseudo-estacionarios que se observan en la digestión anaerobia. Están basadas en balances dinámicos de materia alrededor de los reactores considerando las incertidumbres de la cinética. Como el modelo de la DA en el cual se basa, no es lineal, entonces se requiere linearizar la estructura de control.

Para esto se generan estimadores que se adaptan a los parámetros biológicos cambiantes con el tiempo:

- a) variables (concentraciones de sustrato, productos secundarios y células) sin necesidad de generar valores para estas constantes.

- b) parámetros de estado desconocidos (velocidades de reacción y coeficientes de rendimiento) y que requieren medir los gases en línea para obtener sus estimadores que son las constantes que globalizan los coeficientes cinéticos y de rendimiento (Bastin y Dochain, 1990).

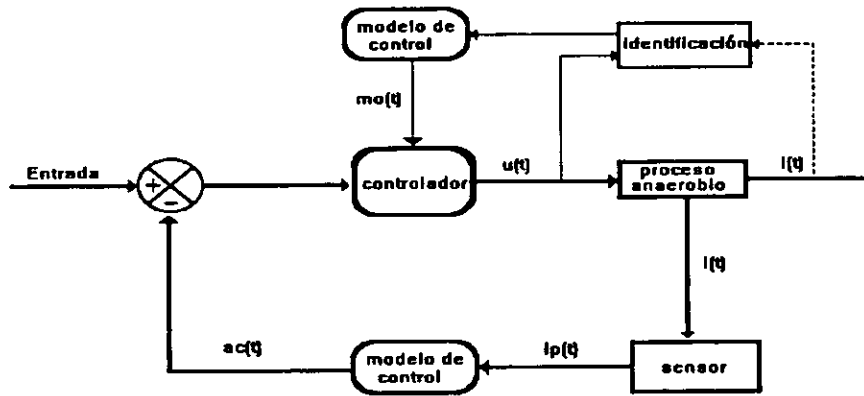


Figura 1.15 Estrategia de control adaptable. Se mide continua o periódicamente el índice de comportamiento del proceso (i_t), se compara con el óptimo o consigna y se toma una decisión sobre como modificar (mo_t) la señal del controlador (u_t). Como la planta está identificada dentro del sistema en sí, los parámetros se ajustan en lazo cerrado (ac_t)

Dependiendo del objetivo de control se pueden hacer balances de materia alrededor del parámetro escogido para elaborar una ley que generalmente requiere mediciones en línea de los parámetros a controlar -aunque se han desarrollado leyes de control con intervalos definidos (*discretos*) para tomar mediciones no continuas- y controlar el flujo de entrada, la alcalinidad de bicarbonato, la pH_2 , la concentración de ácido propiónico (Renard *et al.*, 1988, Dochain y Bastin, 1985, Dochain *et al.*, 1988, van Breusegem *et al.*, 1988, 1990, Alvarez *et al.*, 1992).

1.8.1.5 Control robusto. También requiere de modelos matemáticos. Se emplea para rechazar las alteraciones que puedan desestabilizar al reactor o insensibilizarlo a fenómenos no modelados y variaciones de parámetros debido a que hay una incertidumbre explícita ya tomada en cuenta en la ley de control. Es ideal para manejar condiciones severas del proceso.

1.8.1.6 Sistemas expertos. Con muy pocas reglas y solamente analizadores de pH , Q_{CH_4} y Q_{H_2} . Holst *et al.*, (1995) y Buffière *et al.*, (1995) controlan reactores anaerobios de lecho fluidificado a velocidades de carga de $100 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

1.8.1.7 Control difuso (fuzzy) Este tipo de control puede capturar la experiencia de los operadores de reactores e incorporar esta información semicuantitativa o subjetiva en modelos sencillos, operables en computadora. Un ejemplo lo proporcionan Polit *et al.*, (1995) con solo usar Q_{CH_4} y sus variaciones como parámetros y el flujo de alimentación (F_{alim}) como la variable a controlar. El controlador evalúa la situación con un sencillo modelo de balance de masa (Figura 1.16).

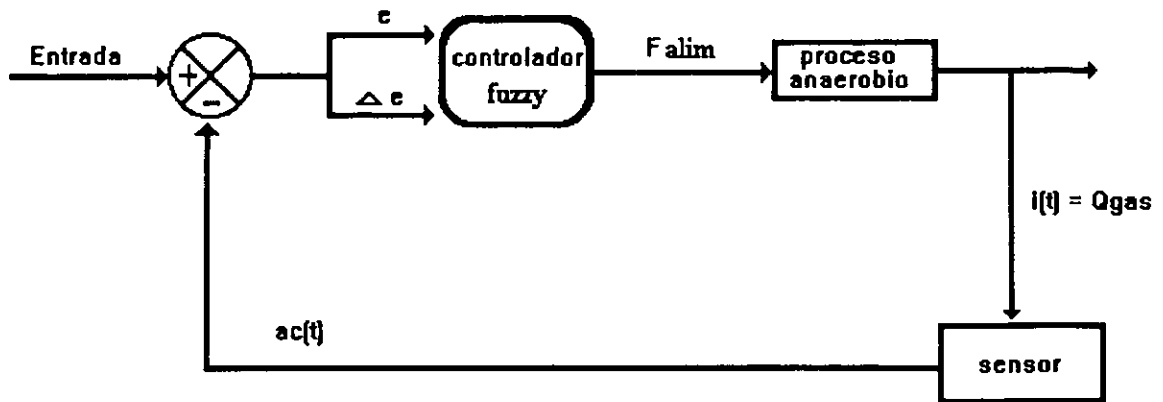


Figura 1.16 Estrategia de control difuso (*fuzzy*). Cada cierto tiempo se calcula la diferencia e entre el valor esperado y el medido de Q_{CH_4} y la pendiente de cambio Δe . Así, con los valores e , Δe y F_{alim} se elabora una serie de reglas, basadas en balances de masa para dar el nuevo valor de F_{alim} (Polit *et al*, 1995).

1.8.2 Toma de acciones

Cualesquiera que sean las estrategias y los objetivos de control, hay un número limitado de acciones que se pueden tomar aunque se pueden combinar en varios lazos para dar el resultado esperado:

- 1) Adición de un álcali para acercarse a valores neutros de pH y propiciar la formación de bicarbonatos a partir del CO_2 (formado y disuelto)
- 2) Manejo del caudal hidráulico
- 3) Dosificación de sustancias químicas con la ayuda de un tanque de homogenización
- 4) Recirculación del efluente
- 5) Adición de inóculo (si se tiene un tanque adicional)
- 6) Adición de nutrientes
- 7) Adición de sulfatos para precipitar sulfuros de metales no deseados.

1.9 CONCLUSIONES

Para el caso de la digestión anaerobia de aguas residuales en México se requieren modelos que predigan las variaciones de carga alimentada, los cuales requieran de un mínimo de parámetros y que maximicen el periodo entre cada muestra. No se puede perder de vista que el éxito de una estrategia de control radica en aplicar adecuadamente la información de los parámetros proporcionada por los instrumentos de análisis con que se cuente para alcanzar los objetivos del control. Entonces, las medidas de control deben adecuarse a las condiciones específicas de infraestructura analítica. Pero, en definitiva, el control de procesos se hace cada vez más necesario y su implementación debe hacerse desde el diseño de la planta. Para ello:

1. Es necesario contar con un modelo matemático que tome en cuenta la cinética de crecimiento de biomasa y su relación con los cambios fisicoquímicos a través de la producción de AGV y metano el cual esté acoplado a una estrategia de control que permita, al correrse en paralelo con experimentos en reactores en continuo, hacer simulaciones para estimar variables de estado y parámetros de control. Para el modelo de la digestión anaerobia mas simple, bastará integrar solo dos de las cuatro poblaciones bacterianas que participan en la digestión anaerobia.
2. La estrategia de control deberá usar las variables mas fáciles de medir como son: la DQO y las relaciones de alcalinidad actuando sobre la tasa de dilución y la adición de bicarbonato para llegar a establecer una estrategia de control útil a cualquier planta de tratamiento anaerobio en México.
3. Dado que los procesos anaerobios son fenómenos de estructura no lineal, se requiere de un modelo no lineal que linearize los resultados y esto lo pueden hacer las estrategias de control adaptable con linearización externa.
4. El estudio de la etapa acidogénica es de gran interés para el microbiólogo y el ingeniero. Los procesos de tratamiento anaerobio se han aplicado principalmente a efluentes de la industria agro-alimentaria, dada la facilidad de hidrolizar los contaminantes generalmente presentes. Pero, hoy por hoy, se abre un nuevo campo de aplicación a la industria química y petroquímica. En estos casos, los compuestos encontrados no son fáciles de hidrolizar y fermentar dada su estructura química y su toxicidad. En particular, la fermentación de compuestos aromáticos y la búsqueda de nuevas cepas capaces de realizar tales reacciones es el objeto de investigaciones recientes que pueden conducir al diseño de procesos en dos etapas. Así, la capacidad de adaptación y de degradación de las bacterias de la primera etapa determinaría de manera preponderante la eficiencia de un inóculo en la degradación de efluentes que contuvieran compuestos recalcitrantes.

1.10 OBJETIVOS Y ESQUEMA DE LA TESIS

En esta tesis se desarrolla una estrategia de control adaptable de la digestión anaerobia de aguas residuales que requieren al de dos etapas para metanizarse. Esta estrategia debe controlar efectivamente el proceso y por tanto debe ser:

- a) Simple, es decir, que requiera el mínimo trabajo analítico con las variables más fáciles de medir como son: la demanda química de oxígeno y el potencial de amortiguamiento, sin necesidad de acudir a las mediciones de biogás, que no se practican actualmente en la mayor parte de las plantas anaerobias del país,
- b) Robusta, que de márgenes para errores de medición y dinámicas no modeladas
- c) Adaptable, para que pueda adaptarse o autoajustarse a las siempre cambiantes condiciones de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Este trabajo se enfocó en obtener un mayor conocimiento sobre la dinámica de la digestión anaerobia en dos etapas para desarrollar estrategias de control de este tipo de procesos. Para llegar a este objetivo, en el primer capítulo se hizo una revisión del estado del arte del control de reactores anaerobios recurriendo a los fundamentos microbiológicos,

1.10 Objetivos y esquema de la tesis

cinéticos y termodinámicos. En el capítulo 2, los materiales y métodos con los que se trabajó a lo largo del desarrollo de la tesis son explicados con cierto detalle para permitir su implementación en otros laboratorios; se describen los reactores de laboratorio, los métodos de cuantificación del caudal gaseoso, de las velocidades de reacción y del potencial de amortiguamiento.

En el capítulo 3 se elabora un modelo matemático de la digestión anaerobia en dos etapas en reactores UASB y por simulación, se analizan las propiedades dinámicas de tres tipos de estrategias de control. En el capítulo 4 se corren simultáneamente en un reactor UASB y en un simulador con el modelo desarrollado, experimentos a distintas velocidades de carga para validar y estimar los coeficientes y parámetros del modelo. En el capítulo 5 se hacen estudios de la dinámica de la digestión anaerobia en dos etapas, se estudian por separado en los reactores ácido y metanogénico; la cinética y microbiología con el fin de adoptar los criterios obtenidos en los dos capítulos anteriores para el control de un sistema de dos etapas. En el capítulo 6 se desarrolla una estrategia de control más simple que con la que se había trabajado en el capítulo 3 pues evita la medición y análisis del biogás manteniendo sus características adaptables y robustas.

Al final de este trabajo se incluyen copias de cuatro publicaciones, que son el resultado de esta tesis.

2

MATERIALES Y MÉTODOS

Se presentan los materiales y métodos que usaron en general en toda la tesis, describiendo con cierto detalle, el montaje de los reactores anaerobios, las técnicas de medición de gas, de los ácidos grasos volátiles y del potencial de amortiguamiento.

2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTORES UASB DE LABORATORIO

Son recipientes cilíndricos con el extremo inferior en forma cónica por donde se realiza la alimentación. En la parte superior de cada reactor, un embudo de vidrio realiza la separación gas-sólido-líquido. Las burbujas de gas y los sólidos arrastrados por ellas son desviados hacia la campana mediante un deflector colocado en todo el perímetro interno a 1 cm abajo de la campana. En esta sección, el agua fluye entre la campana y la pared del reactor.

Los reactores se mantuvieron en un cuarto de temperatura controlada a 35°C durante el tiempo de experimentación. Se usaron dos tamaños de reactores en las distintas etapas de la experimentación: de 1.4 L de volumen útil, ($D = 7$ cm, $L = 52$ cm) y de 0.35 L, de volumen útil ($D = 6$ cm, $L = 21$ cm).

En los experimentos de digestión anaerobia en dos etapas, los reactores se instalaron como se muestra en la figura 2.1. La salida del reactor metanogénico (5) se recirculaba mediante un recipiente (3) que recibía y mezclaba las corrientes de salida de los dos digestores (2 y 5). Una misma bomba peristáltica (1) con dos cabezales regulaba el flujo de entrada y salida del sistema (F). Una segunda bomba peristáltica (4) mantenía el caudal de recirculación (RF).

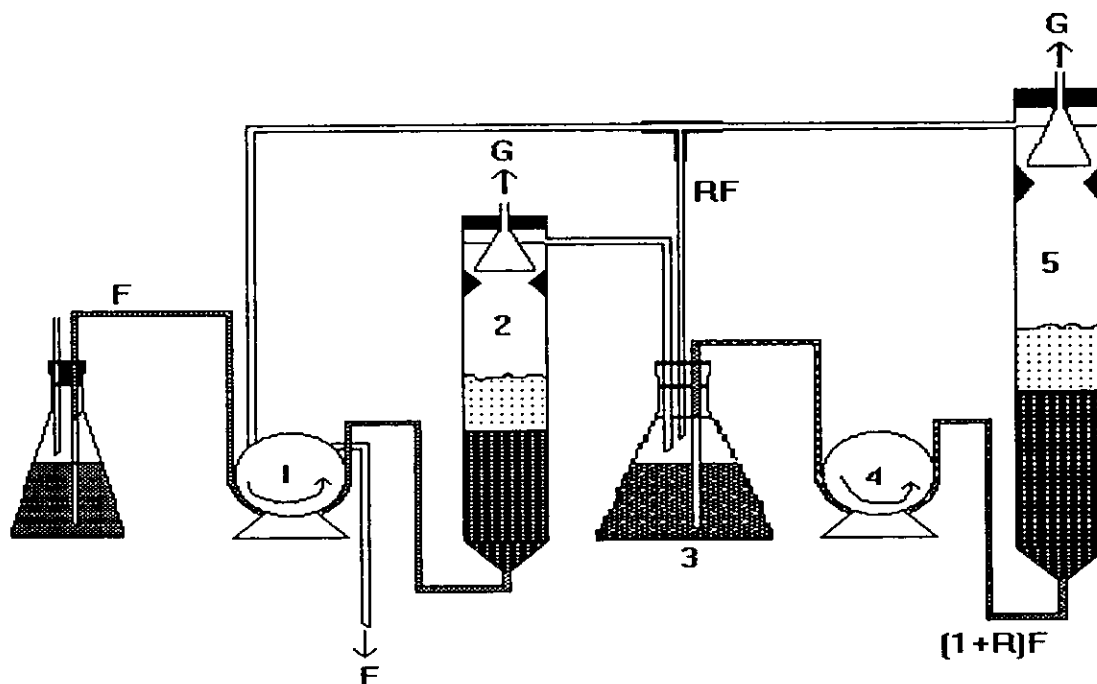


Figura 2.1 Reactores UASB de laboratorio conectados en serie. Se muestra el separador gas-sólido-líquido y la alimentación en la base del reactor. F: caudal de alimentación, R: fracción de recirculación, G: caudales de biogás producido, 1: bomba peristáltica de alimentación y salida, 2: reactor UASB acidogénico, 3: matraz de recirculación, 4: bomba de alimentación, 5: reactor UASB metanogénico

2.1.1 Medición del gas producido

El gas obtenido se midió mediante la técnica de desplazamiento de una solución saturada de NaCl ($300 \text{ g NaCl l}^{-1}$), ajustada a un valor de $\text{pH} < 5$, para impedir la disolución de CO_2 y como indicador del cambio de pH por disolución de H_2CO_3 se usó rojo de metilo. El volumen desplazado se midió en una columna precalibrada dos veces al día. La muestra de gas se tomó con jeringa según se muestra en la figura 2.2A.

Posteriormente, se adquirió un equipo que permitía medir la velocidad de producción de una manera mas precisa (figura 2.2B). El aparato consiste en un sistema de dos vasos comunicantes al cual se le conecta la corriente de biogás proveniente del digestor. Al desplazar un volumen pequeño de la solución salina (10 ml) un contador registra la operación y abre una válvula solenoide que nivela las presiones y el nivel de los vasos comunicantes para iniciar un nuevo ciclo. Las muestras de gas se toman en el cilindro de entrada de gas.

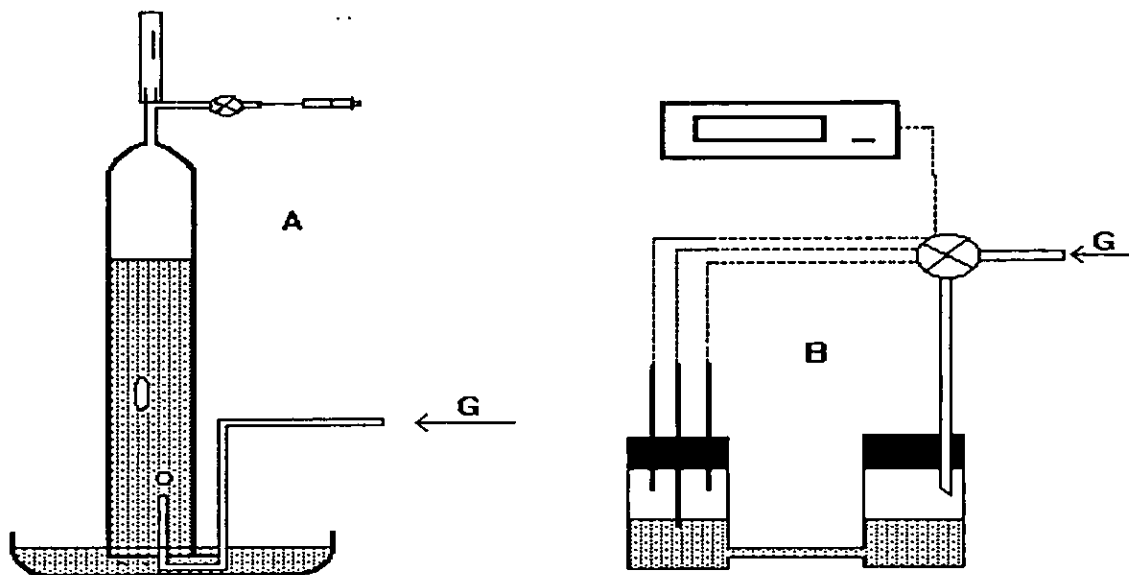


Figura 2.2. Medidores de biogás y puntos de toma de muestras. (A) usado en los experimentos cinéticos de los reactores de una y dos etapas y (B) usado para los experimentos de dinámica de reactores. Se usó el primero mientras no se adquirió el segundo

Para la determinación de la producción de biogás, sólo se midió el volumen desplazado en los colectores y se ajustó a condiciones estándar de presión y temperatura tomando como 0.8 atm la presión atmosférica y 35°C la temperatura del sistema.

2.1.2 Medición del caudal tratado. Se medía diariamente el volumen del efluente y se dividía entre el tiempo transcurrido.

2.2 MEDIOS DE ALIMENTACIÓN

El medio de alimentación se preparaba usando:

- agua de la llave tratada con resina de intercambio iónico, para eliminar sales y destilada posteriormente.
- lactosa grado farmacéutico de Lactofrancesa S. A.

- acetato grado industrial
- medio mineral revisado para anaerobios (RAMM) en el Cuadro 2.1
- pH 7 ajustado con NaOH 2N.

Todos los medios fueron esterilizados a 1.1 kg/cm^2 durante 20 minutos antes de ser alimentados a los reactores.

El medio mineral RAMM se prepara a partir de soluciones concentradas con los diferentes reactivos y se mezclan en la proporción que se indica en la tercera columna del cuadro 2.1.

- Solución 3 de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2g/L^{-1}): Disolver directamente en 1 mL de HCl concentrado, cuando queden algunos cristales sin disolver, agregar agua hasta aforar a un litro.
- Solución 4 de oligoelementos, se disuelven perfectamente en un vaso las dos primeras sales.
- En otro vaso se disuelven los reactivos restantes excepto el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se disuelve en un recipiente por separado agregando 1 mL de HCl concentrado.

Finalmente se mezclan las cuatro soluciones y se afora a un litro con agua destilada.

Con el medio RAMM se aseguraba una adecuada dotación de nutrimentos. Así se tienen 123.85 mgPL^{-1} y 138.7 mgN^{-1} alimentado y, considerando que las concentraciones de DQO usadas van de 1000 a 8000 mgL^{-1} , se tiene que la relación DQO:P:N va desde 8.1:1.12:1 hasta 64.6:1.12:1. Estas relaciones aseguran que no habrá limitación por nutrimentos de acuerdo a Speece (1994).

Cuadro 2.1 Composición del medio mineral RAMM (Shelton y Tiedje;1984)

Reactivo	Solución madre (gL^{-1})	mL Sm L^{-1} medio	Conc en el medio (mgL^{-1})
Solución 1		50	
K_2HPO_4	7.00		350.00
Solución 2		50	
KH_2PO_4	5.40		270.00
NH_4Cl	10.60		530.00
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.50		75.00
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.00		100.00
Solución 3		10	
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.00		20.00
Solución 4*		1	
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.50		0.50
H_3BO_3	0.05		0.05
ZnCl_2	0.05		0.05
CuCl_2	0.03		0.03
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01		0.01
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05		0.05
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05		0.01
Na_2SeO_3	0.05		0.01

Sm = solución madre

2.3 INÓCULO

Se inoculó con 420 mL de lodos de SST = 39.5 gL⁻¹ y SSV= 15.4 gL⁻¹ provenientes del reactor UASB de la planta piloto de la UAM-Iztapalapa, que trata su agua residual a 17°C con So = 500 mg DQO L⁻¹. La actividad metanogénica es de 0.72 gDQO-CH₄ gSSV⁻¹ d⁻¹. Antes de cada experimento, los lodos se adaptaron a las nuevas condiciones en los reactores UASB de laboratorio con recirculación para alcanzar una velocidad ascensional de 0.7 mh⁻¹. Los sustratos usados fueron mezclas de lactosa y acetato de sodio empezando con una Bv = 0.25 gL⁻¹ d⁻¹ (TRH = 2 d) o Bx = 0.058 gDQO gSSV⁻¹ d⁻¹. Cuando la eficiencia de alimentación era de 88% se consideraba que estaba listo el inóculo. A lo largo del experimento cambió la cantidad y concentración de lodos tal como se muestra en el cuadro 2.2.

2.4 ESTABLECIMIENTO DE ESTADOS PSEUDO-ESTACIONARIOS

Para determinar los valores de un estado pseudo-estacionario en los reactores se dejaba estabilizar hasta tener, durante por lo menos 5 TRH, los valores constantes ($\pm 10\%$) en eliminación de DQO y producción de metano.

Cuadro 2.2 Características de los lodos en los reactores

Reactor	Experimentos del capítulo	Volumen de lodos (mL)	X gSSV L ⁻¹
Acidogénico	5	150	22.5
		170	29.64
		65	29.64
Metanogénico	4	400	16.50
	5	500	22.42

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.5.1 Demanda química de oxígeno (DQO)

Se usó el método de refluo cerrado (APHA, 1989) y se realizaron las diluciones necesarias para que las lecturas estuvieran dentro de un intervalo de 0 - 300 mgL⁻¹ y modificado por (Wilson y Jarbas, 1989) usando un horno de microondas casero. Se utilizó un volumen de 10 mL de muestra.

2.5.2 Ácidos grasos volátiles (AGV) totales, bicarbonato y carbonato

Se usó el método volumétrico propuesto por Powell y Archer (1989) usando 100 mL de muestra.

1. Tomar un volumen de muestra (V_m) de 100 mL y medir su pH_m.
2. Añadir NaOH hasta que pH₂ = 11.8
- 3.1 Titular HCl hasta pH₃ = 9.4. Anotar la cantidad de ácido necesario T_{2,3} para titular de pH₂ a pH₃.

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{T_{2,3} \cdot [\text{ácido}]}{f(\text{pH}_2, \text{pK}_{\text{carb}}) - f(\text{pH}_3, \text{pK}_{\text{carb}})} = \text{carbonato total}$$

3.2 Continuar la titulación ácida y anotar $V_{4,5}$ el volumen para pasar de pH_4 a pH_5 (6.9 a 4.8 $\text{pK}_{\text{carb}} = 10.33$)

3.3.- Continuar la titulación ácida hasta $\text{pH}_6 = 2.2$ que es cuando todo el CO_3^{2-} y HCO_3^- se han convertido a CO_2 .

4. Detener la titulación en $\text{pH} = 2.2$. Burbujear el matraz con aire para eliminar el CO_2 de la solución (quedará aproximadamente 0.015mM CO_2 pero esta contaminación no afectará el experimento).

5. Retrotitular con NaOH de $T_{7,8}$ volumen necesario para pasar de $\text{pH}_7 = 4.8$ a $\text{pH}_8 = 6.9$ en donde todo el AGV está efectivamente actuando como amortiguador.

$$[\text{AGV}]_{\text{tot}} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{T_{7,8} \cdot [\text{álcali}]}{f(\text{pH}_8, \text{pK}_{\text{AGV}}) - f(\text{pH}_7, \text{pK}_{\text{AGV}})}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}} = \frac{T_{6,4} \cdot [\text{ácido}] - V_m \cdot [\text{AGV}] \cdot \{f(\text{pH}_4, \text{pK}_{\text{AGV}}) - f(\text{pH}_5, \text{pK}_{\text{AGV}})\}}{V_m \cdot \{f(\text{pH}_4, \text{pK}_b) - f(\text{pH}_6, \text{pK}_b)\}}$$

En general, $[\text{carbono inorgánico total}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$

y en un principio, como ya se eliminó el CO_2 ;

$[\text{bicarbonato total}] = [\text{carbonato total}]$.

pero como siempre puede haber errores en titulación, entonces se emplea:

$$[\text{carbono inorgánico total}] = [\text{C}_{\text{inorg tot}}] = 1/2 \{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\}$$

La cantidad total de carbonato y bicarbonato presente en la muestra original puede ser determinada conociendo el pH de la muestra, pH_m .

$$[\text{CO}_3^{2-} (\text{pH}_m)] = f(\text{pH}_m, \text{pK}_b) \cdot [\text{C}_{\text{inorg tot}}]$$

$$[\text{HCO}_3^- (\text{pH}_m)] = \{1 - f(\text{pH}_m, \text{pK}_b)\} \cdot [\text{C}_{\text{inorg tot}}].$$

La capacidad amortiguadora total a un cierto pH final es directamente determinada a partir del volumen de ácido titulado entre pH_m y el pH_i .

$$\text{Capacidad amortiguadora} = \frac{T_{m,r} [\text{ácido}]}{V_m}$$

$$\text{Alcalinidad} = 5 \times 10^4 \cdot [\text{C}_{\text{inorg tot}}] \cdot \{f(\text{pH}_m, \text{pK}_b) - f(\text{pH}_i, \text{pK}_b)\} = [\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}]$$

$$\text{Alcalinidad} = 10^3 \cdot [\text{C}_{\text{inorg tot}}] \cdot \{f(\text{pH}_m, \text{pK}_b) - f(\text{pH}_i, \text{pK}_b)\} = [\text{me} \cdot \text{L}^{-1}]$$

en donde;

$$f(\text{pH}_i, \text{pK}_{a_j}) = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{a_j} - \text{pH}_i)}}$$

en donde las concentraciones indicadas en [] están expresadas en normalidad = eq·L⁻¹. Para convertirlos a mg·L⁻¹ habrá que multiplicar por su peso equivalente.

En estas reacciones de neutralización, el peso equivalente de las sustancias reaccionantes es el peso que reacciona (o proporciona) 1 mol de H⁺ = PM/no. valencias

El potencial de amortiguamiento definido por Colin (1985) como la diferencia de concentración de bicarbonatos y los ácidos grasos volátiles no-disociados (HAGV), se calcula de la siguiente forma: PA=(equivalentes de bicarbonato - equivalentes de HAGV).

2.5.3. Ácidos acético, propiónico y butírico

Se determinaron por cromatografía de gases sobre 1 mL de la muestra acidificada (10 µL de ácido clorhídrico al 50%/mL) y centrifugada (13,000 RPM durante 20 min) en una microcentrífuga Eppendorf. Del sobrenadante se tomó un volumen de 0.2 µl para inyectar al cromatógrafo.

El cromatógrafo estaba equipado con un detector de ionización de flama y una columna Megaboro, AT 1000. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

- Temperaturas del inyector, de la columna y del detector; 170, 150 y 180°C, respectivamente
- Flujo del gas acarreador (N₂) 5 mL·min⁻¹.

Curva de calibración

A partir de una solución madre de una mezcla de acetato de sodio, propionato de sodio y butirato de sodio de 100 mM (Cuadro 2.3), se preparó la curva de calibración (Figura 2.3). Cada estándar se inyectó por triplicado en el cromatógrafo. Las áreas obtenidas correspondientes a: acetato, propionato y butirato, fueron correlacionadas con las concentraciones y se realizó una regresión lineal para obtener las concentraciones de las muestras a analizar.

Cuadro 2.3 Preparación de la curva de calibración para AGV

Estándar de AGV* (mM)	HCl 50% (µL)	Agua destilada (µL)	Solución Madre** (µL)
1	10	990	10
5	10	950	50
10	10	900	100

* Estándares de la mezcla de acetato, propionato y butirato; ** mezcla de AGV 100 mM

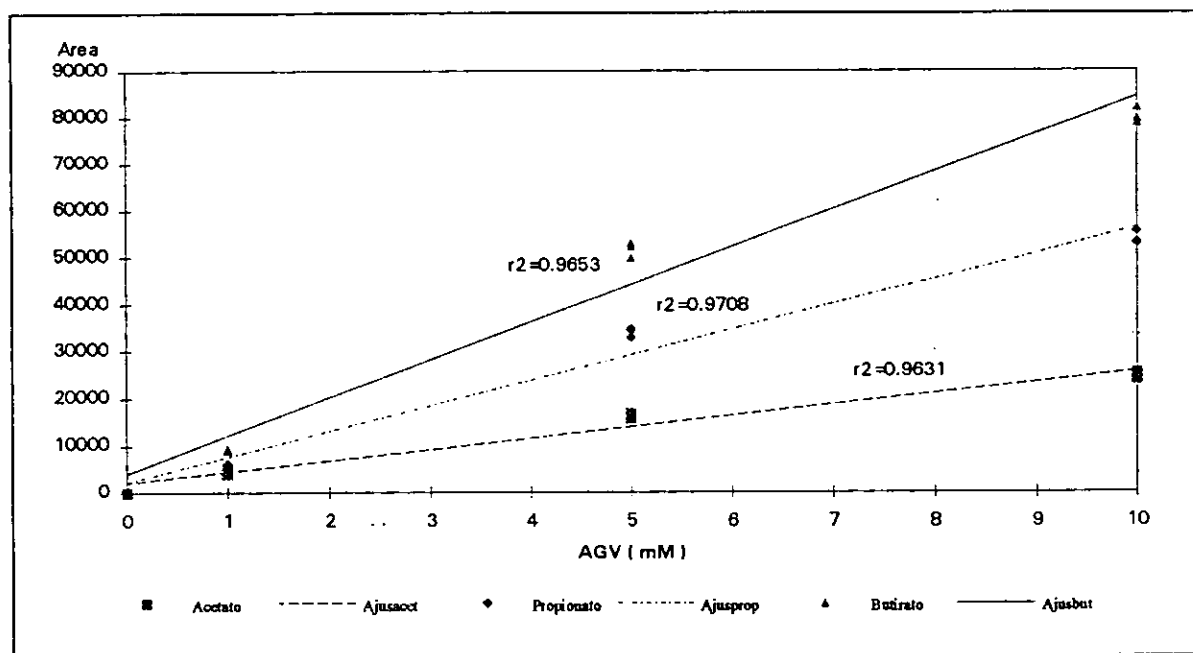


Figura 2.3. Curva de calibración para ácidos grasos volátiles (AGV). r^2 coeficiente de correlación, AjustAGV: líneas de ajuste para el acetato, propionato, butirato

2.5.4. Metano y dióxido de carbono en el biogás

Con una jeringa desechable se tomó del colector de los reactores una muestra de 5 mL de biogás y se inyectó a un tubo Hungate lleno de solución salina saturada que sería desplazada por el gas a través de una aguja hipodérmica de purga. De la fase gaseosa del tubo se tomó una muestra de 0.1 mL para analizarse en un cromatógrafo de gases Gow-Mac con detector de conductividad térmica y una columna de acero inoxidable empacada con carbosphere. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

- Temperatura del inyector 170°C
- Temperatura de la columna fué 140°C
- Temperatura del detector 190°C
- Flujo del gas acarreador (He) 30 mL/min
- Corriente de los filamentos 120 mA

Curva de calibración

Se prepararon tubos de Hungate llenos de solución salina saturada, a los cuales se les inyectó CH_4 y CO_2 en las proporciones que muestra el Cuadro 2.4.

Cada estándar fué inyectado por duplicado al cromatógrafo y se correlacionó la fracción volumétrica de cada gas en las muestras con la fracción del área de metano en el área total ($A_{\text{CH}_4}/A_{\text{tot}}$), que corresponde al área de metano entre la suma de las áreas de metano y dióxido de carbono, según se muestra en el cuadro 2.4 y en la figura 2.4.

Para tomar en cuenta el vapor de agua en el biogás, el contenido de CH_4 se ajustó mediante la siguiente expresión que proviene del balance de materia en el gas:

$$y_c = y_c'(1 - p_v/P)$$

en donde p_v es la presión de vapor del agua a 35°C (0.05549 atm), P es la presión atmosférica (0.8 atm), y_c' es la fracción mol del CH_4 o del CO_2 obtenidas por el método descrito e y_c es el valor corregido por la p_v .

Con objeto de calibrar las mediciones de CH₄ y de hacer balances de materia, se calculó la producción teórica con base en la eliminación de DQO de acuerdo a la siguiente fórmula

$$Q_{\text{CH}_4} \text{ teórica} = D(\text{So}-\text{S}) * 0.34 \text{ L CH}_4/\text{gDQO} = \text{L CH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$$

Cuadro 2.4 Preparación de la curva de calibración para CH₄ y CO₂

Tubo No.	mL CO ₂	mL CH ₄	% CO ₂	% CH ₄
1	1	9	10	90
2	3	7	30	70
3	5	5	50	50
4	7	3	70	30
5	9	1	90	10

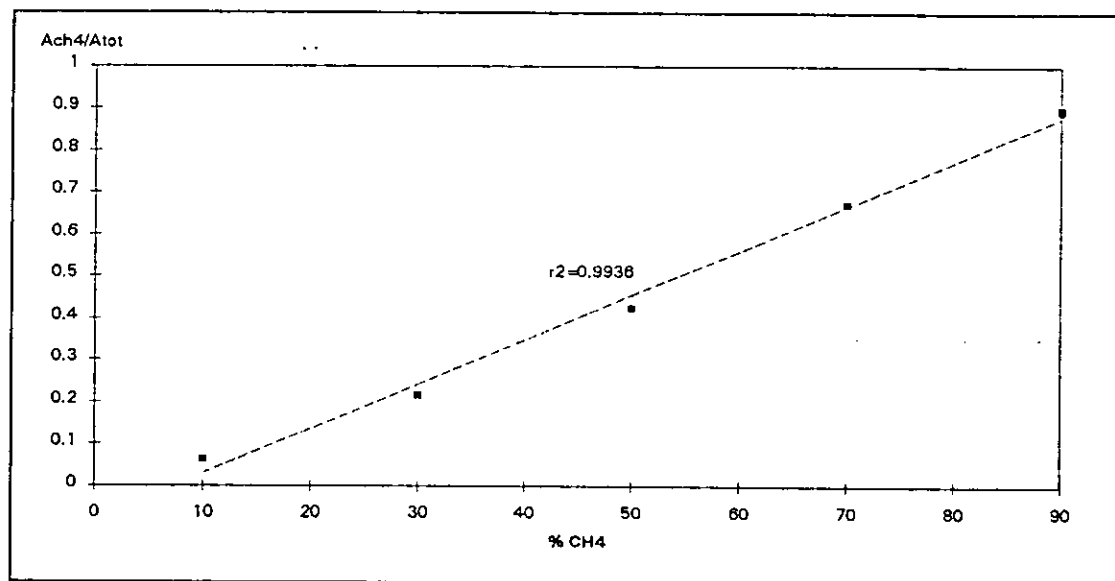


Figura 2.4 Curva de calibración para CH₄

2.5.5 Cuentas bacterianas

Se empleó la técnica del número más probable (NMP) desarrollada por García *et al.*, (1982). De acuerdo a esta técnica probabilística, la dilución progresiva de un inóculo contendrá un número de bacterias que sigue la distribución de Poisson. Todas las diluciones se hacen con medios que siendo metabolizados por las bacterias den una reacción fácilmente identificable.

Para contar las bacterias fermentativas se incubaron en medio de lactosa y se determinó su presencia por la turbidez del medio.

La presencia de bacterias OHPA y metanogénicas se determinó por la presencia de metano tras incubar a las primeras en medios que contienen ácidos propiónico y butírico (OHPA_{propiónicas} y OHPA_{butíricas}, respectivamente), en medio de acetato (las acetoclásticas) y en atmósfera de H₂ y CO₂ para las hidrogenotrofas.

Todos los tubos se incubaron por 30 días a 35°C. Los resultados se reportan por cantidad de SSV presentes en el inóculo inicial.

3

MODELO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA Y SELECCIÓN DE ESTRATEGIAS DE CONTROL

Se elabora un modelo matemático de la digestión anaerobia en dos etapas en reactores UASB que toma en cuenta la acumulación y purga periódica de células y se acopla a tres tipos de estrategias de control con distintos requerimientos analíticos y fundamentación teórica. Por simulación se analizan las propiedades dinámicas de las estrategias. Los resultados de este capítulo fueron publicados en el artículo:

Álvarez J., Monroy O. y Ruiz-C V.(1992)."Model and control strategies of a two stage anaerobic digester". En *Modeling and control of Biotechnical processes 1992*. Eds. M.N. Karim y G.Stephanopoulos. Pergamon Press, pp. 191-194. NY, EEUUA.

3

MODELO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA Y SELECCIÓN DE ESTRATEGIAS DE CONTROL

3.1 RESUMEN

Se describe un modelo para una sistema de digestión anaerobia en dos etapas que toma en cuenta la retención y acumulación de biomasa en un reactor UASB el cual se purga periódicamente con lo que se crean pequeños estados transitorios o pseudo-estacionarios.

Se proponen tres estrategias de control, una adaptable de linearización externa (LE), una de conversión logarítmica (LA), y una última de tipo proporcional-integral (PI). Mediante simulaciones, se muestran las ventajas y desventajas de cada una de ellas. La PI es la más sencilla de operar pues requiere solamente de los análisis de la DQO sin añadir bicarbonato, pero únicamente se logra estabilizar a costa de grandes variaciones en la tasa de dilución. La estrategia LE requiere además de las mediciones de DQO, las de CH_4 y CO_2 , sin embargo, se obtiene un control mas estable, con menos manipulación de la tasa de dilución (D) y adición constante de bicarbonato.

3.2 INTRODUCCION

En este capítulo, se hacen simulaciones de la digestión anaerobia en dos etapas y se encuentran los límites de la degradación de la materia orgánica para las condiciones introducidas. Se usa un modelo de la digestión anaerobia basado en el de Van Breusegem *et al* (1990) mostrado en el Apéndice 3.1. Es un modelo de dos poblaciones (ec. A3.1 y A3.6) que toma en cuenta la producción y consumo de H_2 , con lo que se explican las variaciones en la composición de gas (ec. A3.10 y A3.11), se consideran además algunas de las propiedades dinámicas de los digestores como son las amplitudes de las oscilaciones causadas por las variaciones periódicas en la alimentación (ec. A3.18) y por el efecto de la acumulación y purga de la biomasa (ec. A3.16). Las constantes de velocidad específica de crecimiento (μ) se calculan considerando la influencia del pH; para las metanogénicas, se introduce la inhibición por sustrato de AGV no disociados (ec. A3.13). El equilibrio fisicoquímico se considera con base en la generación y consumo, biológico y químico, de bicarbonato (ecuación A3.4 y A3.9). Los TRH de ambos reactores son iguales a un día y se supone que en el reactor metanogénico no hay acidogénesis por lo tanto, $S_i = S_{it} + A_{it}$, en donde i puede ser 1 para el reactor acidogénico y 2 para el reactor metanogénico.

A este modelo se le introducen tres estrategias de control, una adaptable de linearización externa(LE), un control exponencial de aproximación logarítmica (LA) y una proporcional-integral robusta (PI) con objeto de comparar la efectividad de cada una. El objetivo de las tres estrategias es mantener una concentración consigna de DQO a la salida del reactor metanogénico, siendo las variables de control, la manipulación de la tasa de dilución y la adición de bicarbonato al reactor metanogénico. Se simula el comportamiento de las tres estrategias de control ante variaciones en la carga orgánica.

Para resolver el problema de regulación del sistema de digestión de dos etapas, se consideran tres lazos de control independientes. Dos de ellos se usan para controlar la concentración de bicarbonato (B_{1t} y B_{2t}) mediante la adición de bicarbonato en cada reactor

(Bañ_t). Un tercer lazo proporciona un grado de libertad adicional para satisfacer el requisito de calidad de agua ($S_{2t} = S_t = S_{2t} + A_{2t}$) a través de la manipulación de la tasa de dilución.

3.2.1 Estrategia adaptable de linearización externa (LE)

Este tipo de control toma en cuenta las no-linealidades del proceso tal como se describe en la sección 1.8. El diseño de una ley de control por LE requiere de un modelo dinámico de las variables a controlar como el que se muestra en el Apéndice 3.1. Para evitar las incertidumbres en la estimación de las constantes específicas de crecimiento μ_i , los coeficientes de rendimiento Y_j , (ver sección 1.7.1) y la concentración de células activas X_i , se sustituyen por una variable medible en línea, de acuerdo a la estrategia de Bastin y Dochain (1990). Combinando las expresiones del modelo de digestión anaerobia tal como se muestra en el apéndice 3.2, de manera de agrupar los Y_j de la ecuaciones individuales en dos coeficientes globales no lineales α_m y α_c y las expresiones $\mu_i X_i / Y_i$ sustituir las por la expresión directa de su actividad, que es la producción de los gases Q_{CH_4} y Q_{CO_2} , haciendo la DQO total (S) como la suma de los carbohidratos (S_i) y los AGV (A_i) en cada reactor, $S_{it} = S_{it} + A_{it}$ y haciendo un balance de cationes ($Z_{it} = b_{it} + A_{it}$ en eqL^{-1}), se obtienen las expresiones del balance dinámico de sustrato S_i en la ecuación 3.1 y de bicarbonato libre B_i en la ecuación 3.2:

$$\frac{dS_{i,t}}{dt} = -\alpha_m Q_{m,i} + \alpha_c Q_{c,i} + D_{i,t} [S_{(i-1),t} - S_{i,t}] \quad (3.1)$$

$$\frac{dB_{i,t}}{dt} = -\beta_m Q_{m,i} + \beta_c Q_{c,i} + D_{i,t} [B_{(i-1),t} - B_{i,t} + Bañ_{i,t}] \quad (3.2)$$

en donde los subíndices m y c corresponden a metano y bióxido de carbono respectivamente; t, el tiempo; añ, es el bicarbonato añadido; el subíndice i toma los valores 1 o 2 para los reactores ácido y metanogénico, respectivamente.

Nótese que las velocidades de cambio de S y B dependen de los valores de sus concentraciones, de los coeficientes globales desconocidos α_j y β_j , (j corresponde a m, de metano o a c, de bióxido de carbono) de la producción de los gases y de las concentraciones de sustrato y B. Estas últimas se obtienen por los métodos estándar, fuera de línea, de la DQO, B y las mediciones de gases por desplazamiento de una columna de agua para medir el caudal y por cromatografía de gases para determinar su composición.

Una aproximación de Euler a las derivadas en el tiempo de S y PA (ecuaciones 3.1 y 3.2, respectivamente) describe el comportamiento dinámico del reactor metanogénico durante intervalos finitos (ecuaciones 3.3 y 3.4). Lo mismo puede hacerse para el reactor acidogénico, cambiando adecuadamente los subíndices.

$$S_{2,t+T} = S_t - T\alpha_m Q_{m,t} + T\alpha_c Q_{c,t} + TD_{2,t}(S_{1,t} - S_{2,t}) \quad (3.3)$$

$$PA_{2,t+T} = PA_{2,t} + T\beta_m Q_{m,t} - T\beta_c Q_{c,t} + TD_{2,t}(PA_{1,t} - PA_{2,t} + Bañ_{2,t}) \quad (3.4)$$

en donde T es el periodo de muestreo en d y PA = HCO_3^- -HAGV en eqL^{-1} .

Se puede suponer que en el reactor acidogénico, las bacterias acidogénicas transforman en AGV toda la materia orgánica que entra al reactor; por lo tanto, su mantenimiento es despreciable ($Y_1 = Y_3$) y en el reactor metanogénico, como ya se había mencionado, no hay bacterias acidogénicas. Ambas suposiciones implican que $\alpha_c = 0$, por lo que la ecuación 3.3 queda:

$$S_{t+T} = S_t + T[-\alpha_m Q_{m,t} + D_t(S_{1,t} - S_{2,t})] \quad (3.5)$$

Sea S^* la concentración consigna en DQO. Si se quiere que el error de regulación, ($\epsilon_t = S^* - S_t$), tienda exponencialmente a 0 ($\epsilon_t = \epsilon_0 \exp(-ct)$, con $0 < c < 1$), entonces, de $\epsilon_{t+T} = c\epsilon_t = S^* - S_{t+T}$

$$\begin{aligned} S_{t+T} - S_t &= (S^* - c\epsilon_t) - S_t = S^* - c(S^* - S_t) + S_t \\ &= (1 - c)(S^* - S_t) \end{aligned} \quad (3.6)$$

De 3.5 y 3.6:

$$(1 - c)(S^* - S_{2,t}) = T[-\alpha_m Q_{m,t} + D_{2,t}(S_{1,t} - S_{2,t})]$$

Así, la orden de control se establece despejando a D_t de la ecuación anterior. Como α_m es desconocida, se requiere la estimación en tiempo real de α_m .

$$D_t = \frac{T(1 - c)(S^* - S_{2,t}) + T\alpha_m Q_{m,t}}{T(S_{1,t} - S_{2,t})} \quad (3.7)$$

De manera similar, se establece la cantidad de bicarbonato que debe ser añadido para conservar una concentración de consigna, PA^* .

$$Bañ_{2,t} = (T(PA_{2,t+T} + PA_{2,t}) - T\beta_m Q_{m,t} + T\beta_c Q_{c,t})/TD_t - (PA_{1,t} - PA_{2,t})$$

$$Bañ_{2,t} = \frac{(1-d)(PA^* - PA_{2,t}) - \beta_m Q_{m,t} + \beta_c Q_{c,t}}{D_t} - (PA_{2,t-1} - PA_{2,t}) \quad (3.8)$$

en donde β_m y β_c son las estimaciones en tiempo real de β_m y β_c , respectivamente.

Los parámetros α_{e1} , β_{e1} y β_{e2} se pueden estimar en línea a partir de las ecuaciones 3.7 y 3.8 mediante un algoritmo recursivo de mínimos cuadrados, con un factor Γ de olvido ($0 < \Gamma < 1$) tal como se muestra en el Apéndice 3.3. A este control adaptable se le puede llamar LE Dochain y Bastin (1985).

Renard *et al.*, (1988) implementaron con éxito el algoritmo 3.7 obteniendo un buen control contra aumentos en la Bv. Polihnorakis *et al.*, (1993) lo usaron en un digestor de aguas municipales de 1600 m³. Dochain *et al.*, (1988) lo usaron para control mediante adición de bicarbonatos.

Los parámetros α_j y β_j agrupan las constantes de rendimiento y se estiman de manera adaptable mediante un algoritmo de mínimos cuadrados según se muestra en los Apéndices 3.2 y 3.3.

El parámetro de control c se selecciona de tal manera que se reduzcan las variaciones de la acción de control e incremente la estabilidad de los lazos cerrados; se llama también la ganancia del controlador. Es un parámetro de diseño que representa el tiempo medio de asentamiento del reactor bajo arranques y perturbaciones. Se selecciona de tal manera que reduzca las variaciones de la acción de control e incremente la estabilidad de los lazos cerrados. En el apéndice 3.4 se muestra como se seleccionan las ganancias de un controlador proporcional y de un proporcional integral.

3.2.2 Estrategia Lakrori de aproximación logarítmica (LA).

El control Lakrori (1989), es un acercamiento no lineal que toma en cuenta las restricciones positivas ($U_k > 0$ y $Y_k > 0$) de una manera simple: la conversión logarítmica de la respuesta Y .

La estrategia de control se describe en la figura 3.1.

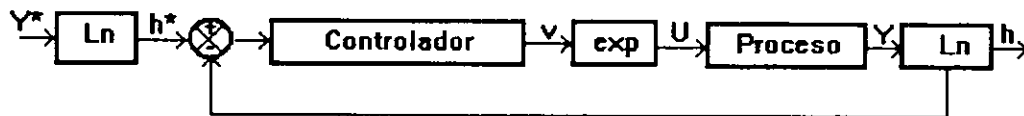


Figura 3.1. El principio del control LA (tomado de van Breusegem *et al.*, 1990). El controlador puede ser de cualquier tipo clásico; PI en este caso.

Si el controlador PI usado es:

$$V_k = V_{k-1} + (h_{k-1} - h_k)K1 + (h_k^* - h_k)K2 \quad (3.9)$$

El controlador digital LA correspondiente es:

$$U_k = U_{k-1} \left[\frac{Y_{k-1}}{Y_k} \right]^{K1} * \left[\frac{Y_k^*}{Y_k} \right]^{K2} \quad (3.10)$$

en donde $U_k = \exp(V_k)$ y $h_k = \ln(Y_k)$. Algunas técnicas usadas para seleccionar los parámetros $K1$ y $K2$ los presentan Van Breusegem *et al.*, (1990).

3.3.3 Estrategia Proporcional-Integral.

Suponiendo que no hay posibilidad de medir los caudales de producción de gas, ni las concentraciones de sustrato intermedias, ni las concentraciones de biomasa, se obtiene el siguiente modelo aproximado, entrada-salida:

$$\frac{dS_{2,t}}{dt} = D_2(S_{1,t} - S_{2,t}) \quad (3.11)$$

Al combinarse un modelo de referencia de segundo orden con la ecuación dinámica (7), se puede obtener la siguiente expresión de control proporcional-integral:

$$D_{2,t} = \frac{1}{(S_{1,t} - S_{2,t})} - \left[-Gp_S (S_{2,t} - S^*) - Gi_S \int_0^t (S_{2,t} - S^*) dt \right] \quad (3.12)$$

Bajo ciertas incertidumbres paramétricas y dinámicas no modeladas, una acción proporcional pura conduce a desajustes en el estado estacionario que son eliminados por la acción de la parte integral del controlador como se ve en el Apéndice 3.2 y se pueden obtener expresiones parecidas para el lazo de bicarbonato (ecuación 3.13).

$$D_{2,t} = \frac{1}{(PA_{1,t} - PA_{2,t})} * \left[-Gp_{PA} (PA_{1,t} - PA_{2,t}) - Gi_{PA} * \int_0^t (PA_{2,t} - B^*) dt \right] \quad (3.13)$$

3.3 MATERIAL Y MÉTODOS

El programa empleado fue hecho en Turbo Pascal. La integración de las ecuaciones diferenciales se hace por el método de Runge-Kutta (Carnahan *et al.*, 1969) en una versión de Ruiz Carmona y Najim (1988) con 4 pasos de integración. Se usó una computadora personal 386 sin coprocesador matemático por lo que cada simulación tardaba alrededor de 5 minutos (Apéndice 3.5).

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3.2 muestra la dinámica del proceso de lazo abierto para una $D = 0.5 \text{ d}^{-1}$ bajo una perturbación senoidal en la concentración de entrada del sustrato (S_0) y una adición continua de bicarbonato $Bañ_1 = 0.05 \text{ eqL}^{-1}$. Ahí se observa que: mientras para la primera etapa, la concentración de sustrato ($S_{1,t}$) sigue la perturbación, en la segunda etapa tal perturbación se amortigua y el valor de $S_{2,t}$ baja hasta 2 gL^{-1} y el efecto de la perturbación de entrada se desvanece.

Para comparar las tres estrategias de control descritas, se llevaron a cabo tres corridas de simulación. Se sujetó a la misma perturbación senoidal de la variable de entrada $S_{0,t}$ que la usada en el caso sin control y se fijaron las siguientes concentraciones de consigna:

- en el efluente de la primera etapa; $Bañ_1^* = 0.0015 \text{ eqL}^{-1}$
- en el de la segunda; $S^* = 1 \text{ gDQOL}^{-1}$ y $Bañ_2^* = 0.04 \text{ eqL}^{-1}$

En la figura 3.3 se muestran las respuestas numéricas de la variable S_t (concentración de salida del segundo reactor), para cada una de las tres estrategias de control. Se aprecia que, con la estrategia PI, la S_t tarda más (130 días) en alcanzar la concentración consigna y cuando lo hace tiene las más amplias oscilaciones. Incluso cuando pasa por debajo de S^* (días 85 a 120), su dinámica de regreso es lenta. La estrategia LA presentó un ajuste más rápido (en 80 días) pero aún conserva oscilaciones para mantenerse alrededor de la S^* . Es importante observar que la concentración S_t lograda por estas dos estrategias estuvo por debajo de S^* la mayor parte del tiempo. El mejor comportamiento lo ofreció la estrategia EL porque ajustó la S_t al valor consigna S^* en 60 días (aunque no se aprecia en la figura 3.3) y con mínimas variaciones, a diferencia de las otras dos estrategias de control.

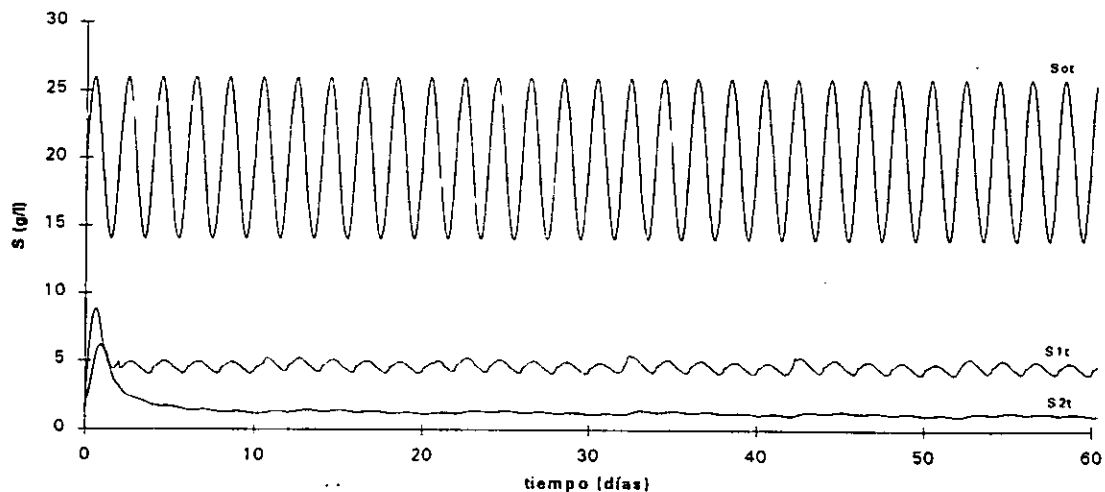


Figura 3.2 Dinámica de la concentración de sustrato. A la entrada ($S_{0,t}$) y a las salidas ($S_{1,t}$ y $S_{2,t}$) de los dos reactores en etapas, sin control, a una $D = 0.5 \text{ d}^{-1}$ y $Ba\tilde{n}_{1,t} = 0.05 \text{ eqL}^{-1}$

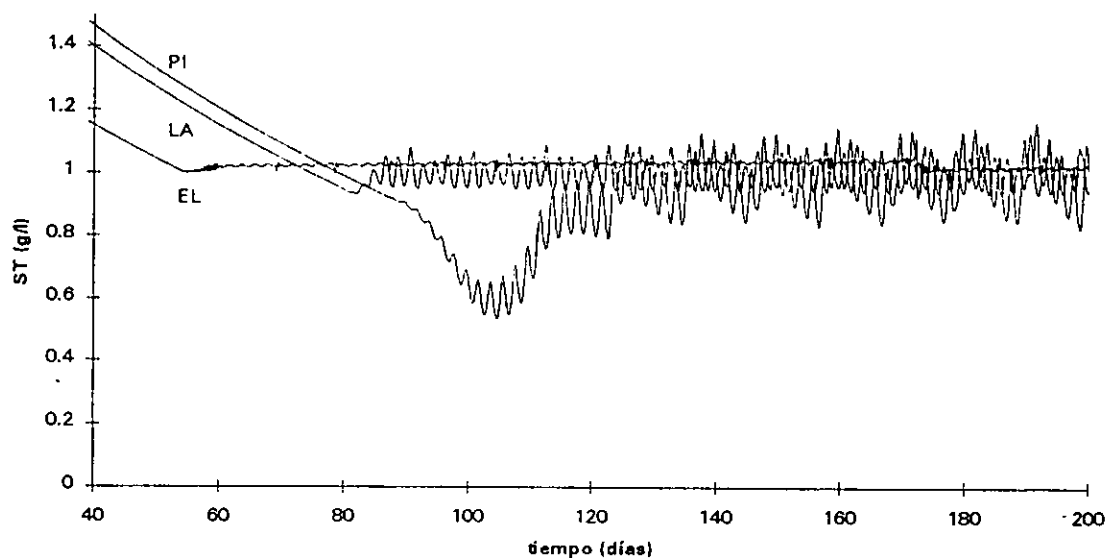


Figura 3.3 Comparación entre las concentraciones de sustrato a la salida ($S_{1,t}$ y $S_{2,t}$) de los dos reactores en etapas sujetos a las distintas estrategias de control (PI, LA y EL) con $S^* = 1 \text{ gL}^{-1}$

Al comparar estos resultados con los de la figura 3.4, que muestra la tasa de dilución D que se debe aplicar para obtener S^* para cada estrategia, se observa que:

a) La estabilidad en el valor de S_t se da a expensas de una variación de D_t que sigue la perturbación de $S_{0,t}$. Como era de esperarse, la PI (Fig.3.4.c) sigue una oscilación senoidal con aumento suave en la amplitud pero mayor que el de las estrategias LA (Fig. 3.4.b) y EL (Fig. 3.4.a), las cuales, tienen oscilaciones aparentemente caóticas con frecuencias repetitivas y amplitudes de oscilación que van en aumento.

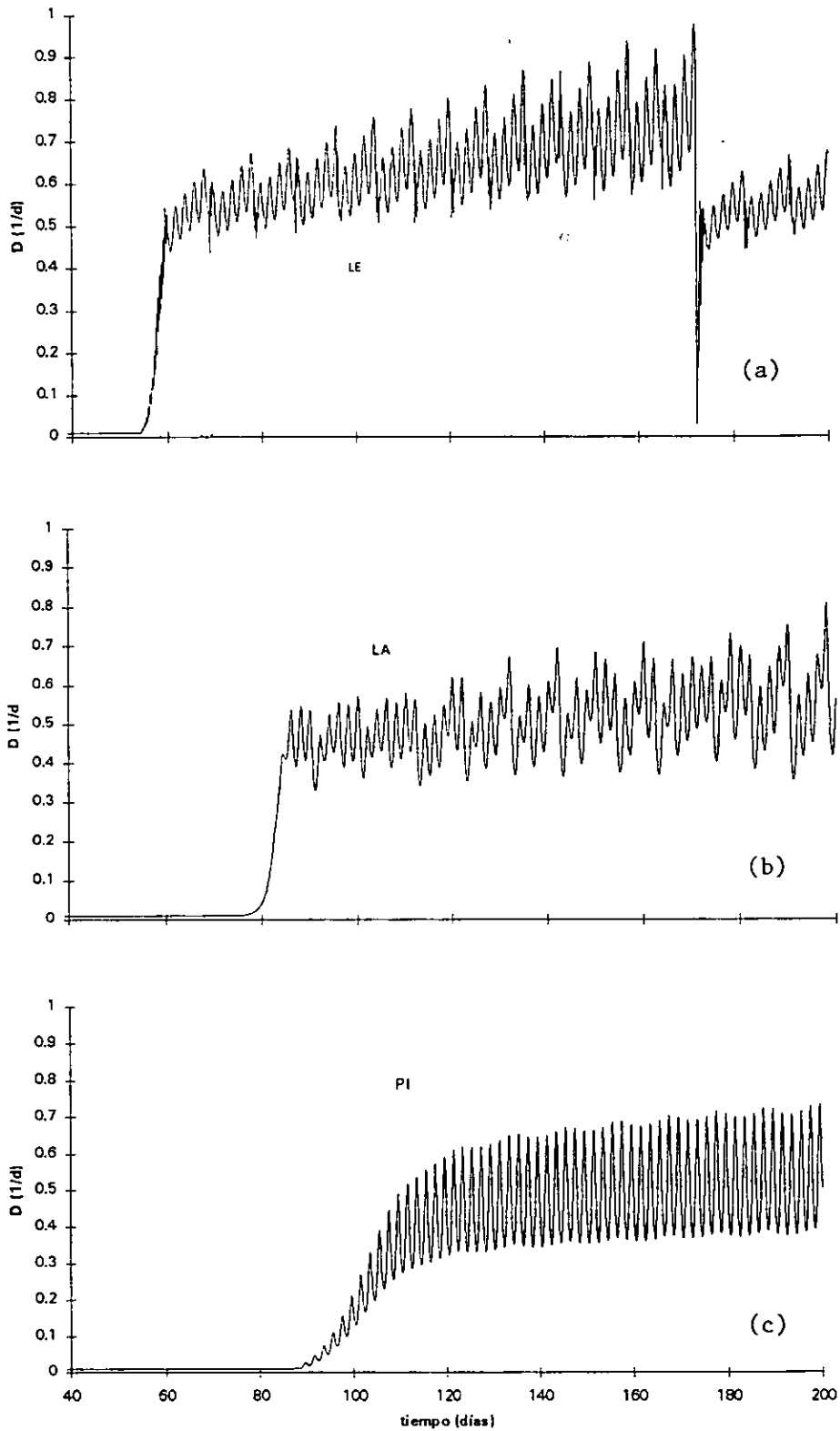


Figura 3.4 Comparación entre las tasas de dilución (D_t) que debían aplicarse por las distintas estrategias de control (EL, LA y PI) para lograr las concentraciones de salida ($S1_t$ y $S2_t$) de la figura 3.3

b) El tiempo de arranque del reactor fue de 60, 80 y 90 días para las estrategias EL, LA y PI, respectivamente. Aunque los valores de D , tienden a aumentar, la operación controlada por la estrategia EL, lo hace más rápidamente y alcanza valores más altos que tienen que ser compensados en el día 170, cuando prácticamente se detiene el reactor y vuelve a repetir el ciclo como resultado de una purga simultánea en los dos reactores (acción que no ocurriría en una operación real). La estrategia LA arranca en $D = 0.5 \text{ d}^{-1}$ y a partir de ahí aumenta la D más suavemente. La PI presenta la mayor variación en D también con un promedio de 0.5 d^{-1} .

Sin embargo, aunque la estrategia PI pone el reactor en marcha más tarde y más lentamente, no requiere de la adición externa de bicarbonato según se puede apreciar en la figura 3.5, que también muestra que la estrategia EL presenta oscilaciones armónicas en la adición de bicarbonato $\text{Bañ}_{1,t}$. La estrategia LA manda la adición de bicarbonato de manera aparentemente caótica.

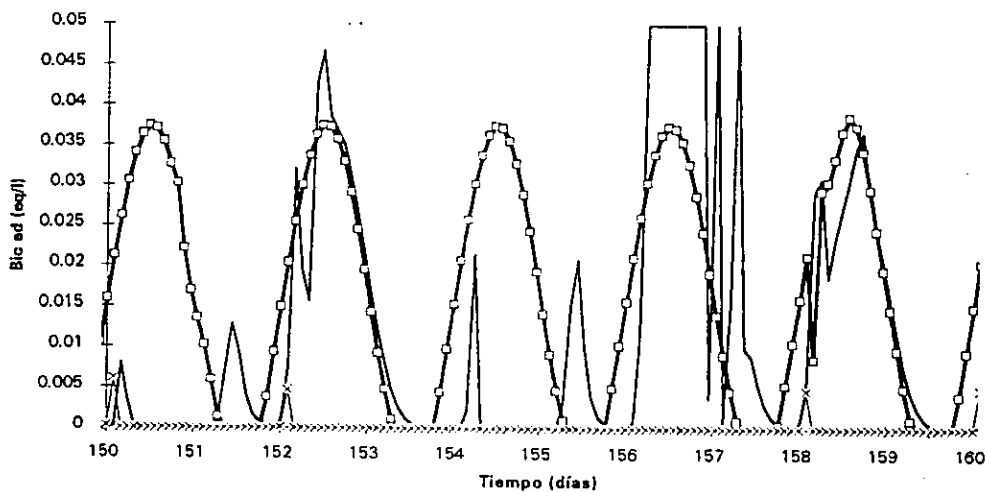


Figura 3.5 Comparación entre concentraciones de bicarbonato que debían añadirse ($\text{Bañ}_{1,t}$) de acuerdo a las distintas estrategias de control PI (x), LA(-) y EL(□) para lograr las concentraciones de salida ($S_{1,t}$ y $S_{2,t}$) de la figura 3.3

Dado que las tres estrategias tienen como consigna $S^* = 0.5 \text{ gL}^{-1}$ y que $S_t = S_{2,t} + A_{2,t}$, entonces alcanzan la misma concentración de AGV. El tiempo que tardan en iniciar las oscilaciones es igual al tiempo de puesta en marcha del reactor con cada estrategia (figura 3.6).

Como conclusión global, se puede decir que la estrategia EL mostró el mejor control de lazo cerrado. Sin embargo, debido a que requiere de seis mediciones: de DQO y bicarbonatos de entrada y salida y dos de gases (volumen y fracción molar) para la estimación de parámetros, esta estrategia resulta más cara que las otras dos para una operación de planta. La estrategia robusta proporcional (PI), si bien no mantiene un control estrecho del proceso, es capaz de controlar el reactor, siempre y cuando las constantes de sintonía c sean las adecuadas y soporten las variaciones de la carga orgánica. Su ventaja consiste en que requiere de solo dos medidas de DQO, pues se demuestra que el esfuerzo de control de bicarbonatos es mínimo.

Para poder aplicar una estrategia sencilla, robusta y que ejerza un control cercano del reactor, se requiere conocer mejor la dinámica del proceso de digestión anaerobia (cinética, equilibrios) y seleccionar estructuras de control adaptable (parámetros de ganancia y lazos), adecuadas para el manejo estable del reactor. Por ello, una mezcla de la sencillez del control PI y la precisión del LE puede dar una estrategia adecuada al medio industrial de México.

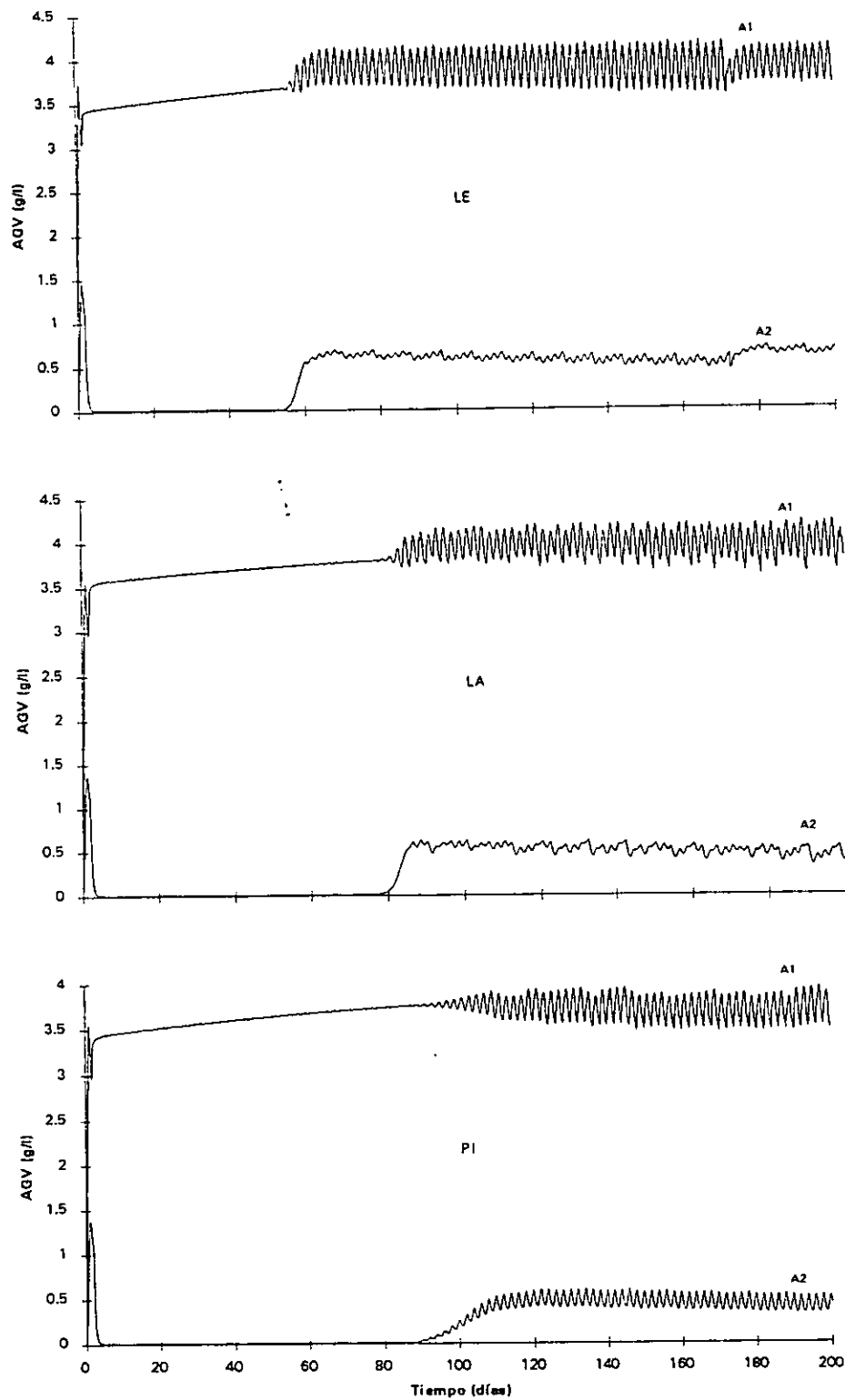


Figura 3.6 Comportamiento de los AGV con las tres estrategias. Se aprecian los mismos niveles de AGV con las tres pero la oscilación empieza en el momento de la puesta en marcha

BALANCES EN EL REACTOR ACIDOGÉNICO

De biomasa [crecimiento - salida]

Ec. A3.1.

$$\frac{d}{dt} X_a := \mu_a \cdot X_a - P \quad (1)$$

De sustrato [consumo + entrada - salida]

$$\frac{d}{dt} S_1 := \frac{-(\mu_a \cdot X_a)}{Y_1} + D_1 \cdot (S_0 - S_1) \quad D_1 := \frac{F}{V_1} \quad (2)$$

De AGV [-salida + producción]

$$\frac{d}{dt} A_1 := D_1 \cdot (A_0 - A_1) + \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_3} \quad (3)$$

De bicarbonato [entrada - salida - consumo por neutralización de AGV de entrada y producido por X_a]

$$\frac{d}{dt} B_1 := D_1 \cdot \left[B_0 - B_1 - \frac{A_0}{M} \right] - \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_3 \cdot M} \quad (4)$$

De gases [producción de H_2 y CO_2 por X_a]

$$Q_{H_2} := \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_7} \quad Q_{CO_2} := \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_5} \quad (5)$$

BALANCES EN EL REACTOR METANOGENICO

De biomasa [crecimiento - salida]

$$\frac{d}{dt} X_m := \mu_m \cdot X_m - P \quad (6)$$

De sustrato que no es AGV [salida del primer reactor - salida no convertida del segundo]. Se supone que no hay reacción o que $S_1 = S_2$

$$\frac{d}{dt} S_2 := D_2 \cdot (S_1 - S_2) \quad \square \quad D_2 := \frac{F}{V_2} \quad \square \quad (7)$$

De AGV [entrada - salida - consumo por las metanogénicas]

$$\frac{d}{dt} A_2 := D_2 \cdot (A_1 - A_2) - \frac{\mu_m \cdot X_m}{Y_2} \quad \square \quad (8)$$

De bicarbonato [entradas proveniente del primer reactor - salida - consumido en los AGV que entran y en los que producen las bacterias metanogénicas].

$$\frac{d}{dt} B_2 := D_2 \cdot \left[B_1 - B_2 - \frac{A_1}{\pi} \right] + \frac{\mu_m \cdot X_m}{\pi \cdot Y_2} \quad \square \quad (9)$$

Tasa volumétrica de producción de metano por la reacción acetoclástica.

$$Q_{CH_4} := \frac{\mu_m \cdot X_m}{Y_4} \quad \square \quad (10)$$

[Producción de CO₂ por las bacterias acetogénicas - consumo por las metanogénicas].

$$Q_{CO_2} := \frac{\mu_m \cdot X_m}{Y_6} - Q_{CH_4} \quad \square \quad (11)$$

en donde:

μ_a y μ_m son las velocidades específicas de crecimiento de las bacterias acidogénicas y metanogénicas afectadas por las funciones $I_a(pH)$ e $I_m(pH)$ descritas en las Ecs. 14a y 14b.

$$\mu_a := \frac{\mu_{max} \cdot I_a}{a + \frac{K_{sa}}{S_1}} \quad \square \quad (12)$$

$$\mu_m := \frac{\mu_{max} \cdot I_m}{m \left(a + \frac{K_{sm}}{A_2 \cdot \phi_i} + \frac{A_2 \cdot \phi_i}{K_I} \right)} \quad (13)$$

Los factores de inhibición por pH de las ecuaciones 1.12 y 1.13

$$I_a := \exp \left[-0.5 \cdot (\text{pH}_1 - 5.5)^2 \right] \quad (14a)$$

$$I_m := -\text{pH}_2^2 + 14 \cdot \text{pH}_2 - 48 \quad (14b)$$

ϕ_i es la fracción de AGV no ionizados obtenida a partir de la ecuación de Henserson-Hasselbalch (Lehninger, 1970; ecuación 1.36)

$$\phi_i := \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}} \quad \text{ó} \quad \phi_i := \frac{\text{HAGV}}{\text{HAGV} + \text{AGV}} \quad (15)$$

P es la función de purga de biomasa. Permite que la biomasa se acumule hasta 35 g/L, en ese momento le resta 10 g/L

$$P := 0 \quad \text{Si} \quad X < X_{imx} \quad \text{ó} \quad X_{imx} := 30 \cdot \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \quad (16)$$

$$P := \frac{-10}{dt} \quad \text{Si} \quad X > X_{imx}$$

El pH y la fracción de CO₂ disuelta se calculan con las ecuaciones de Henderson-Hasselbalch y de la Ley de Henry para los equilibrios HCO₃⁻/H₂CO₃ y CO₂(gas)/CO₂(liq).

$$\text{pH} := \text{pKa} + \log \left[\frac{B_i}{\text{CO}_2\epsilon} \right] \quad \text{ó} \quad \text{CO}_2\epsilon := p_{\text{CO}_2} \cdot H_e \quad (17)$$

La función senoidal para simular las variaciones en la concentración de DQO del influente es:

$$S_o := S_o + 6 \cdot \text{Sen} \left[\frac{\pi \cdot t}{i} \right] \quad (18)$$

en donde S_o es el valor medio, la frecuencia es π/h y la amplitud de la variación es de 6 g/L.

En donde:

Constante específica de crecimiento máximo

$$\mu_{\max 1} := 0.56 \cdot d^{-1} \quad \mu_{\max 2} := 0.3 \cdot d^{-1}$$

Constantes de afinidad

$$K_{s1} := 4.6 \cdot \frac{g}{L} \quad K_{a2} := 0.165 \cdot \frac{g}{L}$$

Constantes de rendimiento

$$Y_1 := 0.1 \cdot \frac{g \text{ X1}}{g \text{ S}} \quad Y_2 := 0.04 \cdot \frac{g \text{ X2}}{g \text{ VFA}} \quad Y_3 := 0.2513 \cdot \frac{g \text{ X1}}{g \text{ VFA}}$$

$$Y_4 := 0.1116 \cdot \frac{g \text{ X2}}{D \text{ CH}_4} \quad Y_5 := 1.1481 \cdot \frac{g \text{ X1}}{L \text{ CO}_2} \quad Y_6 := 0.1116 \cdot \frac{g \text{ X2}}{L \text{ CO}_2}$$

$$Y_7 := 0.7653 \cdot \frac{g \text{ X1}}{L \text{ H}_2} \quad k_8 := 0.25 \cdot \frac{L \text{ CH}_4}{L \text{ H}_2} \quad k_9 := 0.25 \cdot \frac{L \text{ CO}_2}{L \text{ H}_2}$$

$$X_{1mx} := 30 \cdot g \cdot L^{-1} \quad X_{2mx} := 20 \cdot g \cdot L^{-1}$$

Constantes de equilibrio

pKa := 6.4 bicarbonato

M := 74 peso molecular promedio de los AGV

$$H_e := 0.0246 \cdot \frac{\text{molCO}_2}{\text{atm} \cdot L}$$

Constante de He para el CO2 A 35oC

$$\frac{d}{dt} X_a := \frac{\mu_a \cdot X_a}{t} - \frac{P}{t} \quad \square \quad (1)$$

Si es flujo mezclado

$$P := D \cdot X_i \quad \square$$

$$\frac{d}{dt} X_m := \frac{\mu_m \cdot X_m}{t} - \frac{P}{t} \quad \square \quad (2)$$

Si es modelo purga

$$P = S_i \quad \text{Si } X_t > 35 \\ \text{entonces } X_t = 0.825 X_{t-1}$$

$$\frac{d}{dt} S := \frac{-\left[\frac{\mu_a \cdot X_a}{t}\right]}{Y_1} + D \cdot \left[\frac{S_o}{t} - \frac{S_1}{t}\right] \quad \square \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} A := \frac{-\left[\frac{\mu_m \cdot X_m}{t}\right]}{Y_2} - D \cdot \frac{A}{t} + \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_3} \quad \square \quad (4)$$

$$Q_{CH_4} := \frac{\frac{\mu_m \cdot X_m}{t}}{Y_4} \quad \square \quad (5)$$

$$Q_{CO_2} := \frac{\frac{\mu_a \cdot X_a}{t}}{Y_5} + \frac{\frac{\mu_m \cdot X_m}{t}}{Y_6} \quad \square \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} Z := D \cdot \left[\frac{B_o}{t} - \frac{Z}{t}\right] \quad \square \quad (7)$$

$$P_A := \left[\frac{B}{t} - \frac{A_H}{t}\right] \quad \square = Z - \frac{A}{M} \quad \square \quad (8)$$

CONSUMO DE LA DQO

Haciendo $S = S_1 + A =$ DQO total a la salida, se obtiene:

$$\frac{d}{dt} S := -\left[\frac{\mu_a}{Y_1} \cdot X_a\right] + D \cdot (S_o - S) - \frac{\mu_m}{Y_2} \cdot X_m + \frac{\mu_a}{Y_3} \cdot X_a \quad \square \quad (9)$$

de las ecuaciones (5) y (6) se tiene una medida de la velocidad de crecimiento con base en la producción de gas.

$$\mu a \cdot Xa := \left[QCO2 - \frac{Y4}{Y6} \cdot QCH4 \right] \cdot Y5 \quad (10)$$

$$\mu m \cdot Xm := QCH4 \cdot Y4 \quad (11)$$

Sustituyendo (10) y (11) en (9) se tiene la ecuación que describe el comportamiento dinámico de S en términos de los coeficientes de rendimiento no lineales αm y αc

$$\frac{d}{dt} S := -\alpha m \cdot QCH4 + \alpha c \cdot QCO2 + D \cdot (So - S) \quad (12)$$

En donde $\alpha 1$ y $\alpha 2$ son:

$$\alpha 1 := \left[\frac{Y4}{Y6} \cdot \left[\frac{Y5}{Y3} + \frac{Y5}{Y1} + \frac{Y6}{Y2} \right] \right] \quad \alpha 2 := Y5 \cdot \left[\frac{1}{Y3} - \frac{1}{Y1} \right] \quad (13)$$

αm tiene unidades gS/LCH4 y αc gS/LCO2

PRODUCCION DE POTENCIAL DE AMORTIGUAMIENTO (PA)

derivando (8) con respecto al tiempo;

$$\frac{d}{dt} PA := \frac{d}{dt} Z - \frac{1}{\pi} \frac{d}{dt} A \quad (14)$$

sustituyendo (7), (4), (10) y (11) en (14) se tiene:

$$\frac{d}{dt} PA := D \cdot \left[\frac{Bo}{t} - \frac{PA}{t} \right] + \beta m \cdot \frac{QCH4}{t} - \beta c \cdot \frac{QpCO2}{t} \quad (15)$$

en donde βi son los coeficientes globales de rendimiento no lineales

$$\beta m := \left[\frac{Y4}{Y2} - \frac{Y4}{Y6} \cdot \frac{Y5}{Y3} \right] \cdot \frac{1}{\pi} \quad = \quad \left[\frac{eqA}{LCH4} \right]$$

$$\beta c := \frac{Y5}{Y3} \cdot \frac{1}{\pi} \quad = \quad \left[\frac{eqA}{LCO2} \right]$$

$QpCO2$ = es la producción total de CO2 en LCO2/L.d

1. ESTRATEGIA PROPORCIONAL

Igualando la ecuación (12) con una ecuación estable que busca minimizar la diferencia entre las concentraciones de salida y la preestablecida o consigna S_p , se tiene:

$$\frac{d}{dt} S := G_p \cdot \left[S_p - S_t \right] \quad \square \quad G_p > 0 \quad \square \quad (16)$$

Suponiendo $\alpha_c = 0$ o que $Y_1 = Y_3$. Suposición que implica que toda la materia orgánica que entra al reactor es transformada a AGV. Por tanto,

- a) en la fase acidogénica no hay productos secundarios y
- b) el mantenimiento de bacterias acidogénicas es despreciable.

$$-\alpha_m \cdot \frac{Q_{CH_4}}{t} + D \cdot \left[S_o - S_t \right] := G_p \cdot \left[S_p - S_t \right] \quad \square$$

$$D(t+1) := \frac{-\alpha_m(t+1) \cdot \frac{Q_{CH_4}}{t} + G_p \cdot \left[S_p - S_t \right]}{S_o - S_t} \quad \square \quad (17)$$

que es un controlador proporcional adaptable.

G_p es la ganancia de controlador proporcional; es un parámetro de diseño y representa el tiempo medio de asentamiento del reactor bajo arranques y perturbaciones.

G_p [=] 1/tiempo

Regla para escoger G_p : Sea D la tasa nominal del reactor, entonces:

$$0.33 D < G_p < 3 D$$

y después, se calcula por prueba y error.

2. ESTRATEGIA PROPORCIONAL-INTEGRAL

Debido a errores de medición de S_o , S_t , Q_1 , a la suposición de que $\alpha_m \cdot Q_{CH_4} = 0$ y a incertidumbres en la estimación de α_1 , la acción proporcional tiene un "offset" estacionario. Esto es, en el estado estacionario existe una diferencia entre la salida del reactor S_t y el valor deseado S_p a la que se le llama "offset". Para remediar el problema de "offset", se agrega una acción integral.

$$D_{t+1} := \frac{-\alpha_m \cdot Q_{CH4} + G_p \cdot (S_p - S_t) + G_i \cdot \int_0^t [S_p - S_t] dt}{S_{o,t} - S_t} \quad (18)$$

Esta es la ecuación de control basada en el hecho que la concentración de sustrato a la salida debe estar por abajo de un valor predeterminado o valor consigna S_p . La variable operativa es la tasa de dilución D .

Evaluando la integral con incrementos finitos:

$$D_{t+1} := \frac{-\alpha_m \cdot Q_{ch4} + G_p \cdot [S_p - S_t] + G_i \cdot T \cdot \left[\sum_1 [S_p - S_t] \right]}{S_{o,t} - S_t} \quad (19)$$

en donde G_p y G_i son las ganancias del controlador, siempre > 0

G_p [=] 1/tiempo y G_i [=] 1/tiempo cuadrado

Regla para escoger G_p y G_i

$$\begin{aligned} \text{Sean } 0.333 D < \lambda_1 < 3 D & \quad \text{entonces } G_p = \lambda_1 + \lambda_2 \\ 0.333 D < \lambda_2 < 3 D & \quad G_i = \lambda_1 \times \lambda_2 \end{aligned}$$

G_p como se había dicho, tiene que ver con el tiempo medio de asentamiento de reactor. G_i tiene que ver con el máximo sobretiro de la respuesta del reactor bajo una perturbación.

Dadas las mediciones de QCH4, Sot, St; establecido el intervalo T de muestreo y conocida la tasa de dilución Dt que se aplica a cada tiempo t, es posible obtener una estimación de α_{1t} con un ajuste de mínimos cuadrados a intervalos definidos de tiempo.

Sea $\alpha_{m,0}$ un estimado inicial de α_m . Entonces $\alpha_{m,t}$ se estima recurrentemente así:

Error del estimado en el tiempo t

$$\epsilon_t := S_t - S_{t-T} + \left[\alpha_{m,t-T} \cdot Q_{ch4,t} - D_{t-T} \cdot \left[S_{o,t} - S_t \right] \right] \cdot T \quad \square$$

Ganancia del estimador a t

$$P_{t-T} := 1.0 \quad \square \quad \Gamma := 0.6$$

$$P_t := \frac{P_{t-T}}{\Gamma} \cdot \left[1.0 - \frac{T^2 \cdot Q_{ch4,t}^2 \cdot P_{t-T}}{\Gamma + T^2 \cdot Q_{ch4,t}^2 \cdot P_{t-T}} \right] \quad \square$$

En donde Γ es un factor de olvido igual a 0.6 y P es una ganancia.

Para la estimación de α_m se usa la siguiente ecuación:

$$\alpha_{1t} := \alpha_{m,t-T} - \frac{P_t \cdot T \cdot Q_{ch4,t} \cdot \epsilon_t}{t} \quad \square$$

Dadas las mediciones de QCH_4 , PA_{ot} , PA_t ; establecido el intervalo T de muestreo y conocida la tasa de dilución D_t que se aplica a cada tiempo t , es posible obtener una estimación de $\beta_{m,t}$ mediante un ajuste de mínimos cuadrados con intervalos definidos de tiempo.

Sea $\beta(m,0)$ un estimado inicial de β_m . Entonces $\beta(m,t)$ se estima recurrentemente así:

Error del estimado en el tiempo t

$$\epsilon_t := PA_t - PA_{t-T} + \left[\beta_{m,t-T} \cdot Q_{ch4,t} - D_{t-T} \cdot \left[PA_{o,t} - PA_t \right] \right] \cdot T \quad \square$$

en donde $PA_o = PA_o + Bañ$

Ganancia del estimador a t

$$P_{t-T} := 1.0 \quad \square \quad \Gamma := 0.6$$

$$P_t := \frac{P_{t-T}}{\Gamma} \left[1.0 - \frac{T^2 \cdot Q_{ch4,t}^2 \cdot P_{t-T}}{\Gamma + T^2 \cdot Q_{ch4,t}^2 \cdot P_{t-T}} \right] \quad \square$$

en donde Γ es el factor de olvido, fijado en este caso como 0.6

Estimación de β_m

$$\beta_{m,t} := \beta_{m,t-T} - P_t \cdot T \cdot Q_{ch4,t} \cdot \epsilon_t \quad \square$$

```

program modelobioreactor2etapas (INPUT,OUTPUT);

(*****
(*   APNDICE 3.5
(*   Modelo de un biorreactor anaerobio de dos etapas           *)
(*
(*   Victor M. RUIZ CARMONA           Oscar MONROY           *)
(*       II-UNAM                       UAM - Iztapalapa       *)
(*
(*                               10 Febrero 1992           *)
(*
(*****

USES CRT;

CONST
dt = 0.04; (* Paso de integraci3n en tiempo en dias 1hr. 12 min *)
flujobase = 20.0; (* flujo de agua a limpiar L/ dia *)

TYPE
datcon = ARRAY[0..5] OF REAL;

VAR
s0, (* c3ncentraci3n de sustrados de entrada *)
s1, (* c3ncentraci3n de sustradao salida reactor 1 *)
d1, (* tasa de diluci3n del reactor 1 *)
a0, (* concentraci3n de entrada de acidos grasos volatiles *)
a1, (* concentraci3n de salida de acidos grasos volatiles reactor 1 *)
y1, (* constante de campo *)
y2, (* constante de campo *)
qh, (* Flujo de hidrogeno producido *)
qc1, (* Flujo de bioxido de carbono producido en el reactor 1 *)
y3, (* Constante de campo *)
d2, (* tasa de diluci3n reactor 2, Flujo / volumen *)
s2,
a2,
y4,
y5,
qch,
qc2,
y6,
y7,
x1,
y8,
x2,y9,
s0prom,
k1,
k2,
m1,
m2,
tie,
k8,
k9,
pH, (* potencial de hidrogeno segundo reactor *)
pH1, (* potencial de hodrogeno primer reactor *)
volreac1, (* volumen en el reactor 1 *)
volreac2, (* volumen en el reactor 2 *)
flujosis (* flujo que circula por el sistema *)
:REAL;
conta,i39 INTEGER;

```

```

datos,resim : TEXT;
nombre : STRING[32];

      (* dato modelo bicarbonatos y carbono inorganico *)

b0,
b1,
b2,
ic0,
ic1,
ic2,
pm,
Binc1,
Binc2,
ycl,
Cco2, (* concentraciÃn de CO2 en el medio reactor 2 *)
Cco1, (* concentraciÃn de CO1 en el medio reactor 1 *)
Kh,   (* constante de Henry para CO2 *)
pka   (* logaritmo del inverso de la cte. de equi. del bicarbonato *)
: REAL;

      (* variables de control *)
yb1,yb2,yst,ub1,ub2,ufs :datcon;

FUNCTION ms1:REAL;

FUNCTION R1(ph1r:REAL):REAL;

BEGIN

      IF ph1r <= 4.5 THEN R1 := 0.1; (* si ph1r <= 4.5 ==> c = 0.1 *)
      IF (ph1r > 4.5) AND (ph1r <= 5.5) THEN R1 := 0.1 + 0.9 * (ph1r - 4.5);
      IF (ph1r > 5.5 ) AND ( ph1r < 6.0 ) THEN R1 := 1.0;
      IF (ph1r >= 6.0) AND ( ph1r <9.5) THEN R1 := 1.0 - 0.257 * (ph1r - 6.0);
      IF ph1r >= 9.5 THEN R1 :=0.1;

END;

BEGIN

      ms1 := m1 * R1(ph1) * s1 / (ki + s1);

END;

FUNCTION ma2:REAL;

CONST
      ki = 0.049284; (* 0.049284g/l *)
      ka = 1.7E-5; (* constante de equilibrio *)

FUNCTION C:REAL;

VAR
      x : REAL;

BEGIN
      x := (ph - 4.76) * ln(10.0);

```



```

      C := exp(x) / ( 1 + exp(x) );
END;

FUNCTION R(ph:REAL):REAL;
BEGIN
  IF (ph < 6) OR (ph > 8) THEN
    R := 0.0
  ELSE
    R := - 1.0 * ph * ph + 14.0 * ph - 48.0;
  END;
BEGIN
  (* ma2 := m2 * a2 / (k2 + a2); *)
  ma2 := m2 * R(ph) / ( 1 + ( k2 * ka ) / ( exp(-ph*ln(10.0)) * a2 * C ) +
    exp(-ph *ln(10.0)) * a2 * C / ( ki * ka ) );
  END;

FUNCTION pco1: real;
  (* Presion parcial de hidrogeno en atmosferas, reactor 1 *)
  :
  :
BEGIN
  :
  pco1 := qc1 / (qc1 + qh) * 1;
END;

FUNCTION pco2:real; (* Presion parcial de metano en atmosferas, reactor 2 *)
BEGIN
  pco2 := qc2 / (qc2 + qch) * 1;
END;

FUNCTION C1:REAL;
BEGIN
  C1 := exp((ph1-4.76)*ln(10.0)) / ( 1 + exp((ph1-4.76)*ln(10.0)));
END;

FUNCTION C2:REAL;
BEGIN
  C2 := exp((ph-4.76)*ln(10.0)) / ( 1 + exp((ph-4.76)*ln(10.0)));
END;

PROCEDURE PRODGASES(x1b,x2b:REAL);
BEGIN
  qh := ms1 * x1b / y7; (* 1 / lreac d *)
  qc1 := ms1 * x1b / y5 (* - d1 * b1 * 22.4 / 61.0 *) ;
  (* qc1 := pco1 / ( 1 - pco1 ) * qh; *)
  qch := ma2 * x2b / y4 + qh * k8;
  qc2 := qc1 + ma2 * x2b / y5 - qh * k9 (* - d2 * b2 * 22.4 / 61.0 *) ;
  (* qc2 := pco2 / ( 1 - pco2 ) * qch; *)
END;

```

```

Procedure SIMULA;
VAR
  slaux,s2aux,alaux,a2aux,x1aux,x2aux,b1aux,b2aux,ic1aux,ic2aux:REAL;
  der1,der2,der3,der4,der5,der6,der7,der8,der9,der10:ARRAY[1..4] of real;
FUNCTION PURGA1:REAL;
BEGIN
  IF x1 > 30 THEN
    purga1 := 10.0/dt
  ELSE
    purga1 := 0.0;
END;
FUNCTION purga2:REAL;
BEGIN
  IF x2 > 20 THEN
    purga2 := 10.0/dt
  ELSE
    purga2 := 0.0;
END;
Procedure modeloder (s1,s2,a1,a2,x1,x2,b1,b2,ic1,ic2:REAL;
  VAR dert1,dert2,dert3,dert4,dert5,dert6,dert7,dert8,
  dert9,dert10: REAL);
BEGIN
  IF s1 < 0.001 THEN s1 := 0.001;
  IF a2 < 0.001 THEN a2:= 0.001;
  dert1 := d1 * (s0-s1) - ms1 * x1 / y1;
  dert3 := d1 * (a0-a1) + ms1 * x1 / y3;
  dert2 := d2 * (s1-s2) (* - ma1 * x2 / y *);
  dert4 := d2 * (a1-a2) - ma2 * x2 / y2;
  (* ecuaciones de crecimiento *)
  dert5 := ms1 * x1 - purga1;
  dert6 := ma2 * x2 - purga2;
  (* balance de bicarbonatos *)
  dert7:= d1 * (b0 + binc1 - b1 - a0 / 60 * (1 - C1)) - ms1 * x1 / (y3 * pm);
  dert8 := d2 * (b1 + binc2 - b2 - a1 / 60 * (1 - C2)) + ma2 * x2 /
    (y2 * pm) ;

```

```

(* opciAn por presiAn parcial
dert7:= d1 * (b0 + binc1 - b1) + pco1 * kh
      * exp((phi-pka) * ln(10)) - a1 / 60 * (1 - C1);
dert8 := d2 * (b1 + binc2 - b2) + pco2 * kh
      * exp((ph-pka) * ln(10)) - a2 / 60 * (1 - C2);
*)
(*
writeln (' dert7 = ',dert7:3:5,' dert8 = ',dert8:3:5);
writeln (' parte = ',ms1 * x1 / (y3 * pm)) ;
writeln (' pco1 = ',pco1:8:5,' pco2 = ',pco2:3:5);
*)

(* balance de carbono inorganico *)
(*
dert9 := d1 * (ic0 - ic1) + rs * y3 / 44.0 - 0.51 * (rs * y3) * ycl;
dert10 := d2 * (ic1 + Bincl - ic2) + ra * y7 / pm - qc2 * ycl;
*)
dert9 := 0.0;
dert10 := 0.0;
END;

(*****
(* IntegraciAn por el mtodo de Runge-Kutta *)
(* *)
(* y(i+1) = y(i) + H/6 * (k1 + 2k2 + 2k3 + K4) *)
(* *)
(* k1 = f(ti,hi) *)
(* k2 = f(ti + 1/2 h, yi + 1/2 h k1) *)
(* k3 = f(ti + 1/2 h, yi + 1/2 h k2) *)
(* k4 = f(ti + h, yi + h * k3) *)
(* *)
(* f(ti,yi) = dy/dt en el estado "yi" y tiempo "ti" *)
(* *)
(* Victor M. RUIZ CARMONA K. NAJIM *)
(* CONACYT - MEXICO IGC - INPT - TOULOUSE *)
(* *)
(* 21 de septiembre de 1988 *)
(*****)

BEGIN
modeloder(s1,s2,a1,a2,x1,x2,b1,b2,ic1,ic2,der1[1],der2[1],der3[1],
der4[1],der5[1],der6[1],der7[1],der8[1],der9[1],der10[1]);

slaux := s1 + dt * der1[1] / 2;
s2aux := s2 + dt * der2[1] / 2;
alaux := a1 + dt * der3[1] / 2;
a2aux := a2 + dt * der4[1] / 2;
xlaux := x1 + dt * der5[1] / 2;

```

```

x2aux := x2 - dt * der6[1] / 2;
b1aux := b1 + dt * der7[1] / 2;
b2aux := b2 + dt * der8[1] / 2;
ic1aux := ic1 - dt * der9[1] / 2;
ic2aux := ic2 + dt * der10[1] / 2;

IF b1aux < 0.0000001 THEN b1aux := 0.0000001;
IF b2aux < 0.0000001 THEN b2aux := 0.0000001;
IF b1aux > 1.71 THEN b1aux := 1.71;
IF b2aux > 1.71 THEN b2aux := 1.71;

prodgases(x1aux,x2aux);

modeloder(s1aux,s2aux,a1aux,a2aux,x1aux,x2aux,b1aux,b2aux,ic1aux,ic2aux,
          der1[2],der2[2],der3[2],der4[2],der5[2],der6[2],der7[2],der8[2],
          der9[2],der10[2]);

(*          k3 = f(ti + 1/2 h, yi + 1/2 h k2)          *)

s1aux := s1 + dt * der1[2] / 2;
s2aux := s2 + dt * der2[2] / 2;
a1aux := a1 + dt * der3[2] / 2;
a2aux := a2 + dt * der4[2] / 2;
x1aux := x1 + dt * der5[2] / 2;
x2aux := x2 + dt * der6[2] / 2;
b1aux := b1 + dt * der7[2] / 2;
b2aux := b2 + dt * der8[2] / 2;
ic1aux := ic1 + dt * der9[2] / 2;
ic2aux := ic2 + dt * der10[2] / 2;

IF b1aux < 0.0000001 THEN b1aux := 0.0000001;
IF b2aux < 0.0000001 THEN b2aux := 0.0000001;
IF b1aux > 1.71 THEN b1aux := 1.71;
IF b2aux > 1.71 THEN b2aux := 1.71;

prodgases(x1aux,x2aux);

modeloder(s1aux,s2aux,a1aux,a2aux,x1aux,x2aux,b1aux,b2aux,ic1aux,ic2aux,
          der1[3],der2[3],der3[3],der4[3],der5[3],der6[3],der7[3],der8[3],
          der9[3],der10[3]);

(*          k4 = f(ti + h, yi + h * k3)          *)

s1aux := s1 + dt * der1[3];
s2aux := s2 + dt * der2[3];
a1aux := a1 + dt * der3[3];
a2aux := a2 + dt * der4[3];
x1aux := x1 + dt * der5[3];
x2aux := x2 + dt * der6[3];
b1aux := b1 + dt * der7[3];
b2aux := b2 + dt * der8[3];
ic1aux := ic1 + dt * der9[3];
ic2aux := ic2 + dt * der10[3];

IF b1aux < 0.0000001 THEN b1aux := 0.0000001;
IF b2aux < 0.0000001 THEN b2aux := 0.0000001;
IF b1aux > 1.71 THEN b1aux := 1.71;
IF b2aux > 1.71 THEN b2aux := 1.71;

```

```

prodgases(x1aux,x2aux);

modeloder(s1aux,s2aux,a1aux,a2aux,x1aux,x2aux,b1aux,b2aux,ic1aux,ic2aux,
          der1[4],der2[4],der3[4],der4[4],der5[4],der6[4],der7[4],der8[4],
          der9[4],der10[4]);

(*   y(i+1) = y(i) + H/6 * (k1 + 2k2 + 2k3 + K4)   *)

s1 := s1 + dt * (der1[1] + 2 * der1[2] + 2 * der1[3]
                + der1[4]) / 6;
s2 := s2 + dt * (der2[1] + 2 * der2[2] + 2 * der2[3]
                + der2[4]) / 6;
a1 := a1 + dt * (der3[1] + 2 * der3[2] + 2 * der3[3]
                + der3[4]) / 6;
a2 := a2 + dt * (der4[1] + 2.0 * der4[2] + 2.0 * der4[3]
                + der4[4]) / 6;
x1 := x1 + dt * (der5[1] + 2 * der5[2] + 2 * der5[3]
                + der5[4]) / 6;
x2 := x2 + dt * (der6[1] + 2.0 * der6[2] + 2.0 * der6[3]
                + der6[4]) / 6;
b1 := b1 + dt * (der7[1] + 2.0 * der7[2] + 2.0 * der7[3]
                + der7[4]) / 6;
b2 := b2 + dt * (der8[1] + 2.0 * der8[2] + 2.0 * der8[3]
                + der8[4]) / 6;
ic1 := ic1 + dt * (der9[1] + 2.0 * der9[2] + 2.0 * der9[3]
                  + der9[4]) / 6;
ic2 := ic2 + dt * (der10[1] + 2.0 * der10[2] + 2.0 * der10[3]
                  + der10[4]) / 6;

IF b1 < 0.0000001 THEN b1 := 0.0000001;
IF b2 < 0.0000001 THEN b2 := 0.0000001;
IF b1 > 1.71 THEN b1 := 1.71;
IF b2 > 1.71 THEN b2 := 1.71;

END;

PROCEDURE resultados;

BEGIN
GOTOXY(1,1);
WRITELN(' t := ',tie:5:2,' s1 = ',s1:8:5,' s2 = ',s2:8:5,' a1 = ',
        a1:8:5,' a2 = ',a2:8:5);
WRITELN('   qh = ',qh:8:5,' qc1 = ',qc1:8:5,' qc2 = ',qc2:8:5,
        ' qch = ',qch:8:5);
WRITELN('   x1 = ',x1:8:5,' x2 = ',x2:8:5,' s0 = ',s0:8:5);
WRITELN('   ph1 = ',ph1:8:5,' ph2 = ',ph:8:5,' ma2 = ',ma2:8:5,
        ' ms1 = ',ms1:8:5);
WRITELN('   b1 = ',b1:8:6,' b2 = ',b2:8:5);
WRITELN('   binc1 = ',binc1:8:6,' binc2 = ',binc2:8:5);
WRITELN('   d1 = ',d1 :8:5,' d2= ',d2:8:5,' ST = ',a2+s2:8:5);

(* archivo de resultados *)

WRITE(resim,tie:5:2,' ',s0:8:5,' ',s1:10:7,' ',s2:10:7,' ', a1:10:7,' ',
      a2:10:7);
WRITE(resim,' ',qh:8:5,' ',qc1:8:5,' ',qc2:8:5,' ',qch:8:5,' ',x1:8:5,' ');
WRITE(resim,x2:8:5,' ',ph1:8:5,' ',ph:8:5,' ',ms1:8:5,' ',ma2:8:5,' ');

```

```

WRITE(resim,b1:3:6,' ',b2:8:5,' ');
WRITELN(resim,bincl:3:6,' ',binc2:3:5,' ',d1:3:5,' ',d2:3:5,' ',a2+s2:3:5);

```

```

END;

```

```

PROCEDURE contreacl(cBref1,cb1:REAL;cyb1,cub1:datcon; alfa,delta:REAL;
VAR cbinc1:REAL);

```

```

(*****
*) Subrutina de control usando esquema L/A M. Lakrori *)
(*) *)
*) Aquã se controla el bicarbonato en el reactor 1 *)
*) Se utiliza un esquema de modelo de referencia *)
(*) *)
(*) *)
*) Victor M. Ruiz C. Oscar Monroy H. *)
*) II - UNAM UAM- Iztapalapa *)
(*) *)
*) 13 - Febrero - 1992 *)
(*****

```

```

const
cbincmin = 0.00001;

```

```

VAR
k1,k2:REAL;

```

```

BEGIN

```

```

(*)
k1 := ln ((cyb1[1] - cbincmin) / cbincmin) / ln(cbref1/(cbref1 - delta))
* (alfa / (alfa+1));

k2 := k1 / alfa;

writeln ('k1 := ',k1:8:5,' k2 = ',k2:8:5);
*)
cbinc1 := exp (alfa * ln(cyb1[1]/cb1) + delta * ln(cbref1/cb1) );
(*)
cbinc1 := (ub1[1] - cbincmin) * cbinc1 + cbincmin;
*)
cbinc1 := ub1[1] * cbinc1;

IF cbinc1 < 0.000001 THEN cbinc1 := 0.000001;
IF cbinc1 > 0.05 THEN cbinc1 := 0.05;

```

```

END;

```

```

PROCEDURE contreacl2(cBref2,cb2:REAL;cyb2,cub2:datcon; alfa,delta:REAL;
VAR cbinc2:REAL);

```

```

(*****
*) Subrutina de control usando esquema L/A M. Lakori *)
(*) *)
*) Aquã se controla en bicarbonato en el reactor 2 *)
*) Se utiliza un esquema de modelo de referencia *)
(*) *)
(*) *)
*) Victor M. Ruiz C. Oscar Monroy H. *)

```

```

(*)      II - UNAM                                UAM- Iztapalapa      *)
(*)                                           *)
(*)      13 - Febrero - 1992 *)
(*****)

CONST
    cbincmin = 0.00001;

VAR
    k1,k2:REAL;

BEGIN

(*)
    k1 := ln ((cyb2[1] - cbincmin)/cbincmin) / ln(cbref2/(cbref2 - delta))
        * (alfa / (alfa+1));

    k2 := k1 / alfa;

    writein ('k1 := ',k1:8:5,' k2 = ',k2:8:5);
(*)
    cbinc2 := exp (alfa * ln(cyb2[1]/cb2) + delta * ln(cbref2/cb2) );
(*)
    cbinc2 := (ub2[1] - cbincmin) * cbinc2 + cbincmin;
(*)
    cbinc2 := ub2[1]* cbinc2;

    IF cbinc2 < 0.00001 THEN cbinc2 := 0.00001;
    IF cbinc2 > 0.01 THEN cbinc2 := 0.01;

END;

PROCEDURE conttotal(cstref,cs2,ca2:REAL; cyst,ufs: datcon; alfa,delta :REAL;
    VAR cdi,cd2 :REAL; relvol12,dmax,dopera:REAL);
(*****)
(*) Subrutina de control usando esquema L/A M. Lakrori *)
(*) *)
(*) Aquí se controla el gasto que entra al sistema *)
(*) es decir la tasa de dilución d1 y d2 *)
(*) *)
(*) *)
(*) Victor M. Ruiz C. Oscar Monroy H. *)
(*) II - UNAM UAM- Iztapalapa *)
(*) *)
(*) 13 - Febrero- 1992 *)
(*****)

VAR
    k1,k2:REAL;

BEGIN

    k1 := ln (dmax/dopera) / ln(cstref/(cstref - delta))
        * (alfa / (alfa + 1));

    k2 := k1 / alfa;

```

```

cd1 := exp (k1 * ln(cyst[1]/cyst[0]) + k2 * ln(cstref/cyst[0]) );
cd1 := ufs [1]* cd1;

IF cd1 < 0.01 THEN cd1 := 0.01;
IF cd1 > 3.0 THEN cd1 := 3.0;

cd2 := relvol12 * cd1;

END;

(* programa principal *)

BEGIN

CLRSCR;

(*      Condiciones iniciales      *)

s0 := 0.50;      (* g / l *)
a0 := 0.0;
a1 := 0.1;      (* g / l *)
a2 := 0.1;
s1 := 0.25;
s2 := 0.06;
m1 := 0.0833;   (* dias-1 *)
x1 := 15.0;     (* g / l *)
y1 := 0.15;     (* g cel / g DQO *)
(* y7 := 0.7; *) (* g AGV / g DQO *)
(* y2 := 0.1; *) (* g H2 / g AGV *)
(* y3 := 0.24; *) (* g CO2 / g DQO *)
m2 := 0.033;   (* dias-1 *)
x2 := 10;      (* g / l *)
y2 := 0.03;   (* g cel / g AGV *)
(* y4 := 0.22; *) (* g CH4 / g AGV *)
(* y7 := 0.62; *) (* g CO2 / g AGV *)
y3 := 0.5;    (* g x1 / g AGV 0.2513*)
y4 := 0.1116; (* g X2 / l CH4 *)
y5 := 1.1481; (* g X1 / l CO2 *)
y6 := 0.1116; (* g x2 / l CO2 *)
y7 := 0.7653; (* g x1 / l H2 *)
k8 := 0.25;   (* l CH4 / l H2 *)
k9 := 0.25;   (* l CO2 / l H2 *)
d1 := 1/0.34; (* dias-1 *)
d2 := 1/0.66; (* dias-1 *)
k1 := 0.2;    (* g s1 / l *)
k2 := 0.05;   (* g A / l *)
yc1 := 0.0446; (* mol CO2 / l CO2 *)
pm := 60.0    (* g A(AGV) / mol A *);
ic0 := 34.9   (* meq / l *);
ic1 := 0.1;
ic2 := 0.1;
Kh := 0.0246; (* mol CO2 / atm / l *)
Bincl := 0.0; (* concentraciÃn de bicarbonato de control eq / l *)
Binc2 := 0.0; (* concentracion de bicarbonato de control eq / l *)
pka := 6.4;   (* pka del bicarbonato,
                el negativo del logaritmo de la cte. de eq. *)
ph1 := 5.5;  (* ph primer reactor *)

```



```

ph := 6.0; (* ph segundo reactor *)

volreac1 := flujobase / d1;
volreac2 := flujobase / d2;

flujosis := flujobase;

(* condiciones iniciales de bicarbonatos y carbono inorganico *)

b0 :=0.01; (* eq / l *)
b1 :=0.01;
b2 :=0.01;

FOR i:= 0 to 5 DO
  BEGIN
    yb1[i]:=0.0;
    yb2[i]:=0.0;
    yst[i]:=0.0;
    ub1[i]:=0.0;
    ub2[i]:=0.0;
    ufs[i]:=0.0;
  END;

WRITELN;
WRITE('Archivo de resultados : ');
READLN(nombre);
ASSIGN(resim,nombre);
REWRITE(resim);
tie := 0.0;
s0prom:=s0;

qh :=0.0;
qcl := 0.0001;
qch := 0.0;
qc2 := 0.0001;

prodgases(x1,x2);

(*
pph := exp((-ph + pka) * ln(10)) * b1 / Kh;
pcol := exp((-ph1 + pka) * ln(10)) * b2 / Kh;
*)

ph := pka - ln(pco2*kh/b1)/ln(10.0);
ph1 := pka - ln(pcol*kh/b0)/ln(10.0);

writeln (' ph1 = ', ph1:8:5,' ph2 = ',ph:8:5);

ub1[0]:=binc1;
ub2[0]:=binc2;
ufs[0]:=d1;

resultados;
(*
FOR conta := 1 TO 2500 DO

```

```

BEGIN
  tie := tie + dt;
  s0 := s0prom + 6.0 * sin(6.2832 * tie / 2);
  *)
  (* se introduce una perturbacion escalon *)
  (*
  IF conta = 1000 THEN s0prom := s0prom + 4.0;
  IF conta = 1500 THEN s0prom := s0prom - 4.0;
  *)

SIMULA;

IF s1 < 0.001 THEN s1 := 0.001;
IF a2 < 0.001 THEN a2 := 0.001;

(* producciã de gases *)

prodgases(x1,x2);

ph := pka - ln(pco2*kh/b2)/ln(10.0);
ph1 := pka - ln(pco1*kh/b1)/ln(10.0);

yb1[0]:=b1;
yb2[0]:=b2;
yst[0]:=s2+a2;

IF (tie >= 2.0) THEN
  BEGIN
    contraec1(0.0015,b1,yb1,ub1,1.0,1.0,binc1);
    contraec2(0.04,b2,yb2,ub2,1.0,1.0,binc2);
    conttotal(1,s2,a2,yst,ufs,1.0,0.9,d1,d2,
              volreac1/volreac2,3.0,0.5);

    ub1[0]:=binc1;
    ub2[0]:=binc2;
    ufs[0]:=d1;

  END;

IF (conta MOD 2) = 0 THEN resultados;
FOR i:= 5 downto 1 DO
  BEGIN
    yb1[i]:=yb1[i-1];
    yb2[i]:=yb2[i-1];
    yst[i]:=yst[i-1];
    ub1[i]:=ub1[i-1];
    ub2[i]:=ub2[i-1];
    ufs[i]:=ufs[i-1];
  END;
  (*
  d1:=2.0;d2:=2.0; *)
  (* readln; *)
  CLOSE (Rsim);
END

```

```

(*****)
(* Subrutina de control usando esquema de Dochain y Bastin *)
(* *)
(* Aqui se controla con bicarbonato en el reactor 1 *)
(* *)
(* *)
(* Victor M. Ruiz C. Oscar Monroy H. *)
(* II - UNAM UAM- Iztapalapa *)
(* *)
(* 10 - Enero - 1992 *)
(*****)

VAR
  alfa:REAL;

BEGIN

  alfa := y5 / (y3 * pm);

  cbinc1 := cc * (cbref1 - cb1) - cd1 * (cb0 - cb1) + alfa * cqcl;
  (* writeln ('cbinc1 = ',cbinc1:10:8,' ', - cd1 * (cb0 - cb1) + alfa * cqcl); *)
  cbinc1 := cbinc1 / (cd1);

  IF cbinc1 < 0 THEN cbinc1 := 0.0;
  IF cbinc1 > 0.05 THEN cbinc1 := 0.05;

END;

PROCEDURE contreact2(cBref2,cb1,cb2:REAL; VAR cbinc2:REAL;
  cqcl,cqc2,cqch,cd2,cc:REAL);
(*****)
(* Subrutina de control usando esquema de Dochain y Bastin *)
(* *)
(* Aqui se controla en bicarbonato en el reactor 2 *)
(* *)
(* *)
(* Victor M. Ruiz C. Oscar Monroy H. *)
(* II - UNAM UAM- Iztapalapa *)
(* *)
(* 7 - Diciembre - 1991 *)
(*****)

VAR
  alfa,gama:REAL;

BEGIN

  alfa := 1/(y2*pm) / (1/y4 + k8 / (y6 * k9));
  gama := alfa * k8 / k9;

  cbinc2 := cc * (cbref2 - cb2) - cd2 * (cb1 - cb2) - gama *
    (cqc2 - cqcl) - alfa * cqch;

  cbinc2 := cbinc2 / cd2 ;

  IF cbinc2 < 0 THEN cbinc2 := 0.0;
  IF cbinc2 > 0.01 THEN cbinc2 := 0.01;

```

```

END;
PROCEDURE conttotal(cstref,cs0,cs2,ca0,ca2,cv1,cv2:REAL; VAR cd1,cd2 :REAL;
cqc1,cqc2,cqch,cc:REAL);
(*****
(* APENDICE 3.5
(* Subrutina de control usando esquema de Dochain y Bastin *)
(*
(* Aqui se controla la tasa de dilucion *)
(*
(*
(* Victor M. Ruiz C. Oscar Monroy H. *)
(* II - UNAM UAM- Iztapalapa *)
(*
(* 7 - Diciembre - 1991 *)
(*
(*****)
VAR
alfa1,alfa2,gama,st,flujo:REAL;
BEGIN
:
alfa2 := 1 /:(1/y4 + k8 / (y6 * k9));
alfal := alfa2 * k8 / k9;
gama := cv2 * alfa1 / y2 + cv1 * y5 / y1 - cv1 * y5 / y3;
st := cs2 + ca2;

flujo := cc * (cstref - st) + cv2 * alfa2 / y2 * cqch + gama * cqc1 +
cv2 * alfa1 / y2 * cqc2;

flujo := flujo / (cs0 - cs2) + (a0 - a2) ;

cd1 := flujo / volreac1;
cd2 := flujo / volreac2;

IF cd1 < 0.01 THEN cd1 := 0.01;
IF cd1 > 3.0 THEN cd1 := 3.0;

IF cd2 < 0.01 THEN cd2 := 0.01;
IF cd2 > 3.0 THEN cd2 := 3.0;

END;
(* programa principal *)
BEGIN
CLRSCR;

```

4

VALIDACIÓN DE UN MODELO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA Y CONTROL POR ADICIÓN DE BICARBONATO

Se hacen ajustes al modelo de la digestión anaerobia de dos etapas con dos especies microbianas (apéndice 3.1) para hacerlo en una sola etapa (apéndice 4.2). Se corren experimentos a distintas velocidades de carga de forma simultánea en un reactor UASB alimentado con lactosa y en un simulador con el modelo desarrollado, para validar y estimar los coeficientes y parámetros del modelo. Se estudia una estrategia de control por ajuste del potencial de amortiguamiento y la dinámica del reactor UASB. Los resultados de este capítulo fueron publicados en el artículo:

Cuervo-L F., Monroy O. y González O. (1995). "Anaerobic digestion modelling and UASB reactor performance". En *Environmental Biotechnology: Principles and practice* Eds. M. Moo-Young, W.A. Anderson y A.M. Chakrabarty, Kluwer Academic Publishers, pp:557-568. Dordrecht, Holanda.

4 VALIDACIÓN DE UN MODELO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA Y CONTROL POR ADICIÓN DE BICARBONATO

4.1 RESUMEN

En este capítulo se presenta el estudio de la validación y ajuste de los parámetros del modelo de la digestión anaerobia de la sección 1.7.2 usando el concepto de purga de biomasa desarrollado en el capítulo 3. Los experimentos se hacen con un reactor UASB de 4.5 L alimentado con medio RAMM y lactosa alimentado a seis velocidades de carga orgánica (Bv). Se tomaron los valores de cada estado pseudo-estacionario y se simularon las corridas con las mismas condiciones de los experimentos en una computadora personal.

El análisis del modelo muestra que, tanto la eficiencia de eliminación de DQO como la productividad de metano, son estimadas adecuadamente según lo muestran las figuras 4.7 y 4.8. El cuadro 4.2 muestra que el ajuste se logró con valores de K_{s_a} y K_{s_m} de dos y un órdenes de magnitud más altos que los reportados en la literatura, lo que concuerda con los estudios de sensibilidad de Marsili-Libelli y Nardini (1985). Los coeficientes de rendimiento Y_4 y Y_6 son un orden de magnitud más pequeños que lo que resulta del balance de masa sobre la estequiometría del cuadro 1.2, incluyendo la producción de biomasa. Esto indica que se debe tener una mejor aproximación de la cantidad de bacterias metanogénicas (X_2) que, a su vez, influye en el valor del coeficiente Y_4 y ajustar la ecuación 1.31 para describir mejor el destino del CO_2 .

La simulación del comportamiento fisicoquímico muestra un comportamiento paralelo con las corridas experimentales pero no predice correctamente el pH ni el PA, pues predice valores 0.75 unidades pH más bajos y 6 meqL⁻¹ de PA más altos que los experimentales, según se aprecia en la figura 4.5. Tanto el error en los valores de la predicción como el hecho de que resulten antagónicas indican que se debe revisar el balance de CO_2 para estimar mejor la cantidad que se solubiliza y de ahí, el pH.

Se compara el criterio de PA con el de la relación $\alpha = AGV/\text{Alcalinidad total (AT)}$, concluyendo que, a nivel operativo, el primer criterio requiere de menor cantidad de bicarbonato añadido.

Se comprueba que una estrategia de linearización externa de control adaptable (LE) basada en los niveles de bicarbonato puede ser la más adecuada ya que los niveles sugeridos por el modelo se ajustan a los adicionados realmente con base en el control de lazo abierto a que se sometió el reactor.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Corridas experimentales

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor UASB de 1.5 L alimentado con lactosa como fuente de carbono y medio mineral RAMM. Se operó con 400 mL de lodos anaerobios con 16.5 gSSV L⁻¹. El pH de entrada se fijó a 7.0. y la temperatura ambiente a 35°C. Se midió el consumo de DQO, la generación de biogás, el potencial de amortiguamiento y el pH. Todo de acuerdo a los métodos descritos en el capítulo 2.

Se estudiaron las seis velocidades de carga orgánica que se muestran en el cuadro 4.1, con objeto de obtener datos, tanto en el estado pseudo-estacionario para la estimación de parámetros cinéticos, como en los estados transitorios que ocurrían entre cada estado pseudo-estacionario, al cambiar la Bv.

4.2.2 Corridas de simulación

El modelo matemático es el descrito en la sección 1.7.2 y en el Apéndice 4.1, que considera solo dos poblaciones: la acidogénica y la metanogénica. Se considera la acumulación y purga de biomasa del capítulo anterior. Para las corridas de simulación se usaron las mismas condiciones iniciales de los experimentos (Cuadro 4.1) y se estableció que la población metanogénica (X_2) es el 30% del total de los SSV (X_1+X_2). Los valores se tomaron a los 50 días de tiempo simulado.

El programa empleado fue una modificación del descrito en la sección 3.3 y se muestra en el apéndice 4.1. Con pruebas de homogeneidad de coeficientes para modelos de regresión (Martínez y Castillo-M., 1987) y la asesoría de Rosa Obdulia González en el programa de estadística SAS (1986): Se compararon los resultados experimentales con los simulados a un nivel de significancia de $P < 0.01$. Las variables de respuesta que se compararon fueron la velocidad de producción de metano, la eficiencia de eliminación de la DQO, el potencial amortiguador (PA) del reactor y el pH.

Cuadro 4.1 Diseño experimental

Lactosa (gDQO·L ⁻¹)	TRH (días)	Bv (gDQO·L ⁻¹ ·d)
0.5	2.60	0.192
1.5	2.90	0.517
2.0	1.90	1.052
2.0	1.07	1.87
4.0	0.91	4.39
4.0	0.57	7.02

4.3 COMPARACIÓN ENTRE COMPORTAMIENTO DEL REACTOR Y EL MODELO

4.3.1 Resultados experimentales

La figura 4.1 muestra las distintas velocidades de carga orgánica aplicadas al reactor UASB y la velocidad de carga orgánica a la salida. Se observa un periodo de arranque de 10 días, a partir del cual, se incrementa la carga hasta llegar a una Bv de 7 gDQO·L⁻¹·d.

La producción de gas metano también mostraba ese incremento en Bv aunque el equipo de medición solo registraba el 82% de la producción teórica de gas (ver su cálculo en el capítulo 2) según se aprecia en la figura 4.2. La Figura 4.3 muestra que, a medida que aumenta la carga, los valores experimentales de producción de gas se acercan a los teóricos debido a que la eficiencia del colector de gas aumenta con el volumen captado.

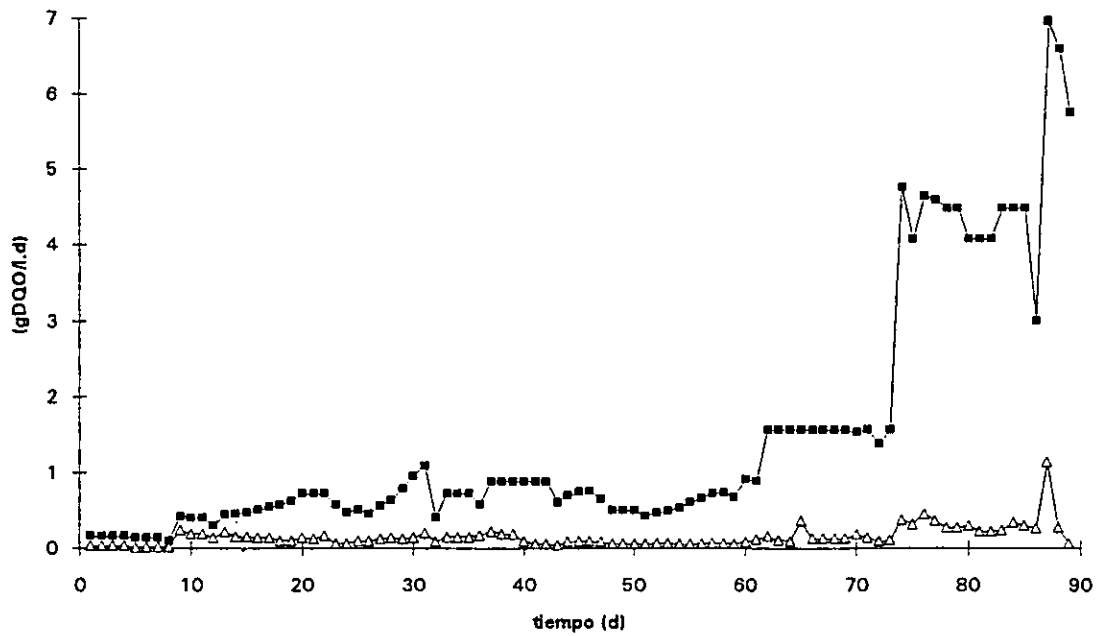


Figura 4.1 Velocidades de carga orgánica (Bv) aplicada (■) al reactor UASB y su respuesta de salida (Δ) en el curso del experimento

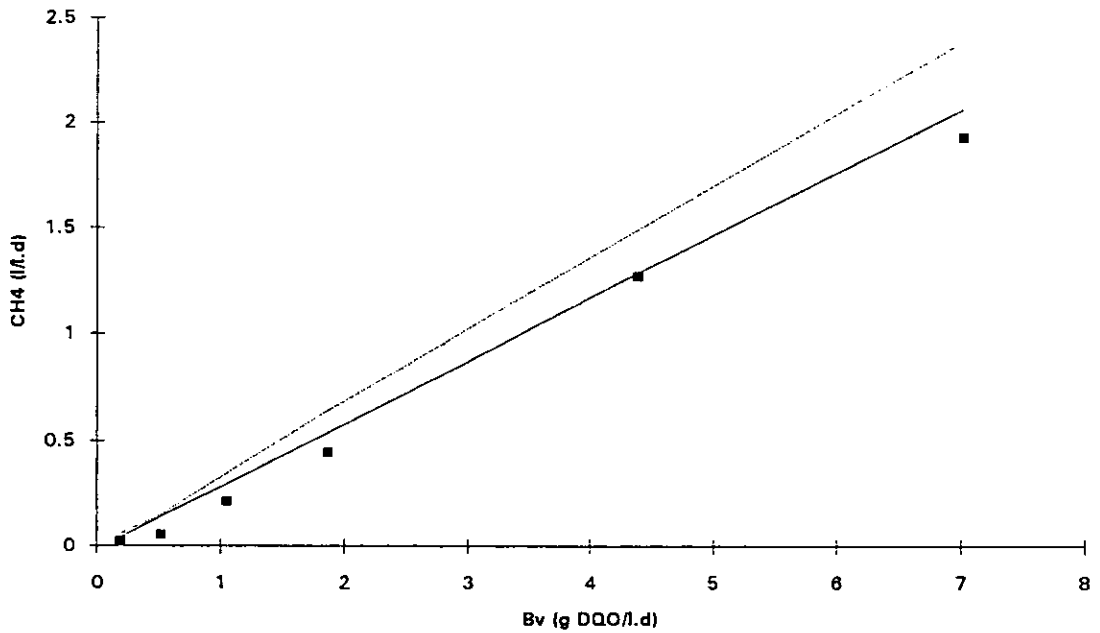


Figura 4.2 Producción de metano en función de la velocidad de carga orgánica aplicada. Se aprecia la diferencia entre la producción teórica de metano (---), la medida experimentalmente (■) y la simulada (-)

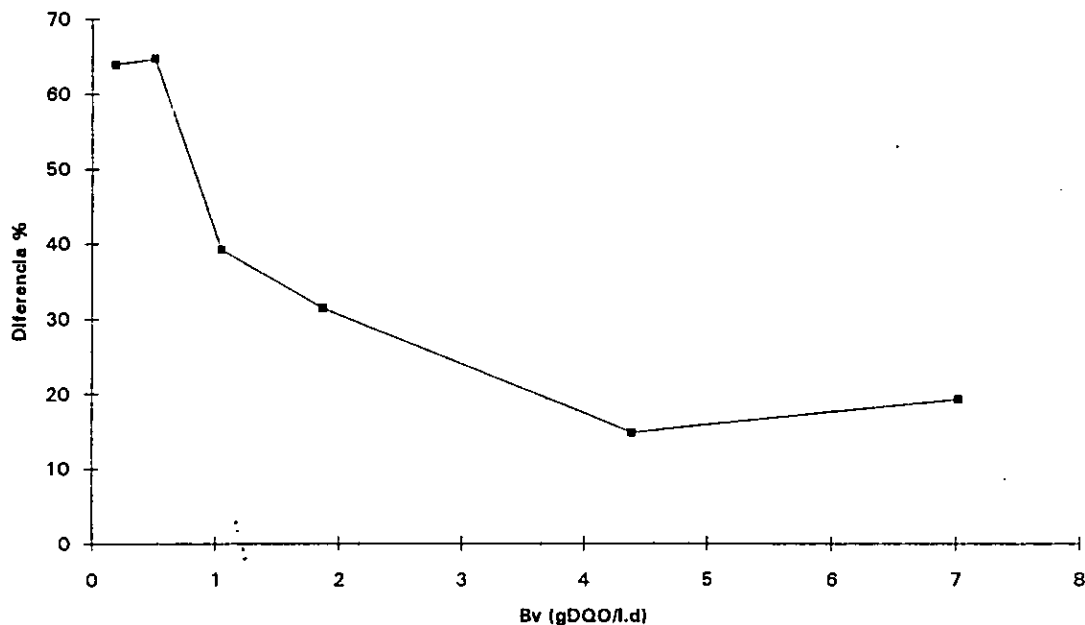


Figura 4.3 Comparación entre la producción de metano estimada en función del consumo de la DQO y a los volúmenes medidos del gas. Diferencia % = (teórico-experimental)/teórico x 100

El reactor se controló mediante el concepto del potencial de amortiguamiento (PA), manteniéndolo por lo menos a 1.5 meq L^{-1} , mediante adición de bicarbonato de sodio ($B_{\text{añ}}$) de acuerdo a la ecuación de balance 4.1.

$$PA_t = B_t - AGVH_t$$

$$PA_{t+1} = PA_t + B_{\text{añ}} \geq 1.5 \text{ meq L}^{-1}$$

$$B_{\text{añ}} = 1.5 \text{ meq L}^{-1} - PA_t \quad (4.1)$$

en donde: $B_{\text{añ}}$ es la concentración en el medio del bicarbonato añadido [meq L^{-1}]; PA_t es el PA en el momento de hacer la determinación y PA_{t+1} después de añadir $B_{\text{añ}}$.

La Figura 4.4 muestra la evolución del PA en función de la cantidad añadida de NaHCO_3 y de la velocidad de carga orgánica. Es importante notar que al aumentar la Bv de 1 a $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ y de 2 a $4.0 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, la cantidad añadida de bicarbonato fue de $25 \text{ meq L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ para mantener un nivel de $1.5 \text{ meq L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ en promedio, lo que significa que hubo una alta producción de AGV (alrededor de $22 \text{ meq L}^{-1} \text{ d}^{-1}$). Sin embargo, al pasar de 4 a $7 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ hubo menor necesidad de añadir bicarbonato ($10 \text{ meq L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) debido a la menor acumulación de AGV. Como consecuencia de estas acciones de control, al aumentar la Bv, el PA disminuía, en tanto que el pH se mantenía dentro de los límites de 6.5 y 7.5, independientemente de la carga orgánica, según se aprecia en la figura 4.5.

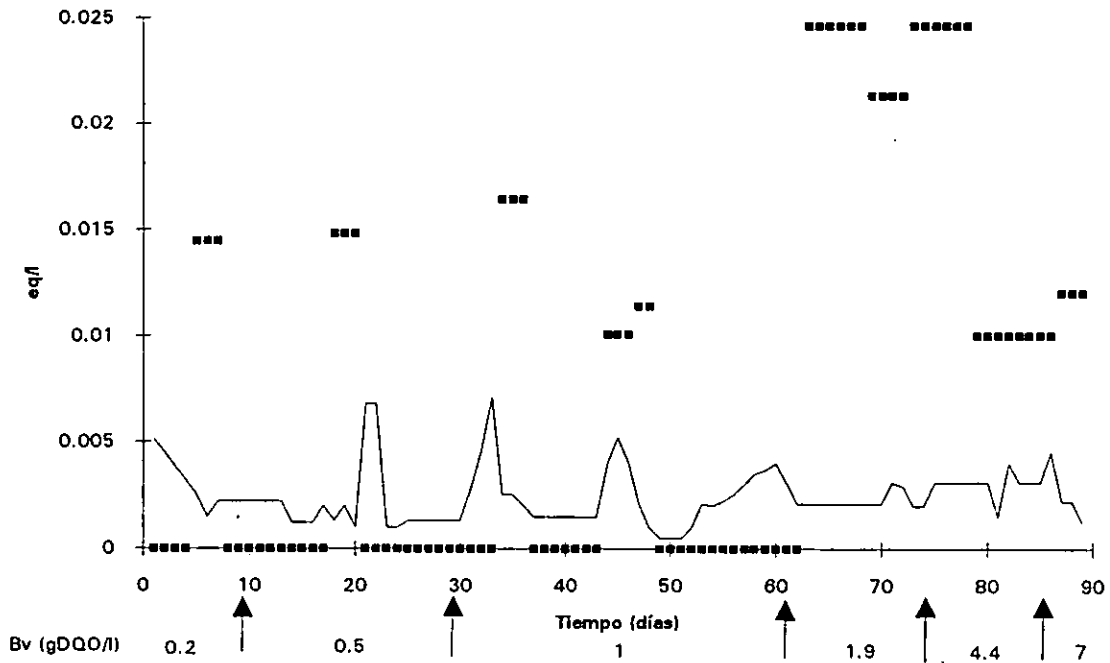


Figura 4.4 Bicarbonato añadido (■) y PA (-) resultante en función del tiempo y de la Bv

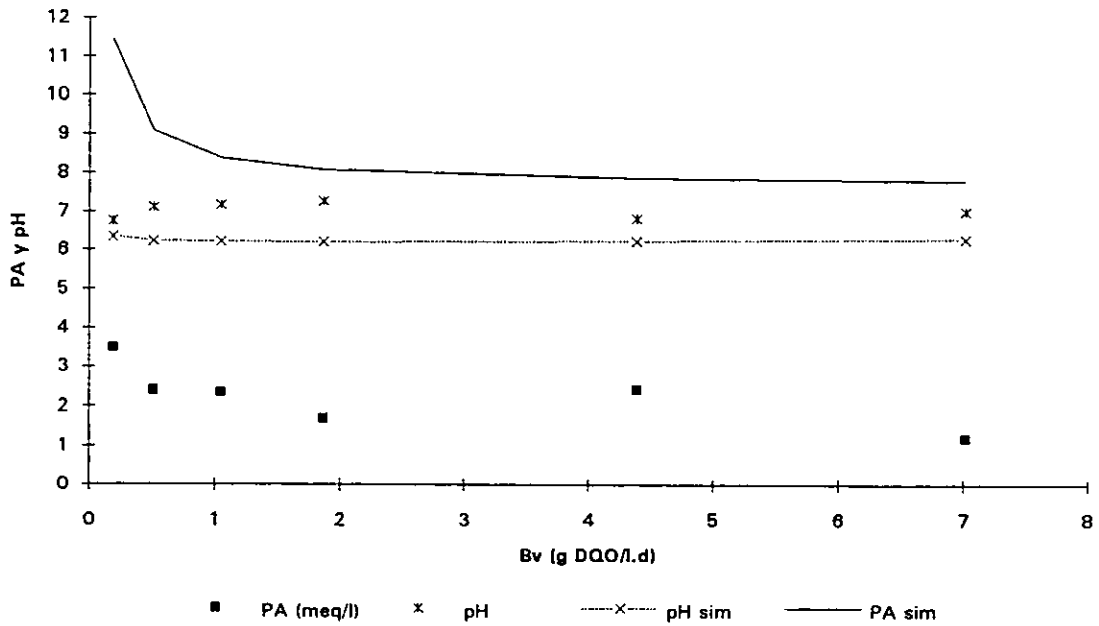


Figura 4.5 Comparación entre las evoluciones del PA y pH experimentales y simulados en función de la Bv. El PA es el que resulta después de haber añadido NaHCO_3 (Bañ) hasta mantenerlo en $\text{PA} \geq 1.5 \text{ meqL}^{-1}$. El pH es el valor previo a la adición de bicarbonato

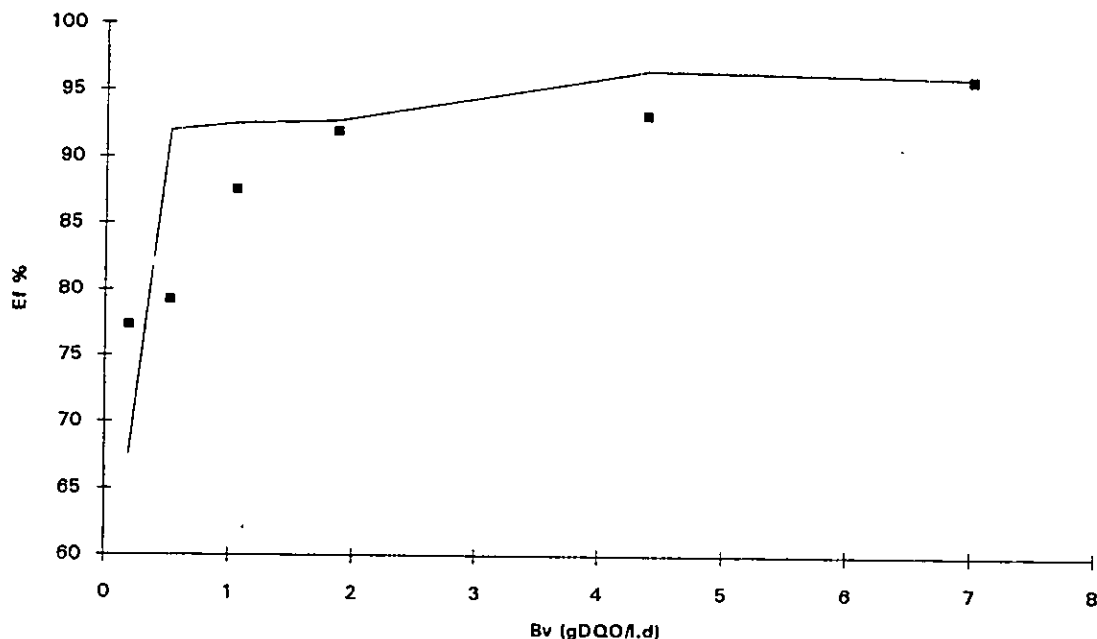


Figura 4.6 Comparación de las eficiencias experimental (■) y simulada (-) de eliminación de DQO en función de la Bv

La figura 4.6 muestra la eficiencia en la eliminación de DQO en función de la Bv. El aumento de la eficiencia, a medida que aumenta la Bv, es consecuencia del control por bicarbonato que neutraliza los AGV, los cuales, tienden a acumularse rápidamente debido a la fermentación.

4.3.2 Resultados de la simulación

Los resultados de la simulación muestran que el modelo es adecuado para predecir la tasa de producción de metano y la eficiencia de eliminación de la DQO según lo demuestra el análisis estadístico (Cuervo-L., 1995) y se puede apreciar en las figuras 4.2 y 4.6.

Sin embargo, el modelo falla al predecir el balance fisicoquímico pues como se aprecia en la figura 4.5, las curvas de predicción y experimentales de PA y pH son estadísticamente paralelas pero difieren en valores. En el caso del pH, el modelo predice un valor constante de 0.75 pH menor que el real mientras que para el PA el modelo predice valores de 6 a 8 meq^l⁻¹ mas altos que los experimentales.

Estos resultados del modelo parecen contradictorios entre sí, pues mientras que el valor predicho de pH pide una toma de acciones para neutralizar el reactor, la respuesta del PA indica un exceso hasta de 8 meq^L⁻¹ sobre el valor consigna de 1.5 meq^L⁻¹ y por tanto no requeriría una toma de acción. Sin embargo, la desviación del pH no es importante pues el reactor opera dentro de la zona de estabilidad determinada por el parámetro $K_s/A^- > HA/KI$ como puede verse en el cuadro 4.2 que muestra que K_s (en eq AGV^L⁻¹) $> (HA \cdot A^-)/KI$ en cada carga orgánica operada.

Cuadro 4.2 Concentración de ácidos grasos no disociados en función del pH de operación

TRH (d)	Bv (gDQO·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	A (gAGV·L ⁻¹)	pH	A ² /KI*φ (eq·L ⁻¹)
2.6	0.192	0.385	6.76	0.915 x 10 ⁻⁵
2.9	0.517	1.187	7.11	3.9 x 10 ⁻⁵
1.9	1.052	1.750	7.17	7.4 x 10 ⁻⁵
1.07	1.87	1.840	7.27	6.5 x 10 ⁻⁵
0.909	4.40	3.720	6.82	74 x 10 ⁻⁵
0.57	7.02	3.830	7.01	51 x 10 ⁻⁵

$$\phi = \text{fracción no disociada de AGV, HA, } K_s = 0.0091 \text{ eq L}^{-1}, pK_a = 4.8, KI = 0.049 \text{ eq L}^{-1}$$

El cuadro 4.3 muestra los parámetros cinéticos con los que se obtuvo el mejor ajuste a los resultados experimentales. Los valores iniciales de los parámetros son los mostrados en la tercera columna.

Cuadro 4.3 Comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos durante las corridas de simulación y valores teóricos o reportados a 35°C

Parámetro constante	Estimado en simulación	Valor teórico o reportado	Fuente
μ_{max_a} [d ⁻¹]	30	7.2 - 43	a
μ_{max_m} [d ⁻¹]	0.357	0.25 - 4	b
K_{s_a} [gS·L ⁻¹]	2.924	0.022 - 0.075	a
K_{s_m} [gA·L ⁻¹]	0.547	0.027 - 0.165	b
KI [gA·L ⁻¹]	0.049	0.335 - 4.8	e
Y_1 [gX ₁ ·g ⁻¹ S]	0.15	0.16	a
Y_2 [gX ₂ ·g ⁻¹ AGV]	0.041	0.04 - 0.37	b
Y_3 [gX ₁ ·g ⁻¹ AGV]	0.7513	0.118 - 0.418	c
b_a [d ⁻¹]	1.09	0.02 - 6.1	a
b_m [d ⁻¹]	0.0025	0.015	b
Y_4 [g X ₂ L ⁻¹ CH ₄]	0.0255	0.111	d*
Y_5 [g X ₁ L ⁻¹ CO ₂]	1.1695	0.446 - 0.892	d*
Y_6 [g X ₂ L ⁻¹ CO ₂]	0.0255	0.111	d*
Y_7 [g X ₁ L ⁻¹ H ₂]	0.765	0.446	d*
k_8 [L CO ₂ L ⁻¹ H ₂]	0.25	0.25	d*
k_9 [L CH ₄ L ⁻¹ H ₂]	0.25	0.25	d*

a = subcapítulo 1.3.3, b, c, d y e = Cuadros 1.9, 1.7, 1.2 y 1.8,

* = calculado con el coeficiente de Stouthamer 10 g cel molATP⁻¹ (Pirt, 1976)

Se puede identificar que las constantes de afinidad (K_s) y los coeficientes de rendimiento Y_4 y Y_6 están completamente fuera de los intervalos teóricos o reportados. La constante de afinidad para la acidogénesis a partir de carbohidratos es dos órdenes de

magnitud mayor y hasta un orden de magnitud mayor si se considera el valor para lodos granulares. Esto concuerda con los estudios de Marsili-Libelli y Nardini (1985) respecto a la baja sensibilidad de las K_s y su dificultad para evaluarla en experimentos de régimen pseudo-estacionario. Los coeficientes de rendimiento son de alta sensibilidad de acuerdo a los mismos autores. Sin embargo, en este modelo Y_4 y Y_6 la pierden pues se calculan a partir de estimaciones de la biomasa metanogénica, no medida en este experimento y cuyos valores iniciales (30% de la biomasa total) debieron ser altos para generar este bajo valor de las constantes. Esta estimación tiene importancia en la generación de bicarbonato y en el pH (ecuaciones 1.29, 1.30, 1.33 y 1.36). En este modelo se supone, por simplificación, que el destino del CO_2 producido se distribuye entre: la neutralización de la totalidad de los AH, en la producción de metano y su disolución en el medio como HCO_3^- . Lo correcto es considerar primero su partición con base en los cationes presentes y el pH, de acuerdo a la figura 1.13.

El parámetro de no-crecimiento de la biomasa metanogénica (b_m) es otro parámetro que no se ajusta a los reportados en la literatura debido también a su baja sensibilidad, según la experiencia adquirida en este trabajo en la estimación de coeficientes.

4.4 USO DEL CONCEPTO DE POTENCIAL DE AMORTIGUAMIENTO COMO ESTRATEGIA DE CONTROL

En esta sección se compara el uso del concepto de potencial de amortiguamiento (PA) y el factor α definidos con la ecuación 1.24 (a y b) como método de control.

El PA es la diferencia entre la alcalinidad total (AT) y la acidez total y en este trabajo fue medido como la diferencia entre el bicarbonato y los AGV de acuerdo a la ecuación 1.24a mediante la técnica descrita en el capítulo 2 de material y métodos.

El método de la relación $\alpha = A^*/AT$ (Jenkins *et al.*, 1983) se basa en medir la alcalinidad total (bicarbonato + AGV) hasta pH 4.3 (registra 99.17% del HCO_3^- y 75% de los AGV) pero también tomando la lectura a pH 5.75 (que registra el 81% del bicarbonato y el 9% de los AGV). Por lo tanto, tomando la diferencia entre la titulación a 4.3 y la de 5.75 se tiene, con un pequeño error, el volumen consumido por los AGV (Alcalinidad total - alcalinidad de bicarbonato = alcalinidad de AGV). La relación entre los volúmenes de titulación ($\alpha = A^*/AT$) da una idea de la capacidad de amortiguamiento (0.2 es óptima, 0.35 indicaría un 65% de capacidad de amortiguamiento y 0.4 que el reactor empieza a acidificarse).

Dado que el PA considera solo el valor de los AGV que requiere neutralización -el AH, de acuerdo a la figura 1.6, entonces se puede demostrar que la cantidad de HCO_3^- necesaria para mantener una capacidad de amortiguamiento suficiente es menor por este método que por el de la relación α . Por una razón de seguridad, este último no toma en cuenta que los AGV no requieren ser neutralizados.

$$PA = [\text{HCO}_3^-] - [\text{AH}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-] - ([\text{AH}] + [\text{A}^-]) \quad (1.24a)$$

$$\alpha = A^*/AT = A^*/(A^* + \text{HCO}_3^-) \quad (1.24b)$$

Si $\alpha = 0.35$ que es un valor recomendado para una operación estable se obtiene el bicarbonato que debe añadirse por el método α de la ecuación 1.24b:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\alpha} = 1.86 * [\text{A}^-] \quad (4.2)$$

y $\text{PA} = \text{PA}^*$ que es un valor de consigna que debe buscarse para cada effluente y aplicando la ecuación de equilibrio ácido-base a pH 6.5 y $\text{pKa} = 4.75$ se obtiene el bicarbonato que debe añadirse por el método PA mediante la ecuación 1.24a:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{PA}} = \text{PA}^* + 0.0177 * [\text{A}^-] \quad (4.3)$$

La ecuación 4.4 resulta de igualar las dos ecuaciones anteriores para obtener un punto crítico ($[\text{A}^-]_c$) para tener un criterio para usar uno u otro método con mínima adición de bicarbonato. Para un PA^* dado, si la $[\text{A}^-] < [\text{A}^-]_c$, se usa el método de α y si es mayor, el método de PA.

$$[\text{A}^-]_c = \text{PA}^* / (1.86 - 0.0177) = \text{PA}^* / 1.8423 \quad (4.4)$$

En el cuadro 4.4 se muestran los datos de PA para cada Bv comparados con el punto de vista de la relación α . Se puede observar que se trabaja a valores de un orden de magnitud mayores que los que permite ese método (0.35). Entonces, es posible que conociendo el nivel de bicarbonato requerido para un PA seguro, se obtenga, en condiciones de límite, una estrategia de control más económica.

Cuadro 4.4 Comparación entre el PA y la relación α promedio

Bv ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	PA ($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)	α
0.192	3.49	1.55
0.517	2.41	3.28
1.052	2.36	2.72
1.87	1.7	1.86
4.39	2.44	3.16
7.02	1.19	4.24

4.5 CONTROL DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA POR ADICIÓN DE BICARBONATO

Como se mencionó en la sección 4.2, el reactor UASB se controló con el PA mediante adición de bicarbonato aplicando la ecuación 4.1 mediante un sistema de lazo cerrado (sabiendo el resultado pasado, se corrige para el próximo lapso de muestreo).

4.5.1 Caracterización dinámica del reactor

A partir del balance materia del Apéndice 3.2 aplicado al proceso en una sola etapa y tomando los resultados experimentales se calculan las constantes α_m y β_c que, a su vez, se aplican a las ecuaciones 3.7 y 3.8 para determinar la tasa de dilución y la concentración de bicarbonato que hubieran controlado el reactor para obtener las concentraciones consigna de DQO (ST^*) y de potencial de amortiguamiento (PA^*).

$$D_t = \frac{T(1-c)(S^* - S_t) + T\alpha_m Q_{CH_4,t}}{T(S_{o,t} - S_t)} \quad (3.7)$$

$$Bad_t = \frac{(1-d)(PA^* - PA_t) - \beta_m Q_{CH_4}}{D_t} - (PA_{t-1} - PA_t) \quad (3.8)$$

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran estos valores de D y B_{ad} a partir de las concentraciones de consigna $ST^* = 500 \text{ mg L}^{-1}$ y $B^* = 1.5 \text{ meq L}^{-1}$, $c = d = 0.8$. De acuerdo a Bastin y Dochain (1990), las constantes α_m y β_m se estiman recurrentemente (Apéndices 3.3 y 3.4).

Se observa que las predicciones de esta estrategia de control adaptable son aceptables y un mejor ajuste dependería de actuar sobre las constantes de ajuste c y d .

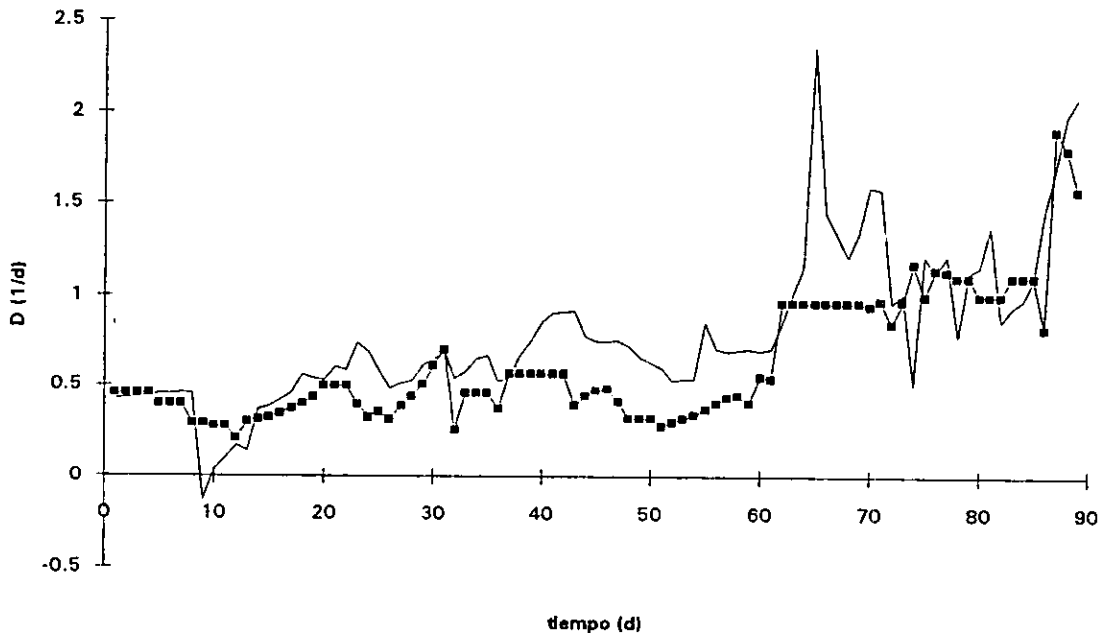


Figura 4.7 Comparación entre la tasa de dilución seguida de acuerdo al diseño experimental (■) del cuadro 4.1 y la que ordenaba la estrategia de control (—) ec. 3.3 -no aplicada- basada en mediciones de DQO y de metano

La figura 4.9 muestra los valores calculados de α . En ella se pueden apreciar tres zonas. Una del día cero hasta el día 25 aproximadamente que marca la puesta en marcha del reactor con los valores crecientes de α . Una segunda zona correspondiente al pico entre los días 25 y 35 que distingue un periodo en donde los balances de CH_4 no corresponden con los valores medidos. Si esos valores se ajustan a los teóricos obtenidos del balance, α sigue una trayectoria suave indicando estabilidad. Esta propiedad de α puede aplicarse también para dar seguimiento a la calidad de los análisis. La tercera zona se caracteriza por un valor de α aproximadamente constante.

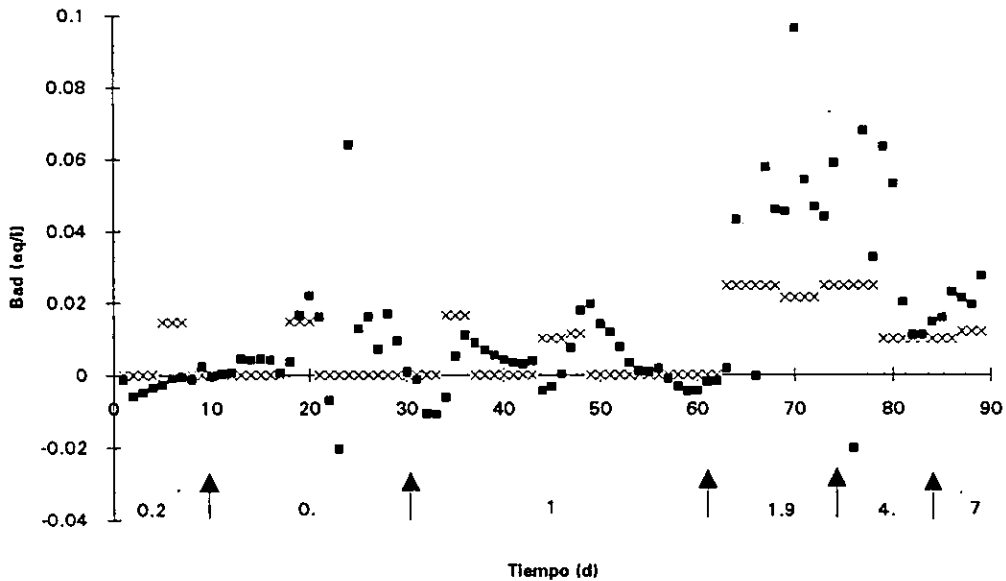


Figura 4.8 Comparación entre la concentración de bicarbonato que se añadió como control de acuerdo a la ecuación 4.1 (x) y la que indicaba la estrategia de control 3.4 (■) -no aplicada- basada en mediciones de bicarbonato y metano

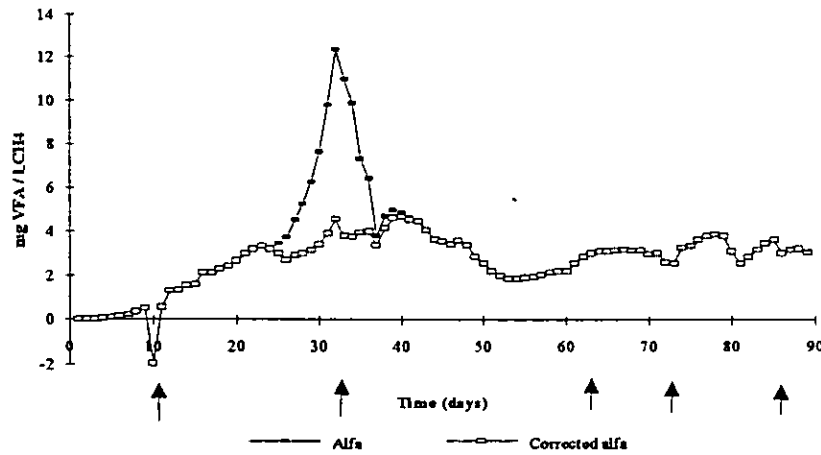


Figura 4.9 Valores de α calculados y corregidos obtenidos durante la experimentación. Las flechas indican las distintas velocidades de carga orgánica Bv.

4.6 CONCLUSIONES

El modelo de la digestión anaerobia con dos poblaciones microbianas (acidogénica y metanogénica) es adecuado para usarse en la simulación del proceso para estudiar la respuesta en la concentración de DQO del efluente y en la producción de biogás. Por lo tanto, es útil para enseñar, a un nivel básico, los efectos de la carga orgánica sobre la estabilidad del

proceso y como se vió en el capítulo 3, para estudiar el efecto de distintas estrategias de control sobre el comportamiento general del proceso.

Al no incluir a las bacterias acetogénicas y al no diferenciar entre las reacciones de la metanogénesis, el modelo no puede predecir todos los aspectos de la digestión anaerobia como son, por ejemplo, el efecto de la acumulación de AGV sobre el pH y el PA pues supone que las metanogénicas consumen todos los AGV. Así, al no existir acumulación y consumo de los ácidos propiónico y butírico, el pH predicho por el modelo permanece constante. Sin embargo, la desviación no es importante pues el valor el pH predicho no afecta sustancialmente la concentración de los ácidos no ionizados como para repercutir en bajas velocidades de crecimiento de las bacterias metanogénicas y, por tanto, en la estabilidad del modelo de dos poblaciones. Por otro lado, describe adecuadamente la tasa de producción de metano y la eficiencia de eliminación de DQO, aunque el conjunto de parámetros cinéticos obtenidos es diferente del reportado en la literatura (mostrados en las secciones 1.3.3 a 1.3.5).

El control fijo del PA en lazo abierto ($> 1.5 \text{ meqL}^{-1}$) mantuvo al reactor en actividad adecuada; sin embargo, se compara cercano a una estrategia a partir del balance de materia global y se establece que esta estrategia de control basada en la tasa de dilución y en la adición de bicarbonato, permite mantener un potencial de amortiguamiento variable y adecuado a la velocidad de degradación.

El comportamiento del coeficiente global de rendimiento α , corrobora que una vez que el reactor se pone en marcha, permanece cinética y dinámicamente estable porque, aunque los rendimientos individuales Y_i varíen, la interacción global permanece constante. La estimación continua de este parámetro puede ser un elemento para determinar la estabilidad del reactor y, por tanto, para determinar la capacidad de tratamiento del sistema. Los cambios de α , indican cambios en la velocidad de degradación del sistema por lo que es posible determinar si trabaja por debajo de su capacidad máxima de degradación o si está saturada. En el capítulo 6 se trabajará sobre un estimador de la velocidad de reacción que no requiera de mediciones de biogás con objeto de facilitar su estimación.

Ecs. A4.1

Balance de biomasa

$$\frac{d}{dt} X_i := \mu_i \cdot X_i - P \quad (1)$$

Si es modelo de purga de biomasa: (2)

$$\text{Si } \frac{X_a}{t} + \frac{X_m}{t} > 30 \quad \text{entonces: } P_i := 0.4 \cdot \frac{X_i}{t-1} \quad \square$$

de otra forma: $P_1 = P_2 = 0$

Balance de sustrato

$$\frac{d}{dt} S := \frac{-(\mu_a \cdot X_a)}{Y_1} + D \cdot (S_o - S) \quad (3)$$

Balance de ácidos grasos volátiles

$$\frac{d}{dt} A_j := \frac{-(\mu_m \cdot X_m)}{Y_{2j}} - D \cdot A_j + \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_{3j}} \quad (4)$$

$j = \text{Ac, Pr, Bu}$

Producción de biogás

$$Q_{H_2} := \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_7} \quad (5)$$

$$Q_{CH_4} := \frac{\mu_m \cdot X_m}{Y_4} + Q_{H_2} \cdot k_8 \quad (6)$$

$$Q_{CO_2} := \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_5} + \frac{\mu_m \cdot X_m}{Y_6} - Q_{H_2} \cdot k_9 \quad (7)$$

en donde:

$$\mu_a := \frac{\mu_{\max} a}{\left[1 + \frac{K_{Si}}{S} \right]} - b_a \quad (8)$$

$$\mu_m := \frac{\mu_{\max} \cdot R_m}{1 + \frac{K_a}{A \cdot \emptyset} + \frac{A \cdot \emptyset}{K_{Ia}}} - b_m \quad (9)$$

$$R_i := -pH^2 + 14 \cdot pH - 48 \quad (10)$$

El equilibrio fisico-químico:

$$\emptyset := \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad \text{Fracción no disociada} \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt} B_1 := D_1 \cdot \left[B_0 - B_1 - \frac{a_1}{M} \right] - \frac{\mu_a \cdot X_a}{Y_3 \cdot \pi} + \frac{\mu_m \cdot X_m}{Y_2} \quad (12)$$

$$pH := pK_a + \log \left[\frac{B_1}{x_{Cl}} \right] \quad x_{Co} := p_{CO_2} \cdot H_e \quad (13)$$

5

CINÉTICA DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS

Se estudia la cinética de la acidogénesis y de la metanogénesis por separado. Se observa que la primera se autorregula por inhibición por producto generando efluentes con mezclas de carbohidratos y AGV. El reactor metanogénico se debe controlar mediante la adición de bicarbonato y el manejo de la tasa de dilución, mientras que el reactor acidogénico se autorregula. Cuando operan en serie, debe haber un recipiente que mezcle una fracción del efluente metanogénico junto con el efluente del acidogénico para alimentar al metanogénico. Los datos de este capítulo fueron publicados en el artículo:

Olguín-L. P. y Monroy O. (1995). "Modelling a two stage anaerobic digestion process", en *Environmental Biotechnology: Principles and practice* Eds. M. Moo-Young, W.A. Anderson y A.M. Chakrabarty, Kluwer Academic Publishers, pp. 569-578. Dordrecht, Holanda.

5

CINÉTICA DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA EN DOS ETAPAS

5.1 RESUMEN

Se estudiaron las cinéticas de la acidogénesis y de la metanogénesis en dos reactores UASB separados y posteriormente, conectados en serie.

El reactor acidogénico se alimentó a 15 diferentes velocidades de carga orgánica (B_v). La eficiencia de conversión de lactosa (L_c) en AGV tuvo un máximo de 75% a una B_v de $4.6 \text{ gL}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ($B_x=1.8 \text{ gDQO}\cdot\text{gSSV}\cdot\text{d}^{-1}$) y a partir de ahí disminuyó hasta 30% a una $B_v = 32 \text{ gL}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ($B_x = 3 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). El pH de operación varió entre 4.1 y 3.22. A estos valores de pH, relativamente ácidos para la fermentación, no se observó inhibición de sustrato o de producto.

Para la puesta en marcha el reactor metanogénico se operó con una $B_v = 1 \text{ gL}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ usando diferentes proporciones de lactosa y ácido acético (Ac/L_c). La mejor estabilidad, en función del potencial amortiguamiento, del pH y de la eficiencia de eliminación de DQO, se obtuvo cuando la alimentación estaba compuesta de mezclas de 25 y 50% de Ac medido como DQO, indicando que hay una relación entre la diversidad bacteriana en el lecho del reactor y su estabilidad operativa.

Después, los reactores se conectaron en serie mediante un recipiente como se indica en la figura 2.1. Se varió la concentración de lactosa manteniendo constante los TRH a 0.25 y 1 d para los reactores acidogénico y metanogénico, respectivamente. Los resultados mostraron una diferencia en la composición microbiológica de los lodos. Mientras que en el acidogénico predominaban las bacterias acidogénicas y las hidrogenotróficas, en el metanogénico había un mayor equilibrio entre las poblaciones y fue posible observar el efecto de la B_v sobre la composición de la población.

En el caso de un carbohidrato como la lactosa no es necesario hacer la digestión anaerobia en dos etapas; sin embargo, sirvió para establecer una metodología para estudiar la dinámica de dos reactores en serie y establecer un estrategia de control como la que se discute en el capítulo 6, que en este caso, consiste en dejar al reactor acidogénico sin control externo, ya que la cinética misma le marca un límite, y controlar al metanogénico mediante la adición de bicarbonato y mediante el manejo de la tasa de dilución con ayuda de un recipiente intermedio de recirculación.

5.2 INTRODUCCIÓN

Según se vió en la sección 1.5, la digestión anaerobia en dos etapas ha sido ampliamente estudiada en sistemas de reactores de flujo mezclado (RFM) y UASB. El uso de los RFM en la primera etapa tiene la desventaja de presentar problemas de lavado de células a bajos tiempos de retención y de producir bacterias acidogénicas en suspensión que, de no separarlas del efluente, invaden el reactor metanogénico y causan problemas de desgranulación (Alphennar, 1994). Por esta razón se han usado reactores con biomasa retenida como son los UASB y filtros acidogénicos (Sección 1.5). Sin embargo, el tener biomasa con altos tiempos de retención induce también la presencia de

biomasa metanogénica que cambia el carácter acidogénico del reactor y que es necesario estudiar y modelar para controlar la composición de la alimentación al reactor metanogénico. En este capítulo se estudia el efecto de la velocidad de carga orgánica en la acidogénesis en un reactor UASB y el efecto de la proporción de ácido acético en la alimentación sobre la metanogénesis en un reactor UASB con objeto de entender la dinámica que cada reactor tiene por separado y así poder desarrollar una estrategia de control para su operación en serie. Para esto, el reactor acidogénico se alimenta con distintas Bv de lactosa sin control del pH. El reactor metanogénico se alimenta con mezclas de Ac/Lc a una sola Bv ($1 \text{ g DQO.L}^{-1}\text{.d}^{-1}$) manteniendo el pH alrededor de 7 mediante el control del PA (potencial de amortiguamiento). Después, los reactores se conectan en serie. Los datos del reactor acidogénico se usan también para completar los estudios cinéticos de la acidogénesis y para estudiar la influencia en el reactor metanogénico. Los puntos en el estado pseudo-estacionario se usan para modelar la cinética y los estados transitorios sirven para probar y ajustar la estrategia de control descrita en el capítulo 6.

5.3 MATERIALES Y MÉTODOS

Se estudiaron varias velocidades de carga orgánica (Bv) en el reactor acidogénico variando tanto el tiempo de residencia hidráulica (TRH) como la concentración de lactosa inicial ($S_0 = Bv \cdot TRH$) de acuerdo al cuadro 5.1.

Inicialmente el reactor metanogénico se operó desconectado del reactor acidogénico con una carga orgánica de $1 \text{ g.L}^{-1}\text{.d}$ y un TRH de un día, alimentado con una mezcla de lactosa y acetato (Ac/Lc) de 5 distintas composiciones (100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 g.g^{-1}).

Cuando los reactores se conectaron en serie (figura 2.1), sus TRH de consigna fueron 0.25 y 1 d para las etapas acidogénica y metanogénica respectivamente, pero el segundo se variaba dependiendo del comando de control según se describe en el capítulo 6. Se tomaron los valores de estados pseudo-estacionarios (ES-E) después de obtener valores constantes de DQO a la salida por más de 5 TRH. Estos experimentos se combinaron con otro en donde se estudiaron los estados transitorios entre cada E-SE, así que, en las repeticiones de estos, los valores provienen de distintas rutas que se generaban después de venir de estados más o menos cargados, como se verá más adelante.

5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1. Reactor acidogénico

5.4.1.1 Balances de materia

El Cuadro 5.1 muestra los resultados del E-SE en el reactor acidogénico, así como la relación entre el TRH y la Bv. El primer renglón muestra un reactor de una etapa con un TRH de 2 d, un valor de pH de 7.11, un PA de 1.33 y una eficiencia de eliminación de DQO (η_{DQO}) de 80% (figura 5.1). A partir del TRH de 1 d; el valor negativo de PA, el valor de ácido de pH y 35% de eficiencia de eliminación (causados por la oxidación de la lactosa a AGV, ver cuadro 1.2) empiezan a mostrar la respuesta de un reactor acidogénico. De valores de Bv de 3.1 hasta $4.8 \text{ g.L}^{-1}\text{.d}^{-1}$ inclusive, el PA es positivo

mostrando un efluente bien amortiguado (aproximadamente 4 meq de $\text{HCO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) y con un valor de pH cercano a 4. A partir de $7.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ el PA cambia de signo y nos encontramos con rendimientos decrecientes de eliminación de DQO y de formación de AGV.

Cuadro 5.1 Estados pseudo-estacionarios del reactor acidogénico

TRH d	Bv $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	pH ₁	PA ₁ $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$	AGV ₁ $\text{mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$	Lactosa $\text{mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$	S ₁ $\text{mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$
2.00	0.6	7.11	1.33	113	157	270
1.00	1.1	3.75	-2.46	241	6	247
0.50	2.3	3.76	-2.77	583	123	707
0.375	3.1	4.05	3.80	893	49	942
0.25	4.6	4.19	3.92	703	243	946
0.25	4.8	3.92	3.71	621	386	1007
0.25	7.8	3.22	-3.82	868	700	1569
0.25	7.9	3.72	-3.00	853	847	1700
0.25	8.0	3.22	-1.50	908	808	1716
0.25	16.0	3.22	-5.00	1651	1836	3487
0.25	16.5	3.22	-5.00	1098	2611	3709
0.25	24.0	3.22	-4.00	1297	4107	5404
0.25	24.0	3.22	-5.00	1140	4459	5599
0.25	25.0	3.22	-7.00	1491	4386	4877
0.25	32.0	3.22	-8.00	1714	5859	7573

Bv: Velocidad de carga orgánica, PA: Potencial de amortiguamiento, AGV: Ácidos grasos volátiles como DQO, Subíndice 1: efluente acidogénico, X = 11 gSSVL⁻¹

En la figura 5.1 se muestran las eficiencias de eliminación de la DQO y de producción de AGV totales y de ácido acético en E-SE determinados por las Bv.

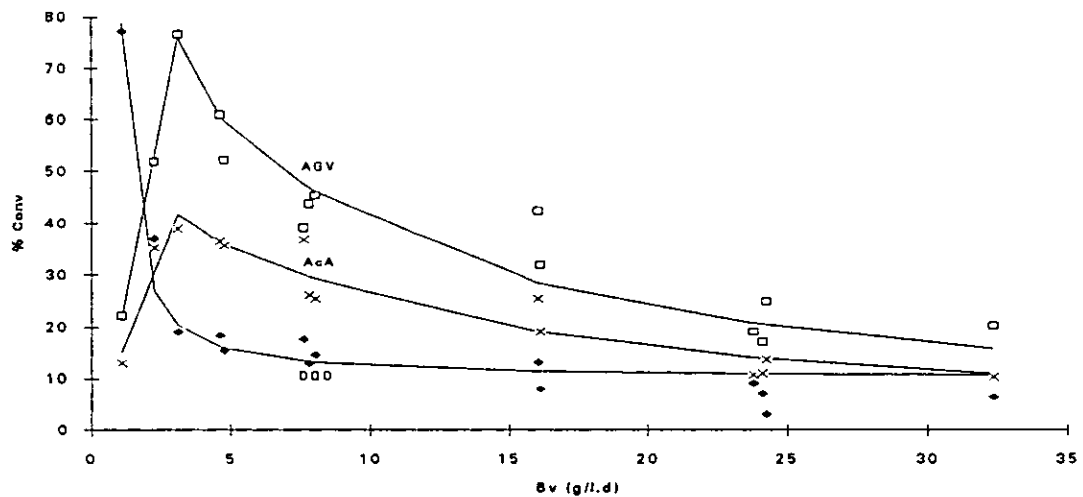


Figura 5.1 Eficiencias de conversión en la reducción de DQO(♦), la producción de AGV totales (□) y la de ácido acético (x) en diversos E-SE, sujetos a valores crecientes de Bv. Las líneas continuas corresponden a las ecuaciones de ajuste

Se puede apreciar cómo la curva de DQO sigue un perfil de pérdida rápida de eficiencia de 80 a 20% en $4.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. A partir de ahí, la eficiencia de conversión

desciende lentamente hasta 10% en $32.5 \text{ g.L}^{-1}\text{d}^{-1}$. Se notan escalones que reflejan períodos de adaptación a un ES-E cuando se proviene de distintas rutas (paso de alta a baja Bv o viceversa).

En la curva de conversión acidogénica ($\eta_{At} = At/So \cdot 100$) se observan dos etapas, una de conversión creciente hasta llegar a 77% en $Bv=3 \text{ gDQO.L}^{-1}\text{d}^{-1}$, que es inversamente proporcional a la caída de η_{DQO} , ($0.93 \text{ gAGV producido/gDQO eliminada}$ y $0.52 \text{ gAc producido/gDQO eliminada}$) y otra etapa de conversión decreciente hasta llegar a 11% de η_{At} (y 7% de acetato) a $Bv = 32 \text{ g DQO.L}^{-1}\text{d}^{-1}$. Se aprecia también que, a medida que aumenta la Bv, el ácido acético aporta una mayor proporción de la DQO de los ácidos totales y el 80% en base molar como se aprecia al comparar las gráficas a y b de la figura 5.2. Esto es importante cuando se considera que la ruta del ácido acético es la que produce la mayor cantidad de energía en forma de H_2 (y CH_4 cuando hay hidrogenotróficas) y la menor cantidad de DQO por mol de lactosa alimentada. Aunque en unidades molares la producción de los ácidos propiónico y butírico es del 11% respecto al total, en DQO es el 24% y 21% respectivamente.

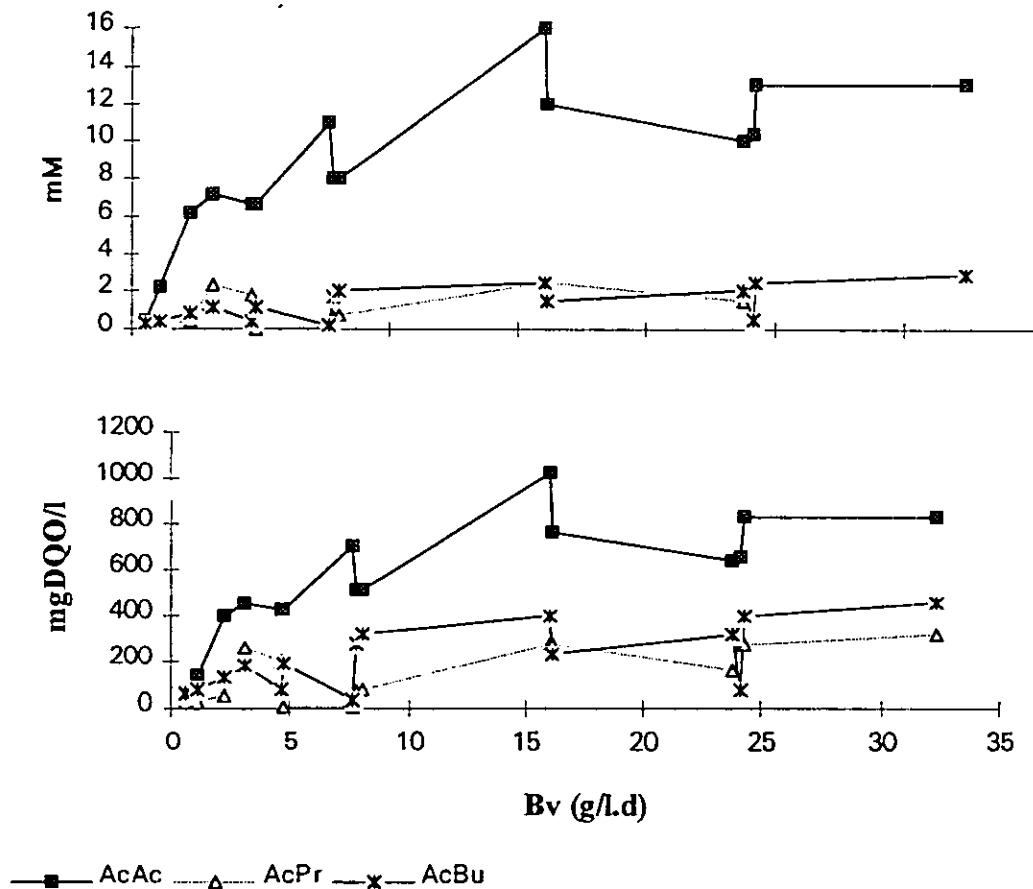


Figura 5.2 Productos de la fermentación de la lactosa. a) La producción de ácido acético aumenta con la Bv hasta que se observa una saturación de la reacción (12 mM o 800 mgDQO.L^{-1}). b) Producción de AGV como DQO. Se aprecia, al comparar las gráficas a y b, que los ácidos propiónico y butírico aportan más DQO por mol que el acético

En la figura 5.3 se muestran las velocidades de reacción para la eliminación de DQO (r_{DQO}), acidogénesis ($r_A=At/TRH$) y la formación de ácido acético ($r_{Ac}=Ac/TRH$). Los puntos mostraron un mejor ajuste a un modelo de reacción de Monod (cuadro 5.2) sin inhibición (Levenspiel 1988), por lo que se puede concluir que no hay inhibición de ninguna clase (por sustrato o por producto) en la producción de AGV a las concentraciones que se estudiaron. Aunque la eficiencia de conversión decrezca, la velocidad de reacción va en aumento hasta saturarse.

Un análisis de los coeficientes de rendimiento del producto ($Y_i = A_i/(S_0-S)$) muestran que no son constantes, aunque siguen una curva de saturación, excepto el coeficiente del ácido propiónico que parece ser independiente de la Bv (figura 5.4). El hecho de cambiar de una etapa de bajos valores de Y_i , a un valor máximo, indica un cambio cualitativo en la naturaleza de las reacciones; de metanogénicas pasan a acidogénicas. Así se ve que los coeficientes de los ácidos acético y butírico alcanzan sus valores máximos en 0.507 y 0.236 gDQO- A_i /gDQO-Lc. No se encontró una correlación para el ácido propiónico, pero para las Bv más altas llega a 0.1 gDQO- A_{Pr} /gDQO-Lc.

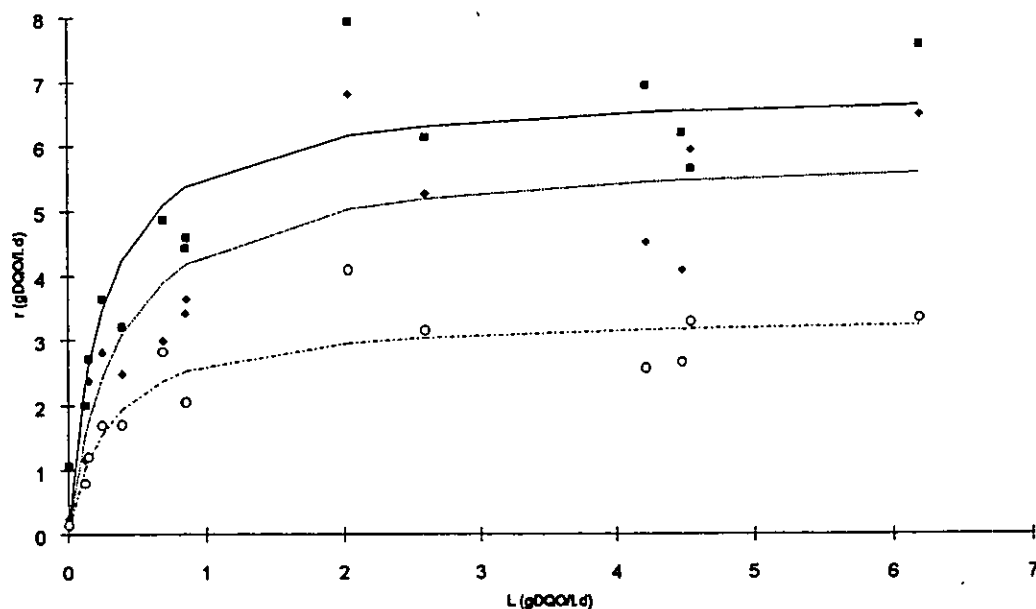


Figura 5.3 Velocidades de eliminación de la DQO (■), de formación de AGV (◆) y de ácido acético (○) en función de la concentración de DQO (L) que permanece sin fermentarse. Las líneas continuas son ajustes a las ecuaciones del cuadro 5.2

Cuadro 5.2 Constantes cinéticas de las ecuaciones de velocidad de eliminación de DQO y de formación de AGV en función de la DQO que permanece como carbohidrato

r (gDQO·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	k_m (gDQO·gX ⁻¹ ·d ⁻¹)	K_s (gDQO·L ⁻¹)	r^2
r_L	0.625	0.240	0.967
r_{AGV}	0.538	0.348	0.348
r_{AcAc}	0.305	0.281	0.281

en donde $r_i = k_m L X / (K_s + L)$, $X = 11 \text{ gSSV·L}^{-1}$, L es la DQO no convertida en AGV

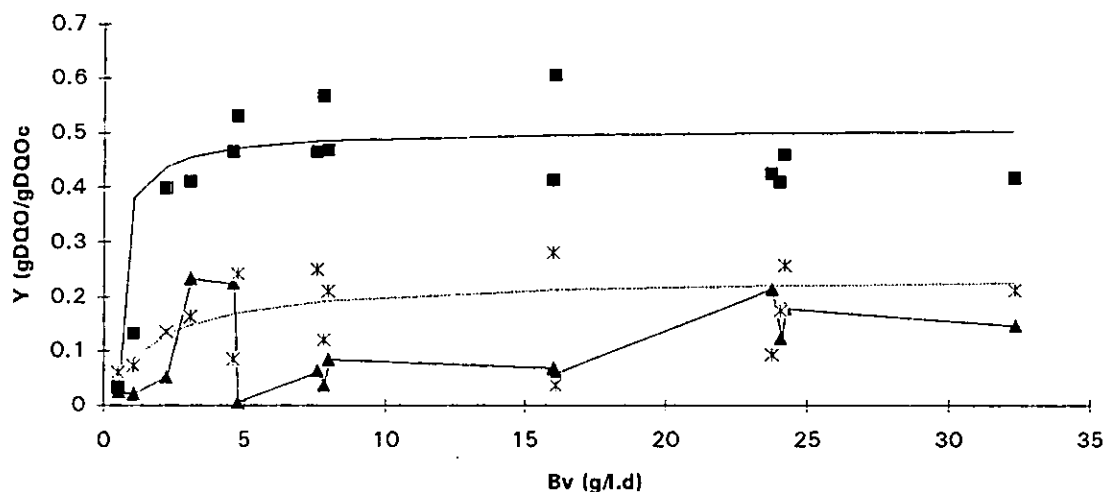


Figura 5.4 Variación del coeficiente de rendimiento (gAGV/g lactosa en DQO) para los ácidos acético(■), propiónico(▲) y butírico(*). $Y_{ac}=0.507*Bv/(0.359+Bv)$ y $Y_{bu}=0.236*Bv/(1.85 + Bv)$ ambas con $r^2 = 0.79$. Aparentemente Y_{pr} es independiente de la Bv

Mientras las velocidades de producción y las concentraciones de ácido acético llegan a un nivel de saturación, las concentraciones de los ácidos propiónico y butírico aumentan con la Bv. Así, la figura 5.5 muestra la proporción de ácidos acético y propiónico en el efluente. Se observa que, a medida que aumenta Bv, la proporción de ácido acético en la DQO del efluente, decae; mientras que la relación de propiónico/acético aumenta. Esto determina la cantidad y calidad de la DQO alimentada al reactor metanogénico.

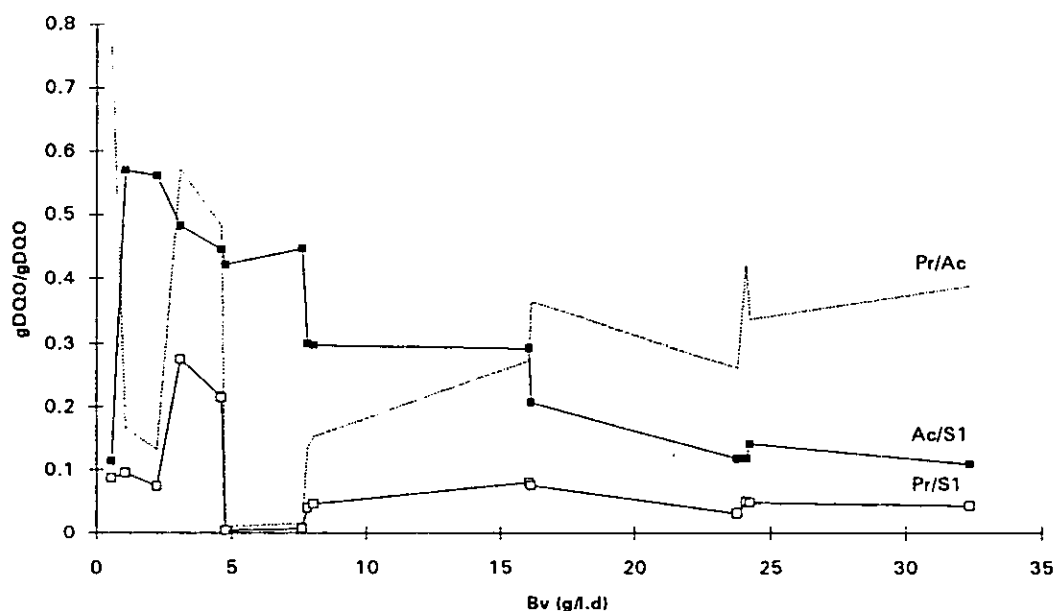


Figura 5.5 Proporción de ácido acético y propiónico en la DQO de salida del reactor acidogénico. A medida que aumenta la Bv, disminuye la proporción de acético en la DQO total y disminuye en relación con el ácido propiónico

El análisis de los gases indica un contenido de metano que se produce debido a la presencia de bacterias metanogénicas que se encuentran ahí (cuadro 5.3). La figura 5.6 muestra que también el Q_{CH_4} sigue una curva de saturación respecto a la Bv mientras que el rendimiento de metano, ($Q_{CH_4}/\eta Bv$ [$L CH_4/gDQO^{-1}d^{-1}$]) está por debajo de los valores teóricos; 0.35 $L CH_4/gDQO$ para la metanogénesis global y 0.1167 para la hidrogenotrofia (figura 5.7). Todas estas evidencias sugieren que no hay posibilidad de que exista una producción cuantificable de CH_4 por vía acetoclasta.

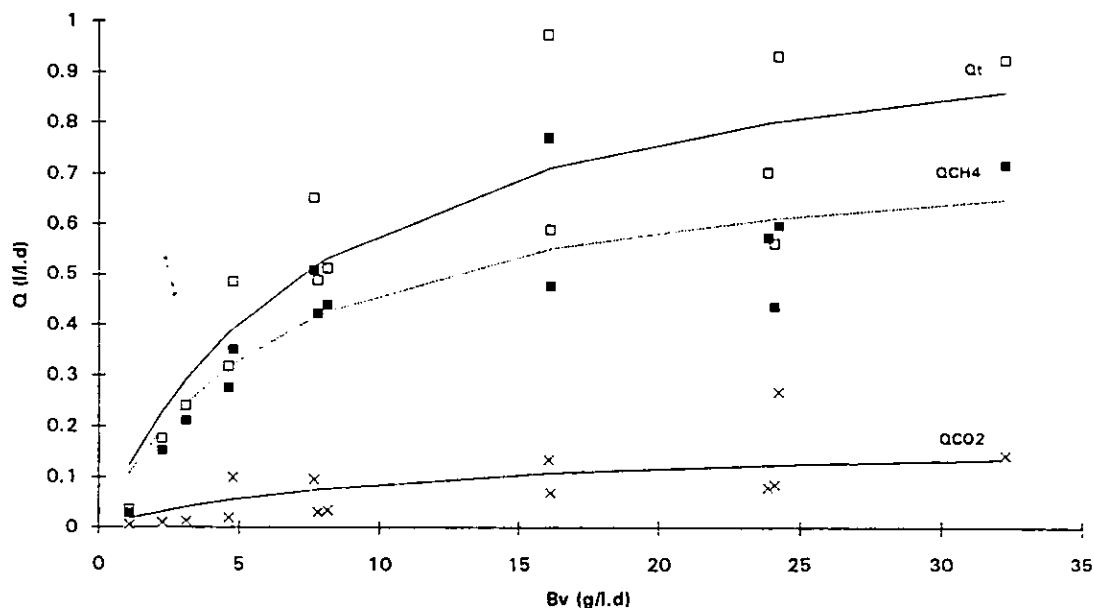


Figura 5.6 Producción de biogás (Q_t □), metano (Q_{CH_4} ■) y bióxido de carbono (Q_{CO_2} x) a las diferentes cargas orgánicas. Las líneas de regresión son ajustes a $Q_t = 1.08 * Bv / (8.38 + Bv)$ y $Q_{CH_4} = 0.7843 * Bv / 3.05 + Bv$, $Q_{CO_2} = 0.1766 * Bv / (10 + Bv)$ $r^2 = 0.92$

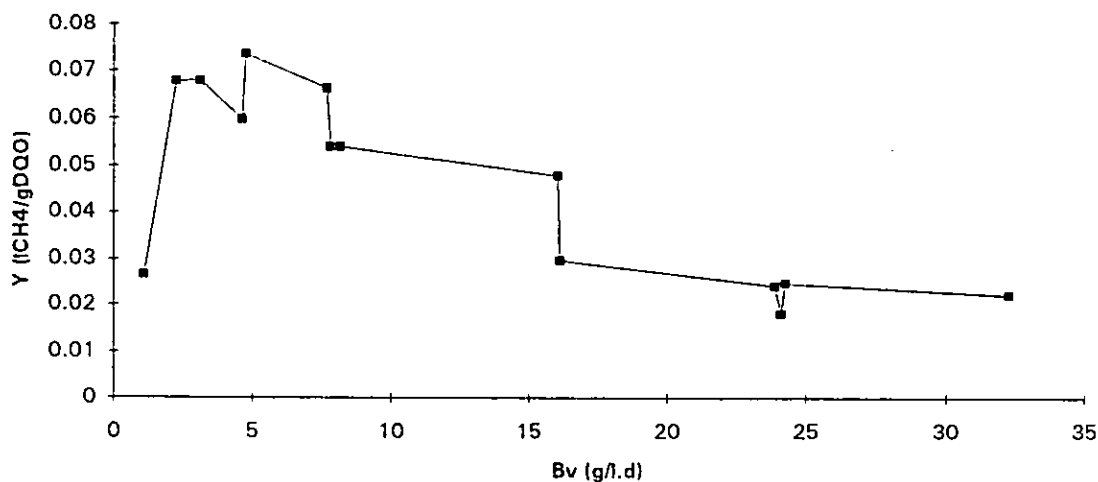


Figura 5.7 Rendimiento de metano ($L CH_4/gDQO$) aparentemente producido unicamente por la vía hidrogenotrofa en función de la Bv

5.4.1.2 Microbiología

En el cuadro 5.3 se muestra un análisis microbiológico de los lodos cuando estaban operando a una Bv de $7.8 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Se advierte la predominancia de dos grupos de bacterias, las fermentativas (8%) y las metanogénicas hidrogenotróficas (92%). La presencia de esta última explica la producción de metano (80% en el gas y 88% del que se esperaría dado el 13% de DQO eliminado. Ver balance de H_2 en el apéndice 5.1), que proviene del hidrógeno generado durante la fermentación. Aparentemente la formación de metano por la vía hidrogenotróficas, estaría posibilitada, a pH de 3.99, por el gradiente de pH entre el seno del líquido y el interior del grano (Ozturk *et al.*, 1989; Giraldo-G. *et al.*, 1992) que impedirían la inhibición total de la bacterias hidrogenotróficas y, por tanto, la predominancia de ácido acético (60%) sobre los otros AGV en el reactor. Podría sorprender la baja proporción de bacterias acidogénicas pero se deben tomar en cuenta dos aspectos: a) por su alta velocidad de acidogénesis no requieren estar en alta proporción, b) precisamente también debido a su alta velocidad de crecimiento, una gran proporción de las bacterias acidogénicas se encuentran suspendidas fuera del grano (Guiot *et al.*, 1991) de tal manera que su presencia en el reactor es mucho más importante que la que se observa en el grano, en donde se hizo este análisis microbiológico.

La presencia de bacterias OHPA butíricas (0.9%) podría ser la responsable de una pequeña fracción del butírico que se oxida a acético en este reactor. No es sorprendente, sin embargo, encontrar una baja proporción de bacterias OHPA propiónicas y metanogénicas acetoclastas, debido al bajo valor de pH. El haberlas detectado se debe a que la prueba para contarlas se realiza a pH 7 y en esas condiciones se pueden reactivar, pero su presencia en el lodo no necesariamente indica actividad en las condiciones de operación. De cualquier manera, su número es muy bajo respecto al total.

CUADRO 5.3 Microbiología del reactor acidogénico

Grupo NMP/g SSV	Bv = 7.81 Bx = 2.25, pH 3.99	NMP por 10^6 del total
Fermentativas	9.44×10^9	82428
OHPA		
propiónico	1.68×10^2	0.0014
butírico	1.07×10^9	9343
Metanogénicas		
acetoclastas	1.34×10^7	117
hidrogenotróficas	1.07×10^{10}	908111
η DQO (%)	13	
$Q \text{ CH}_4$ ($\text{L}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	0.286	
% CH_4	85	
$Y_{\text{p},\text{c}}$ ($\text{L CH}_4/\text{gDQO}^{-1}$)	0.281	
η acidogénesis (%)	43.7	
Ácidos ($\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$)		
acético	512	
propiónico	68	
butírico	274	
Acético/AGV (%)	60	

5.4.2. Reactor metanogénico

5.4.2.1 Operación separada del reactor acidogénico

El reactor metanogénico se puso en marcha de manera independiente del reactor acidogénico por lo que se alimentó con mezclas de acetato y lactosa simulando posibles composiciones de salida del reactor acidogénico.

El cuadro 5.4 y la figura 5.8 muestran la eficiencia de remoción para seis mezclas de acetato/lactosa Ac:Lc. La mejor eficiencia y rendimiento de metano se obtuvo con la mezcla Ac:Lc = 50:50 sugiriendo que las condiciones de operación del reactor acidogénico deben ser fijadas en este punto. La sexta columna muestra que el mejor potencial de amortiguamiento se obtuvo a una mezcla de 25% de ácido acético sugiriendo una mejor estabilidad para el reactor metanogénico en este punto. Sin embargo se puede decir que debido a las bajas cargas empleadas, eran de esperarse buenas eficiencias en todos los casos.

CUADRO 5.4 Características del reactor metanogénico en diferentes E-SE

$\frac{gAcAc}{gDQOt}$	B_x $\frac{gDQO}{gSSVd}$	B_v $\frac{gDQO}{Ld}$	η_{DQO} (%)	pH_2	PA_2 ($meq \cdot L^{-1}$)	Q_{CH_4} ($L \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$)
1.00	0.1203	1.00	92.7	8.5	0.11	0.33
0.75	0.1221	1.01	95.0	7.5	1.19	0.37
0.50	0.1290	1.07	98.0	7.4	1.54	0.38
0.25	0.1371	1.14	94.0	7.0	1.92	0.40
0	0.104	1.0	87.5	7.2	1.57	0.34

$gAcAc/gDQOt$: gramos de ácido acético dividido entre la DQO total de entrada; B_x y B_v : velocidad de carga orgánica específica y volumétrica; η_{DQO} (%): eficiencia de eliminación de la DQO; PA_2 : potencial de amortiguamiento; Q_{CH_4} : producción de metano

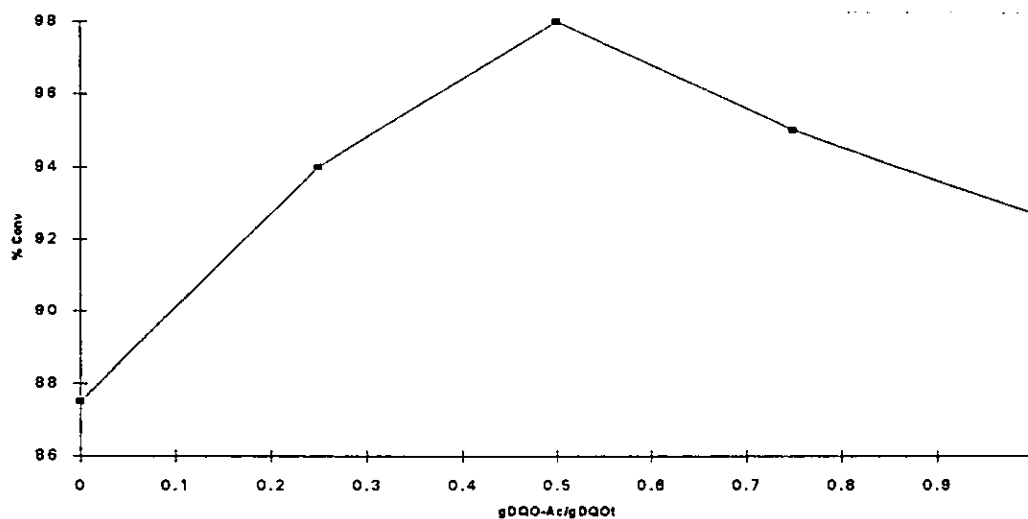


Figura 5.8 η_{DQO} en función de la proporción de ácido/lactosa ($gDQOAc/gDQOt$) en la alimentación al reactor metanogénico

5.4.2.2 Análisis de la operación del reactor metanogénico en serie con el acidogénico

Los reactores se conectaron como muestra la figura 2.1 con un recipiente de recirculación intermedio. De los datos de la figura 5.11, se obtienen las η_{DQO} en el reactor metanogénico (figura 5.9). Para algunas Bv, se aprecian distintos valores de eficiencia de eliminación de DQO pero, en todos los casos, es mayor a 75%, que es el criterio para indicar que se ha alcanzado un E-SE. Cabe recordar que, como en el caso del reactor acidogénico, se estudiaron uno o más ES-E que provenían de estados con mayor o menor Bv. Por esta razón se encuentran distintos valores estacionarios a una Bv.

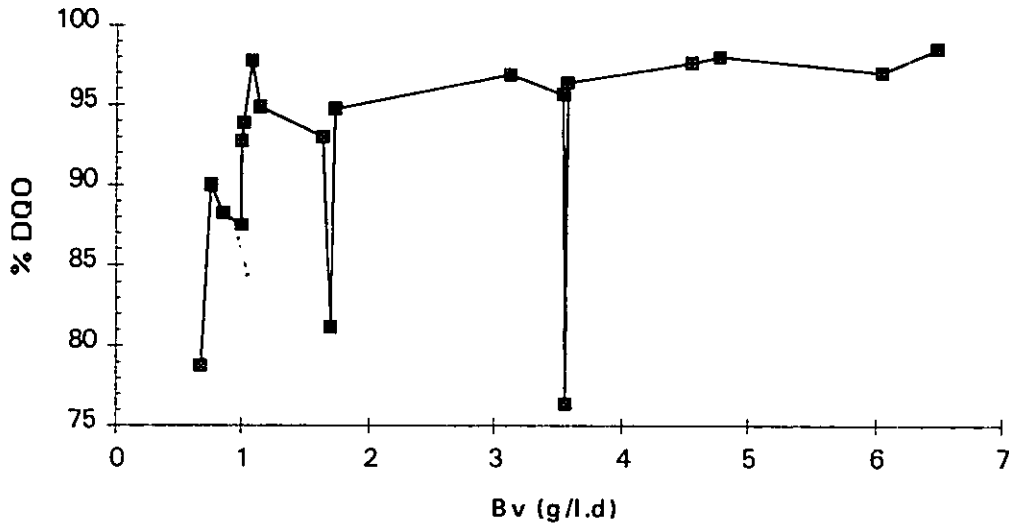


Figura 5.9 Eficiencia de conversión en el reactor metanogénico en donde se pueden observar varios ES-E en una sola Bv a la que se llegó proviniendo de estados con mayor o menor carga orgánica

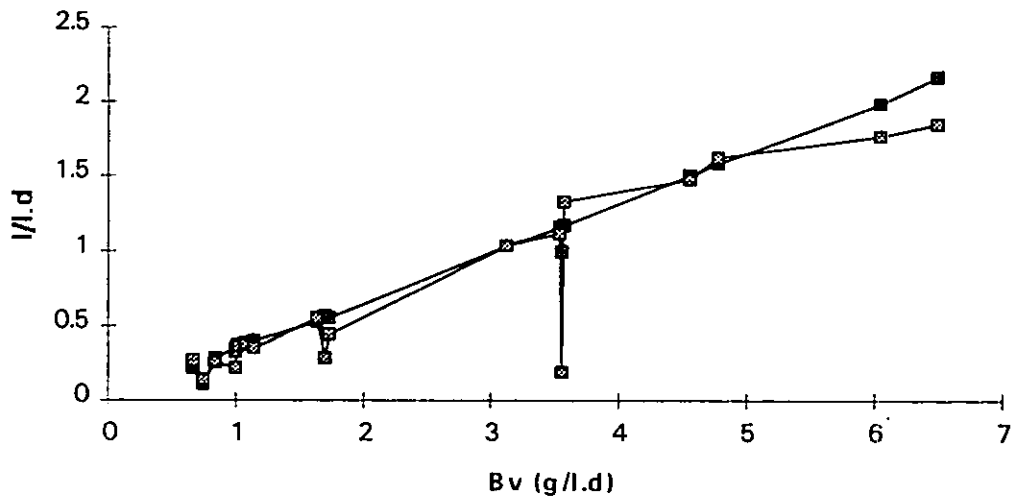


Figura 5.10 Producción de metano teórica (■) contra la experimental (□). Se observa la tendencia lineal con una pendiente de $0.331 \text{ L CH}_4/\text{gDQO}$ indicando una producción acetoclasta e hidrogenotrófica de metano

En la Figura 5.10 se muestra el balance de gases en el reactor metanogénico. Las regresiones de los valores teórico y experimental muestran pendientes de 0.33 y 0.29 L de CH₄/gDQO respectivamente indicando un 12% de pérdida en la medición de gas.

5.4.2.3 Microbiología del reactor metanogénico

El Cuadro 5.5 muestra la composición bacteriana de los lodos obtenidos a tres distintos valores de Bv. Es interesante ver cómo la carga orgánica determina la población. Así, la cantidad de bacterias acidogénicas aumenta con la Bv y con la proporción de DQO no fermentada. En la Bv de 0.8 con 88% de AGV en la composición de entrada la proporción de fermentativas es alta (en relación con las metanogénicas). Al aumentar la Bv y tener la proporción de AGV en 50%, la proporción de bacterias fermentativas es de 0.4%, pues se requieren las hidrogenotróficas para consumir el H₂ producido en la fermentación. Al aumentar la Bv a 3.55 aumenta también toda la población. Teniendo un 90% de la DQO como sustancias fermentables, la proporción de acidogénicas aumenta. Las bacterias OHPA parecen aumentar con la proporción de ácidos propiónico y butírico en la alimentación pues, a medida que hay más ácido acético, se tiene menos necesidad de ellas.

Estas observaciones sugieren la adaptación de las poblaciones presentes en los granos a las variaciones en la alimentación. Al existir menos acidogénesis (y por tanto menos producción de H₂) las bacterias hidrogenotróficas no tienen necesidad de reproducirse. A medida que aumenta Bv, también lo hace Bx y por eso se requieren más bacterias fermentativas por masa de lodo. Lo mismo parece ocurrir con las bacterias hidrogenotróficas al haber más necesidad de consumir el H₂ de la fermentación. Mientras más ácido acético hay en el medio, menos necesidad habría de tener acetogénicas.

CUADRO 5.5 Microbiología del reactor metanogénico a tres velocidades de carga orgánica y TRH = 1 d

Grupo NMP/g SSV	Bv = 0.8 Bx = 0.1 pH 7.1		Bv = 1.7 Bx = 0.22 pH 7.4		Bv = 3.5 Bx = 0.46 pH 6.5	
			(%) Grupo	(%) Grupo		
Fermentativas	1.26 x 10 ¹⁰		0.4	2 x 10 ¹³		
OHPA						
propiónico	nd		0.00	3 x 10 ¹²		
butírico	nd		4.74	10 ¹¹		
Metanogénicas						
acetoclastas	1.56 x 10 ⁶		47.4	2 x 10 ¹¹		
hidrogenotróficas	4 x 10 ⁷		47.4	2 x 10 ¹³		
DQO (mgL⁻¹)	E	S	E	S	E	S
como Ac.acético	423	0	512	128	212	119
Ac propiónico	203	0	68	0	42	0
Ac butírico	76	0	274	0	108	0
η _{DQO} (%)	88		81		77	
Q CH ₄ (L·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	0.3		0.56		1	
% CH ₄ en biogás	85		84		70	

Bv: velocidad de carga orgánica (gDQO·L⁻¹·d⁻¹), Bx: velocidad de carga orgánica específica (gDQO/gSSV·d⁻¹), η_{DQO}: eficiencia de eliminación de DQO

5.4.3 Análisis de la operación de los reactores en serie

En la figura 5.11 se muestran las concentraciones de DQO de entrada y salida de cada uno de los reactores conectados en serie. Se aprecia la baja eficiencia de eliminación de DQO en el primer reactor y la alta eficiencia en el segundo. Como se discutió en la sección 5.4.1, la eliminación de DQO en el reactor acidogénico se debe a la oxidación de la lactosa a AGV y CO_2 , y a la producción de metano debida a la hidrogenotrofia (Figura 5.12). La concentración de DQO a la salida del reactor acidogénico, según se demuestra en las figuras 5.6 y 5.7, sigue las variaciones de la alimentación; mientras que el metanogénico, es insensible a ellas por el efecto de la recirculación y, se tiene una concentración constante de salida del reactor metanogénico.

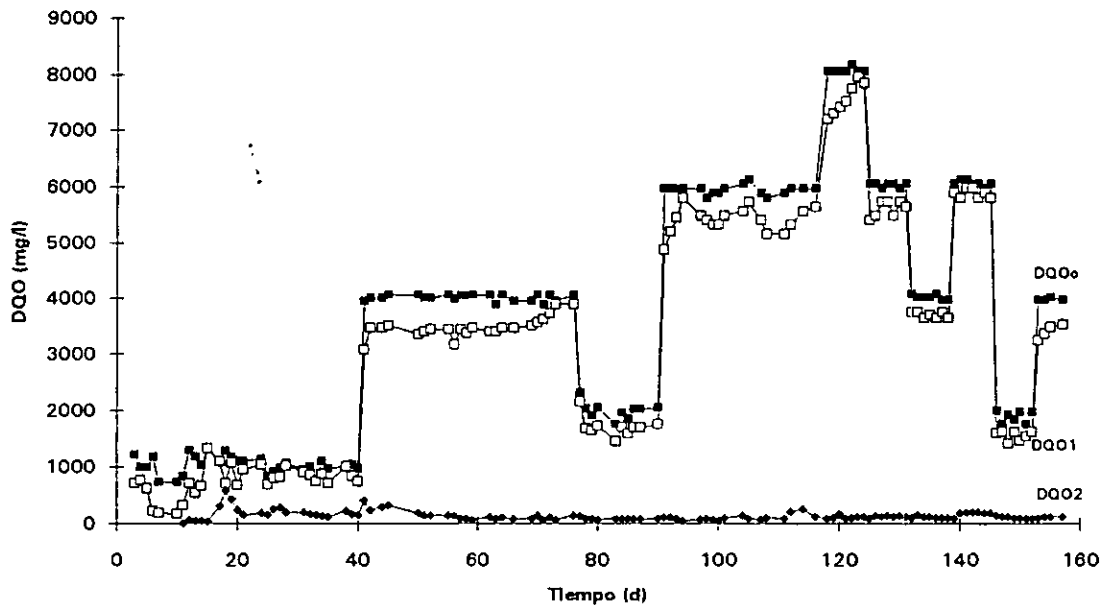


Figura 5.11 Las distintas concentraciones de DQO alimentadas al reactor acidogénico DQO_0 (■) y el comportamiento de los reactores operando en serie, DQO_1 a la salida del reactor acidogénico (□) y DQO_2 a la salida del metanogénico (+). Se aprecia la capacidad amortiguadora del matraz de recirculación en la concentración constante del efluente metanogénico

El primer reactor acidogénico se operó sin ningún tipo de control por lo que se dejó que el pH evolucionara (figura 5.13) de acuerdo a las reacciones de acidogénesis. El reactor metanogénico se controló mediante el manejo de la tasa de dilución y adición de bicarbonato según la estrategia de control adaptable que se describe en el capítulo 6. Ahí se puede observar que el pH de entrada (pH_0) fue constante, el del reactor acidogénico fue de alrededor de 4 en los primeros cuarenta días para después estabilizarse en 3.22 y el pH del reactor metanogénico mostró grandes fluctuaciones durante las primeras cuarenta días, pero se estabilizó posteriormente en alrededor de 7.8.

El control del reactor se efectuó mediante el PA en anticipación al cambio del pH (figura 5.14) de acuerdo a la estrategia descrita en el capítulo 6. Al ajustar el medio de alimentación a pH 6.5-7.0 (Figura 5.14), el PA se fijaba en 0.005 eq/L (Figura 5.4), al producirse los AGV de

la acidogénesis, el PA se torna negativo y se restablece en la metanogénesis con la eventual adición de bicarbonato como control.

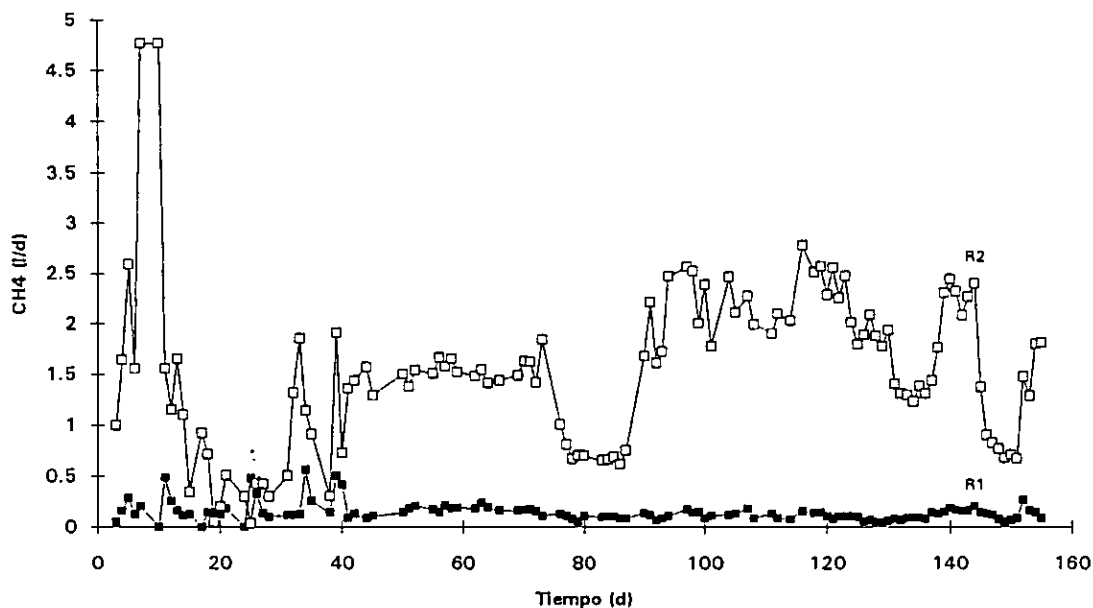


Figura 5.12 Producción de metano en los reactores conectados en serie. En el reactor acidogénico (■) se aprecia una producción baja y constante debido a la saturación en la velocidad de acidogénesis mientras que en el reactor metanogénico (□) se aprecian fuertes variaciones, producto de las oscilaciones en la alimentación.

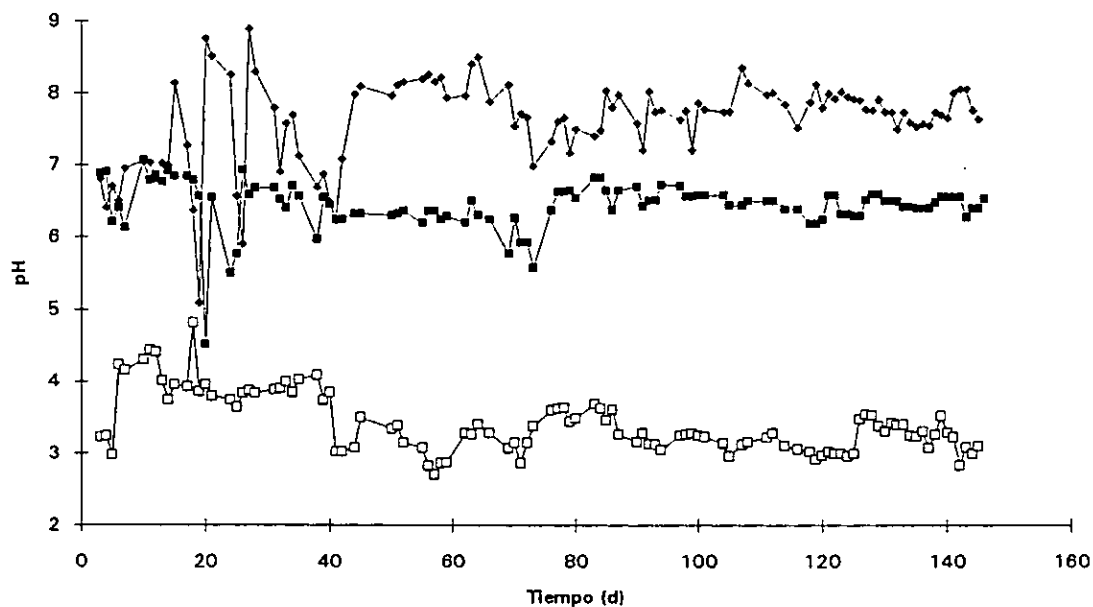


Figura 5.13 Evolución del pH en el sistema de reactores en serie. El pH de entrada al reactor acidogénico (■) es neutro. El valor de pH de salida del acidogénico (□) está entre 3 y 4 como producto del equilibrio entre los AGV producidos y a la salida del reactor metanogénico (◆) es cercana al pH 8 por el efecto del control por adición de bicarbonato

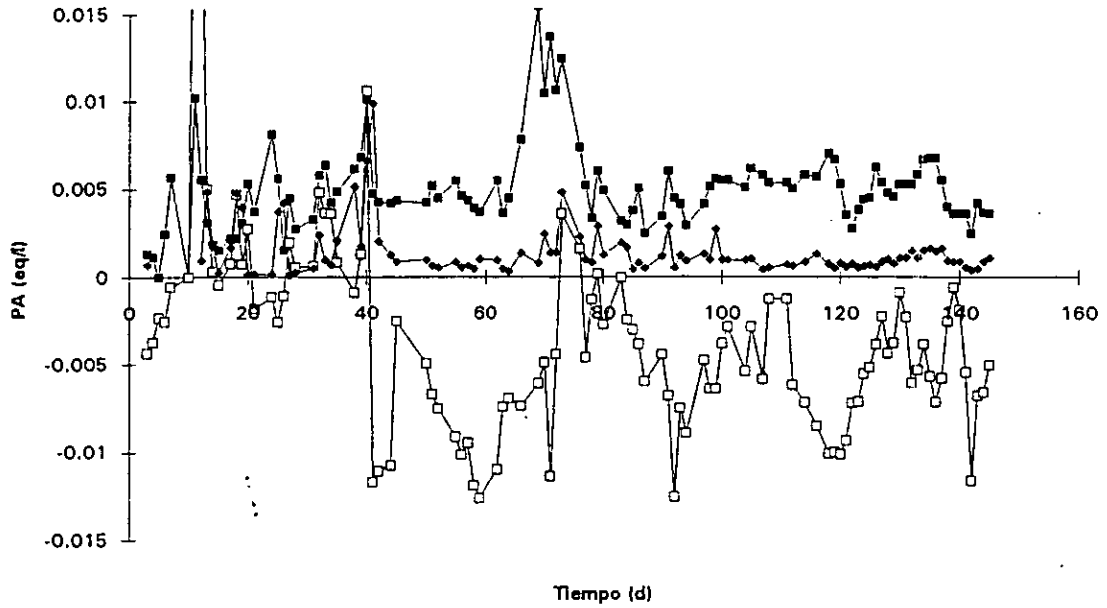


Figura 5.14 Evolución del PA en el sistema de reactores. Entrada (■) y salida (□) del reactor acidogénico, El PA del reactor metanogénico (◆) se ajustaba con NaHCO_3 en el recipiente de recirculación

En la Figura 5.15 se muestra cómo la eficiencia global del sistema, ($\eta_{\text{DQO}_g} = (\text{So} - \text{S}_2) / \text{So}$), aumenta con la velocidad global de carga orgánica ($\text{Bvg} = \text{So} / (\text{TRH}_a + \text{TRH}_m)$) y se satura. Si se compara con la figura 5.9, se puede ver que la eficiencia global no es mucho mayor que la del reactor metanogénico. El comportamiento de varios puntos en ES-E con una misma Bv se observa aquí en los dos reactores. El análisis de este efecto, sin embargo, está fuera del alcance de la tesis, pero quizá se deba a la existencia de un sistema biestable que tendría resultados diferentes según la trayectoria de arranque del reactor.

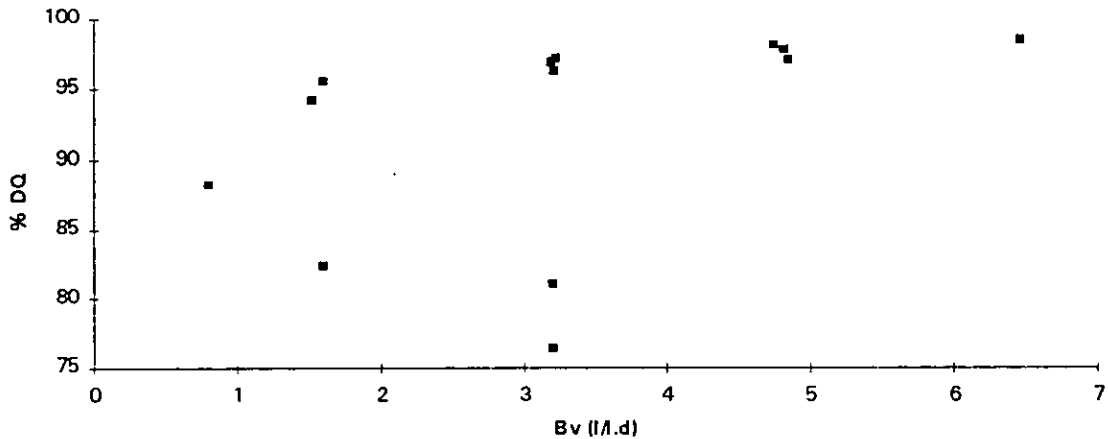


Figura 5.15 Eficiencia global de eliminación de DQO ($\eta_{\text{DQO}_g} = (\text{So} - \text{S}_2) / \text{So}$) en los reactores en serie en función de la carga orgánica ($\text{Bvg} = \text{So} / (\text{TRH}_a + \text{TRH}_m)$). Comparando con η_{DQO} en el reactor metanogénico (figura 5.9) se encuentran los mismos valores. Se aprecian varios estados estacionarios en dos Bv que dependen del trayecto de la variación en concentración

El cuadro 5.6 muestra un resumen de los estados pseudo-estacionarios obtenidos en cada corrida y en cada reactor. Aunque no era el objetivo de este capítulo optimizar la digestión anaerobia en dos etapas, sino estudiar la cinética de la acidogénesis, vale la pena subrayar el hecho de que el reactor acidogénico no contribuye a aumentar la eficiencia global del sistema para eliminar DQO ($\eta_{DQO_0} = (S_0 - S_2)/S_0$) de una manera suficientemente importante como para justificar la operación de un reactor extra. Esto es debido a que la acidogénesis de lactosa es tan rápida que no limita la metanogénesis. El reactor acetogénico funciona con PA negativos mientras que el metanogénico opera con PA positivos, ya sea por generación o por adición de bicarbonato. Sin embargo, este estudio es un antecedente metodológico para investigaciones futuras en las cuales el sustrato inicial es de difícil biodegradación, por ejemplo: compuestos aromáticos.

Cuadro 5.6 Características de los reactores anaerobios conectados en serie

Reactor acidogénico							
Corrida	Bv gDQO·L ⁻¹ ·d ⁻¹	Bx gDQO·g ⁻¹ ·d ⁻¹	pH	η eliminación DQO (%)	η ácido génesis %	η aceto génesis %	PA meq·L ⁻¹
1	4.23	0.3371	3.94	24.3	52.48	40	3.3
2	7.81	2.25	3.72	13	43.7	26	-3.8
3	8.03	0.575	3.22	14.5	45	25	-5
4	15.26	2.7	3.74	14	9.51	5.56	1.81
5	16.1	1.1	3.22	13.2	42	25	-5
6	23.8	1.5	3.22	9	19	11	-5
7	24	1.4	3.22	7	17	11	-5
8	32	1.96	3.22	6	20	10	-5
Reactor metanogénico							
1	0.795	0.1	7.13	88	-	-	2
2	1.7	0.22	7.1	81	-	-	2
3	1.73	0.21	7.5	95	-	-	2
4	3.55	0.46	7.3	77	-	-	2
5	3.13	0.44	7.8	96	-	-	2
6	4.77	0.6	7.5	98	-	-	2
7	4.55	0.6	7.8	98	-	-	2
8	6.5	0.8	8	97	-	-	2
Valores globales de los reactores en serie							
1	0.846	0.093		88.3			
2	1.56	0.046		81.1			
3	1.6	0.17		95.6			
4	3.2	0.438		76.4			
5	3.21	0.37		96.3			
6	4.75	0.497		98.2			
7	4.82	0.5		98			
8	6.46	0.66		98			

Microbiología

Al comparar la microbiología en los dos reactores (cuadros 5.4 y 5.5) se observa que el número total de bacterias por gramo de lodos es mayor en el metanogénico. Las bacterias acidogénicas están presentes en los mismos números en ambos reactores, sin embargo en el metanogénico representan el 46% y en el acidogénico 8%. Este es el resultado de un mejor equilibrio ecológico en el reactor metanogénico en donde hay disponibilidad de todos los sustratos para todos los grupos bacterianos. Las bacterias hidrogenotrofas también están en altas concentraciones tanto en el reactor metanogénico como en el acidogénico indicando su alta necesidad en ambos tipos de consorcios.

5.5 CONCLUSIONES

La digestión anaerobia de la lactosa de dos etapas aportó información cinética que permitió diseñar una estrategia de control para este tipo de reactores.

Se observó una escasa producción de metano en este reactor a pesar del bajo valor del pH en el medio. Este metano se explica únicamente por la hidrogenotrofia. Por otro lado, la cinética de la acidogénesis fue tal, que la producción de ácidos se autocontroló mediante la concentración de lactosa o por medio de la velocidad de carga orgánica ya que se obtuvo una velocidad máxima de producción de AGV y de ácido acético en específico.

El reactor metanogénico se controló mediante la adición de bicarbonato a un recipiente de recirculación y por el ajuste de la tasa de dilución. Se aplicó una estrategia de control: sencilla, adaptativa y robusta, cuya teoría está explicada en el capítulo 6, en donde, también se muestran una comparación con un sistema de control menos sencillo (que requiere de mayor número de variables del proceso para establecer los balances de masa).

Para sustratos fácilmente fermentables no es necesario hacer la digestión en dos etapas, pues la velocidad a la que se realiza la acidogénesis no justifica un reactor especial; sin embargo, en este estudio sí permitió estudiar la dinámica del control de un sistema de reactores en serie que pudiera ser útil para estudios ulteriores con sustratos difícilmente fermentables.

Apéndice 5.1

Balance de hidrógeno en el reactor acidogénico

Se muestra el balance de hidrógeno en el reactor acidogénico a partir de los resultados de operación mostrados en las figuras y cuadros de la sección 5.4.1.

La ecuación A5.1 representa el balance molar de H_2 en el reactor en E-SE. La ecuación A5.2 representa la producción neta de H_2 a partir de las reacciones de acidogénesis y metanogénesis. Los coeficientes estequiométricos se obtienen del cuadro 1.2 y las velocidades de producción de los AGV individuales se obtienen con la ecuación A5.3 y están graficadas en la figura 5.9. La velocidad de producción de metano se obtiene de la figura 5.11. Transformando las unidades molares de los AGV y CH_4 a g de DQO (ecuación A5.5) se obtiene la ecuación de producción de H_2 (ecuaciones A5.6 y A5.7). El H_2 producido neto (r_{H_2}) abandona el reactor en la corriente gaseosa (Q_{H_2}) o disuelto en el líquido (C_{H_2}) como lo describe la ecuación A5.8. Estas dos cantidades están relacionadas mediante la teoría de transferencia de masa a través de la doble película (ecuaciones A5.9) y de la ley de Henry (ecuación A5.10) para el equilibrio de un gas entre las fases líquida y gaseosa. La presión parcial (p_{H_2}) resultante (ecuación A5.9) es la que determina la proporción $NAD^+/NADH H^+$ y, por tanto, la proporción de ácido acético formado de acuerdo a la teoría de Mosey (1983).

Dado que la corriente de H_2 (Q_{H_2}) es despreciable y no se midió en la experimentación, se usó el siguiente mecanismo de prueba y error para determinarla junto con la p_{H_2} , la $C_{H_2}^e$ (concentración de H_2 en el equilibrio), C_{H_2} , y el k_{1a} (coeficiente de transferencia de hidrógeno).

- 1) En la ecuación (A5.8) se supone que, $C_{H_2} = 0$
- 2) Con r_{H_2} se encuentra Q_{H_2} y de ahí la fracción mol en el gas (y_{H_2}), la presión parcial (p_{H_2}) y la $C_{H_2}^e$.
- 3) Con estos valores y haciendo uso de las ecuaciones A5.9 y A5.10 se encuentra el valor de k_{1a} .
- 4) Se dan valores a C_{H_2} para encontrar la p_{H_2} con la ecuación A5.11 que satisfaga que el valor de r_{H_2O} (velocidad de producción con $C_{H_2} = 0$) sea igual a r_{H_2}' (velocidad con la $C_{H_2} \neq 0$). Se supone, como una aproximación inicial, que la concentración C_{H_2} es 0.01 mgL^{-1} ya que ningún valor en el intervalo 0 a 1.11 mgL^{-1} (solubilidad del H_2 a 35°C) afecta el valor de k_{1a} .
- 5) Con los valores de r_{H_2} , se calculan los nuevos valores de p_{H_2}' , y_{H_2}' y $C_{H_2}^e$.

La figura A5.1 muestra los valores estimados de la p_{H_2} , y_{H_2} y $C_{H_2}^e$ en función de la Bv. Los altos valores de la y_{H_2} (cerca de 25,000 ppm) y p_{H_2} (alrededor de 0.015 atm) indicarían que la fermentación debe desviarse a los ácidos propiónico y butírico y que, por lo tanto, no habría acetogénesis. Sin embargo, los resultados muestran que sí hay ácido acético en mayor proporción que butírico y propiónico debido a que el hidrógeno producido es consumido por bacterias metanogénicas hidrogenotróficas.

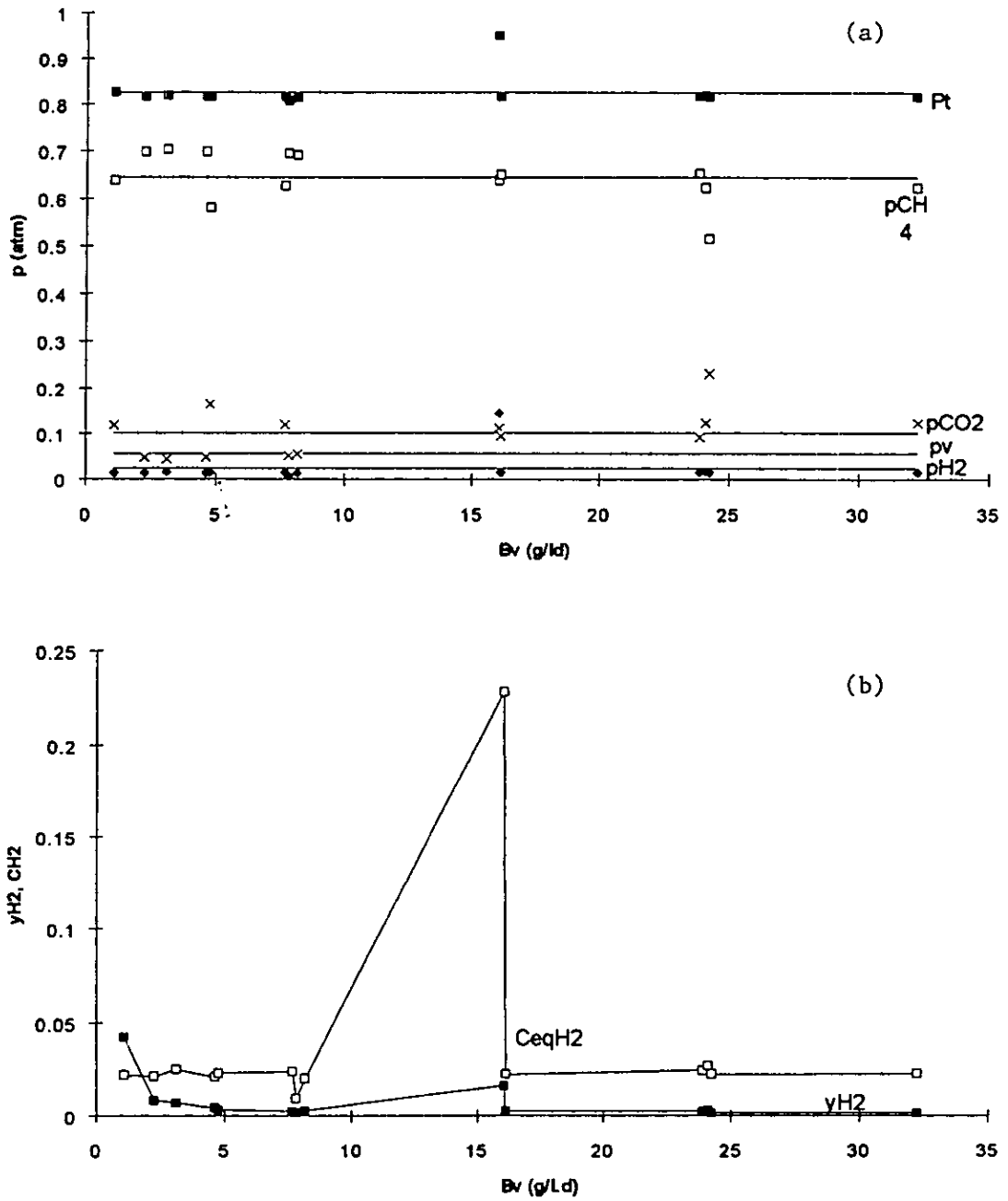


Figura A5.1 a) Presión parcial de los gases de la fase acidogénica, incluida la presión de vapor del agua. La suma es la presión total en la superficie del reactor. b) Fracción mol y concentración de equilibrio de H₂

Balance general de H₂ en el reactor

$$\left[\frac{d}{dt} H_2 \right] := -D \cdot (H_2) - Q H_2 \cdot VM^{-1} + R_{H_2} = 0 \quad (1)$$

Balance de la producción de H₂ en base a los AGV producidos

$$R_{H_2} := 2 \cdot \left[R_{Ac} \right] - \left[R_{Pr} \right] + 2 \cdot \left[R_{Bu} \right] - 4 \cdot \left[R_{CH_4} \right] = \left[\frac{\text{mol} \cdot H_2}{L \cdot d} \right] = 0 \quad (2)$$

en donde

$$R_{agv} := \frac{AGV}{\theta} = \text{Velocidad de producción molar de AGV} \quad (3)$$

$$R_{CH_4} := Q_{CH_4} \cdot VM^{-1} = \text{Velocidad de producción molar de CH}_4 \quad (3')$$

(de la figura 5.6 y suponiendo que el metano no se disuelve en el agua).

Y convirtiendo de unidades molares a g de H₂

$$r_{H_2} := \left[2 \cdot R_{Ac} - R_{Pr} + 2 \cdot R_{Bu} - \frac{4}{VM} Q_{CH_4} \right] \cdot \pi_{H_2} = \left[\frac{gH_2}{L \cdot d} \right] = 0 \quad (4)$$

y las unidades molares de los AGV y L de CH₄ a g de DQO

$$r_{agv} := R_{agv} \cdot \xi_{Magv} = r_{CH_4} := R_{CH_4} \cdot \xi_{Mm} = \left[\frac{gDQO}{L \cdot d} \right] = 0 \quad (5)$$

Sustituyendo R_{agv} de (5) en (4), introduciendo rs y agrupando términos se obtiene:

$$r_{H_2} := \left[w \cdot r_{Ac} - x \cdot r_{Pr} + y \cdot r_{Bu} - z \cdot r_{CH_4} \right] = \left[\frac{gH_2}{L \cdot d} \right] = 0 \quad (6)$$

Haciendo:

$$r_{\text{agv}} := Y_{\text{agv}} \cdot r_{\text{S}} \quad \text{y} \quad r_{\text{CH4}} := Y_{\text{ch}} \cdot r_{\text{S}}$$

se obtiene:

$$r_{\text{H2}} := (w \cdot Y_{\text{Ac}} - x \cdot Y_{\text{Pr}} + y \cdot Y_{\text{Bu}} - z \cdot Y_{\text{ch}}) \cdot r_{\text{S}} \quad (7)$$

$$r_{\text{H2}} := Q_{\text{H2}} \cdot \frac{\pi_{\text{H2}}}{V_{\text{M}}} + C_{\text{H2}} \cdot D \quad \text{De la Eq. 1} \quad (8)$$

$$Q_{\text{H2}} := k_{\text{la}} \cdot \left[C_{\text{H2}}^{\text{He}} - C_{\text{H2}} \right] \cdot \frac{V_{\text{M}}}{\pi_{\text{H2}}} \quad \text{Transferencia de H2 entre las fases líquida y gaseosa.} \quad (9)$$

$$C_{\text{H2}}^{\text{He}} := \frac{p_{\text{H2}}}{H_{\text{He}}} \quad \text{Ley de Henry} \quad (10)$$

combinando las Ec. 9 y 10 se obtiene la presión parcial del H2

$$p_{\text{H2}} := \left[\frac{r_{\text{H2}} - C_{\text{H2}} \cdot D}{k_{\text{la}} + C_{\text{H2}}} \right] \cdot H_{\text{He}} \quad (11)$$

en donde:

$$\delta_{\text{Ma}} := 60 \cdot 1.066 \quad \delta_{\text{Mp}} := 74 \cdot 1.51 \quad \delta_{\text{Mb}} := 88 \cdot 1.81 \quad \delta_{\text{Mm}} := 64 \quad \left[\frac{\text{gDQO}}{\text{mol}} \right] \quad (12)$$

$$w := \frac{2 \cdot \pi_{\text{H2}}}{\delta_{\text{Ma}}} \quad x := \frac{\pi_{\text{H2}}}{\delta_{\text{Mp}}} \quad y := \frac{2 \cdot \pi_{\text{H2}}}{\delta_{\text{Mb}}} \quad z := \frac{4 \cdot \pi_{\text{H2}}}{\delta_{\text{Mm}}}$$

$$w = 0.063 \quad x = 0.018 \quad y = 0.025 \quad z = 0.125$$

en g H2/gDQO

$$V_{\text{M}} := 22.4 \cdot L \cdot g^{-1} \quad \text{mol} \quad \pi_{\text{H2}} := 2 \quad \text{g/mol H2}$$

6

ESTRATEGIA DE CONTROL ADAPTABLE SIN USAR MEDICIONES DE BIOGÁS

Se hace el control del reactor metanogénico presentado en el capítulo anterior con una estrategia de control que combina la sencillez y la robustez de la estrategia proporcional-integral (PI) con la exactitud y adaptabilidad de la estrategia adaptable de linearización externa (LE). El resultado es un controlador adaptable que no requiere mediciones del biogás pues las sustituye por un procedimiento para estimar incertidumbres basado en los balances de masa del modelo no lineal desarrollado en el capítulo 3. Los resultados de este capítulo fueron publicados en el artículo:

Monroy O., Álvarez-R. J., Cuervo F. y Femat R.(1996). "An Adaptive Strategy to Control Anaerobic Digesters for Waste Water Treatment". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:3442-3446.

6 ESTRATEGIA DE CONTROL ADAPTABLE SIN USAR MEDICIONES DE BIOGÁS

6.1 RESUMEN

Se presenta el diseño e implementación en reactores de laboratorio, de un nuevo controlador adaptable para digestores anaerobios usando un modelo general no lineal y un procedimiento para estimar incertidumbres. A diferencia de otros estimadores, éste no requiere de mediciones de flujo y composición del gas. El controlador resultante es parecido a los controladores adaptables normales por lo que puede sintonizarse de la misma manera. En este capítulo se desarrolla la estrategia y se implementa en el reactor metanogénico de laboratorio descrito en el capítulo 5. Esta estrategia se compara exitosamente con las que requieren medición de gas por lo que puede ser usado en plantas de tratamiento con una mínima capacidad analítica.

6.2 INTRODUCCIÓN

El diseño y operación de los digestores anaerobios se debe apoyar en el control automático para hacer su operación más eficiente y confiable. Sin embargo, esta práctica se ve limitada por dos razones fundamentales:

- la dinámica de la digestión anaerobia no se entiende completamente por lo que existen todavía incertidumbres de su comportamiento ante cambios en las condiciones ambientales.
- hay, sobre todo en México, una carencia de instrumentación económica y confiable para llevar a cabo mediciones en tiempo real de los parámetros importantes del proceso: CH_4 , CO_2 , H_2 , potencial de amortiguamiento (PA) y demanda bioquímica de oxígeno (DQO).

Los métodos clásicos de control no resuelven eficientemente estos problemas. Los lineales no pueden contender con las respuestas no lineales de los procesos anaerobios y los adaptables, que toman en cuenta estos aspectos no lineales mediante balances de masa y estimación de sus parámetros, no resuelven el problema de la instrumentación pues se basan en mediciones de biogás que, en México, solo se practican en 8 de los 75 digestores que hay actualmente instalados (Monroy *et al* 1997).

En el capítulo 5 se encontró que el reactor acidogénico se autocontrolaba independientemente de la Bv produciendo un efluente en donde el ácido acético representaba del 25 al 50% de la DQO, el pH era de 3.22 y el PA era negativo. Para el control del reactor metanogénico se adoptaron los controladores del PA y la tasa de dilución que se aplicaron para el reactor anaerobio de una etapa descrito en el capítulo 4. Para contender con el efluente no amortiguado ($\text{PA} < 0$) y ácido del reactor acidogénico se introdujo el recipiente de recirculación.

En el capítulo 3 se analizaron tres distintos tipos de estrategias de control y se concluyó que se necesitaba una estrategia robusta, adaptable y sencilla, por lo que se desarrolló la estrategia que se presenta en este capítulo, en la cual se toman en cuenta las incertidumbres que existen en el proceso y en los métodos de análisis y las absorbe sin perturbar, innecesariamente, el proceso y por otro lado, minimiza en dos, el número de parámetros a analizar: DQO y bicarbonato.

6.2.1 Acción sobre la tasa de dilución

Con objeto de evitar las mediciones de biogás que pueden resultar impracticables en muchos casos, se requiere una estrategia que estime la velocidad de reacción únicamente en términos del consumo de sustrato. El balance dinámico de la digestión anaerobia (ecuación 3.1) se puede re-escribir así:

$$dS/dt = D(S_0 - S) - R(\mu_1, \mu_2, X_1, X_2) \quad (6.1)$$

en donde $R(\mu_1, \mu_2, X_1, X_2) = \alpha_1 \mu_2 X_2 / Y_4 + \alpha_2 (\mu_1 X_1 / Y_5 + \mu_2 X_2 / Y_6) =$ velocidad de consumo de S y haciendo:

$$R(\mu_{1t}, \mu_{2t}, X_{1t}, X_{2t}) = z_t$$

$$dS/dt = D(S_0 - S) - z_t \quad (6.2)$$

Haciendo que el error tienda exponencialmente a cero, $E_t = S_t - S^*$, $dE_t/dt = -\lambda E_t$ con $\lambda > 0$ o sea $E_t = E_0 \exp(-\lambda t)$, la orden de control se puede calcular de la siguiente manera:

$$D_t = \frac{z_t - \lambda(S_t - S^*)}{(S_{0t} - S_t)} \quad (6.3)$$

Para implementar el algoritmo de control de la ecuación 6.3, únicamente es necesario conocer el valor instantáneo de la velocidad de consumo de sustrato z_t en lugar de la función global $R(\mu_{1t}, \mu_{2t}, X_{1t}, X_{2t})$ y puesto que esta última es desconocida, z_t debe ser reemplazado por una estimación ze_t . En principio, ésta puede ser obtenida por el balance de masa (ecuación 6.2). Sin embargo, D_t y z_t son dependientes entre sí por lo que, para calcular el valor de uno, se requiere el del otro. Entonces, mediante una aproximación de Euler a dS_t/dt , se obtiene una aproximación de z en el tiempo t , ze_t :

$$ze_t = T^{-1}(S_t - S_{t-T}) - D_{t-T}(S_{0t} - S_t) \quad (6.4)$$

así, la orden de control del digestor, sin el uso de mediciones de biogás en el intervalo de tiempo $(t, t+T)$, estaría dada por:

$$D_t = \frac{ze_t - \lambda(S_t - S^*)}{(S_{0t} - S_t)} \quad (6.5)$$

con $D_t \geq 0$, (si $D_t < 0$, entonces $D_t = 0$).

La ecuación 6.3 también puede verse como un estimador de las perturbaciones, por lo que las ecuaciones 6.4 y 6.5 se llamarán estrategias de control adaptable con estimación de las perturbaciones (CAEP). Este procedimiento tiene propiedades estabilizadoras, entre otras razones, porque el error de regulación es del mismo orden que el del tiempo de muestreo.

Las estrategias LE (ecuación 3.1) y CAEP se relacionan tomando intervalos en el tiempo de muestreo, la orden de la ecuación 6.5:

$$D_t = \frac{Tze_t - T\lambda(S_t - S^*)}{T(S_{o_t} - S_t)} \quad (6.6)$$

Si c y λ se escogen de tal manera que $T\lambda = 1-c$; entonces, de acuerdo a la ecuación 3.7, $Tze_t = \alpha_{1,t}Q_{CH_4,t}$. Por tanto, si se desconoce el coeficiente α_1 , CAEP considera al término $\alpha_{1,t}Q_{CH_4,t}$ como un parámetro desconocido, variable en el tiempo. De esta manera se evitan las mediciones de biogás. Como en el caso del parámetro α_1 , la tasa de consumo instantáneo Z_t se puede estimar mediante algoritmos recursivos de mínimos cuadrados relativos a las ecuaciones 6.7a a la 6.7c:

$$ze_t = ze_{t-T} - TP_t E_t \quad (6.7a)$$

$$E_t = S_t - S_{t-T} - Tze_{t-T} + TD_{t-T}(S - S_{o_t}) \quad (6.7b)$$

$$P_t = \frac{P_{t-T}}{\Gamma} \left(1 - \frac{P_{t-T}}{\Gamma + P_{t-T}} \right) \quad (6.7c)$$

Las ecuaciones 6.7 tienen propiedades de filtración de ruido causadas por el error estándar de las mediciones (Goodwin y Sin, 1984). De las similitudes de las ecuaciones 6.7 con las del Apéndice 3.3 se puede inferir que ambas estrategias de control, LE y CAEP, tienen que dar resultados de control parecidos porque tiene propiedades de estabilización análogas.

6.2.2 Acción sobre el potencial de amortiguamiento (PA)

De manera similar, la estrategia de adición de bicarbonato se define como:

$$dPA/dt = D(PA_o - PA) + Y(t) \quad (6.8)$$

$$ye_t = (PA_t - PA_{t-T}) - D_{t-T}(PA_o - PA_t) \quad (6.9)$$

Definiendo el error como $e_t = PA_t - PA^*$ y a $e_{t-T} = \xi e_t$

$$B_{ad} = \frac{ye_t - (PA_t - PA_{t-T})(1-\xi)}{D_t} + (PA_o - PA_t) \quad (6.10)$$

6.3 MATERIALES Y MÉTODOS

6.3.1 Modelo y objetivo de control

El modelo empleado de la digestión anaerobia es el descrito en el Apéndice 3.2. El objetivo de control consiste en regular la concentración de salida a un nivel de consigna que sea independiente de las fluctuaciones de entrada y de las condiciones ambientales. Las variables de control será la tasa de dilución (D) y la adición de bicarbonato (B_{ad}).

6.3.2 Aplicación de los controladores

Los controles adaptables se aplicaron fuera de línea, o sea, se tomaban las muestras y después de su análisis diario se alimentaban manualmente los datos a una computadora y el valor de la orden se aplicaba, también manualmente, al reactor. Las ecuaciones 6.6 y 6.10

fueron los algoritmos de control. Las medidas de Q_{CH_4} , Q_{CO_2} y las ecuaciones 3.7 y 3.8 de la estrategia LE se usaron como valores de comparación.

6.3.3 Reactores

Se usaron los reactores UASB descritos en la sección 2.1. La operación del sistema de dos etapas se efectuó tal como se describe en la sección 5.3 y el control se realizó sobre el reactor metanogénico. El bicarbonato se añadió en el matraz de recirculación y la tasa de dilución (D) se operó desde la bomba de alimentación al reactor acidogénico (figura 2.1).

6.3.4. Métodos analíticos

Cada veinticuatro horas se tomaban muestras del líquido y gas a las que se analizaron la DQO, el PA, y la composición de biogás con los métodos descritos en el capítulo 2. El volumen de gas producido en ese periodo se totalizaba y se expresaba en $L \cdot d^{-1}$.

6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1 Ajuste de los controladores

Se usó el siguiente procedimiento para seleccionar el parámetro de control λ en la ecuación 6.6. Con un conocimiento aproximado de la tasa de consumo de sustrato z_s , la dinámica del error de regulación es $E_t = E_0 \exp(-\lambda t)$, de tal manera que, λ^{-1} se puede interpretar como el tiempo medio de convergencia de S_t al valor de consigna S^* . Este valor debe ser menor que el tiempo de residencia nominal (TRH), de 0.667 d o $\lambda = 1.5 d^{-1}$.

Por otro lado, el parámetro del controlador c , en la estrategia LE (ecuación 3.7), se escogió de acuerdo a la relación $T\lambda = c - 1$, de tal manera que, $c = 0.5$. El valor del factor de olvido Γ se fijó como 0.75. Dochain y Bastin (1990) demostraron que este valor representa un compromiso entre el ruido y las fluctuaciones de α_m y α_c .

6.4.2 Control de S_t

Se efectuó control sobre el reactor metanogénico durante ciento veinte días, cuarenta días después de haber iniciado la operación de los reactores en serie. La concentración de entrada $S_{1,t}$, que es una variable independiente, se muestra en la Figura 6.1, que es la figura 5.1 sin la curva de alimentación S_0 , al reactor acidogénico. La concentración de consigna a la salida se fijó en $S^* = 100 \text{ mgDQO} \cdot L^{-1}$ y se pueden apreciar en la figura 6.2 las oscilaciones de S_2 a su alrededor. Los resultados se procesaron por el controlador de la ecuación 6.6 para calcular el nuevo valor de la tasa de dilución (Figura 6.3). No había un control estrecho ni del pH ni de la temperatura ($35 \pm 2^\circ\text{C}$), así que estos variaban libremente para controlarse con el controlador de bicarbonato.

Como lo expresa la ecuación 3.7, las fluctuaciones en la D_t son causadas por variaciones en: S_0 , el pH, la temperatura, el PA. En particular, D_t varía en función inversa a la S_t (confrontar las figuras 6.2 y 6.3). Así, cuando S está cerca de la concentración de consigna, S^* , el sistema se protege alimentando menos carga orgánica. Cuando S está lejos de S^* , el estimador del balance (ecuación 6.6) predice una alta actividad que permite una mayor tasa de alimentación. Las variaciones en actividad, cualesquiera que fueran las causas (cambios de T, pH, S_0 , etc), son detectadas y atenuadas por el controlador para hacer variar la D_t concordantemente. Esto se puede decir debido a que el valor de consigna ($S^* = 0.1 \text{ g} \cdot L^{-1}$) se

mantuvo constante a pesar de las variaciones de S_0 (Figura 6.1) y del largo período de muestreo ($T = 1$ día).

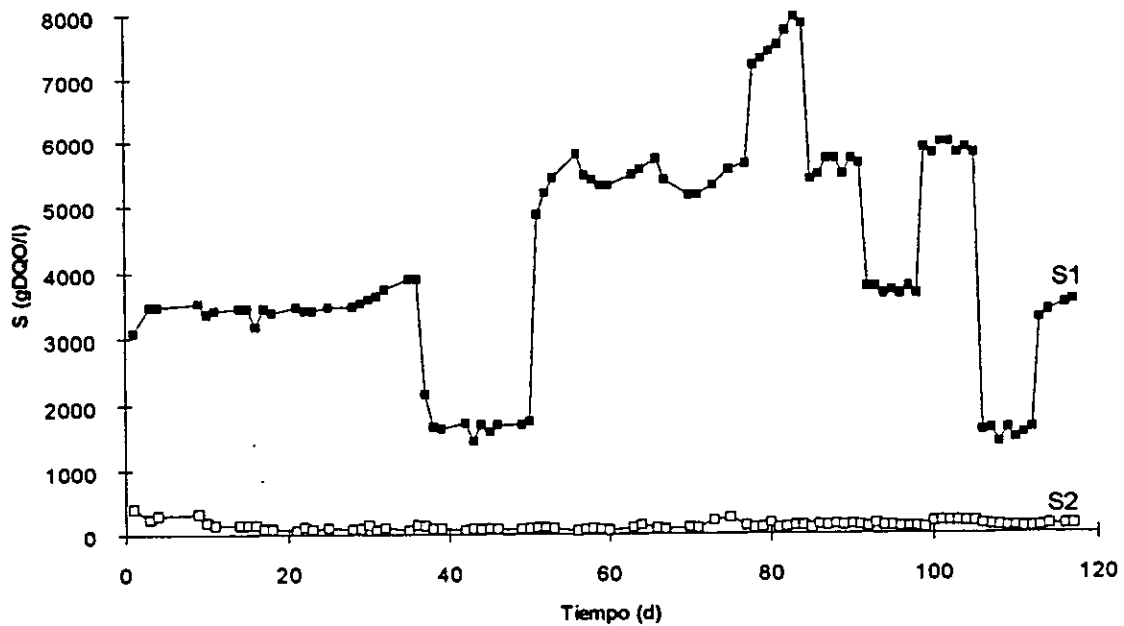


Figura 6.1 Concentraciones de DQO de entrada (S_1) y salida (S_2) del reactor metanogénico de la figura 5.1 durante el periodo sujeto a control adaptable mediante tasa de dilución y adición de bicarbonato

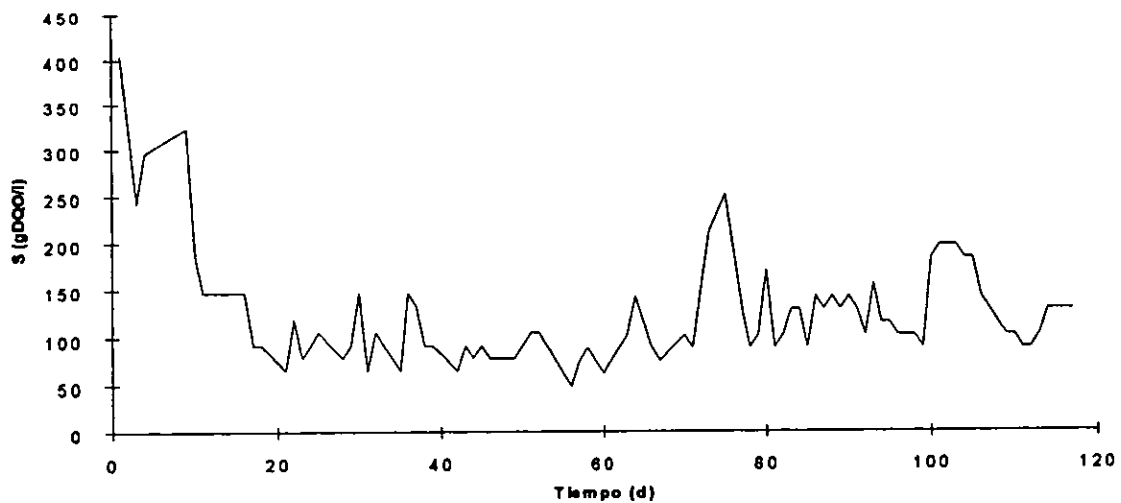


Figura 6.2 Concentración de DQO a la salida del reactor metanogénico sujeto a la estrategia de control adaptable de la ecuación 6.7 con $S^* = 0.1 \text{ gL}^{-1}$

6.4.3 Órdenes de control con y sin medición de biogás

La figura 6.3 muestra la D_t para los casos de control adaptable con medición y sin medición de la producción de metano. Excepto en el periodo de arranque, los órdenes de control concuerdan, lo que sugiere que ambas estrategias de control dan un comportamiento de lazo cerrado similar.

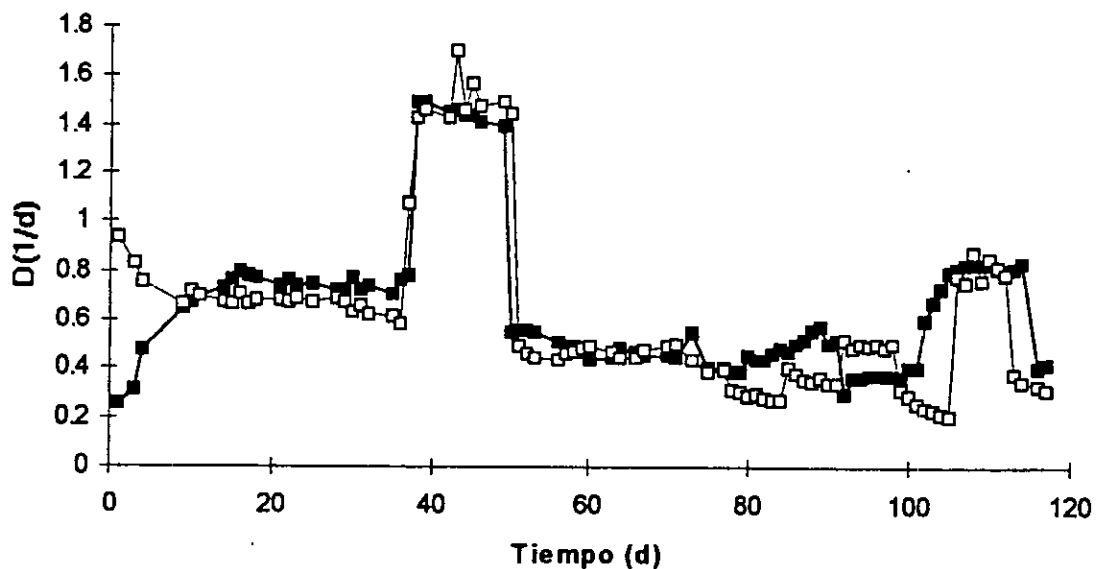


Figura 6.3 Tasa de dilución calculada por control adaptable con la estrategia de la ecuación 6.3 (■) y con la estrategia aplicada de la ecuación 6.7 (□)

En la figura 6.4 los valores estimados de la velocidad de consumo de sustrato, z_e , siguen muy de cerca al patrón de la DQO a la entrada debido a que el valor a la salida (S_1 y S_2 respectivamente en la figura 6.1) fue uniformemente bajo ($S_1 \approx 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) lo que indica que las cargas de DQO recibidas por el reactor nunca lograron sobrepasar la capacidad degradativa de los lodos.

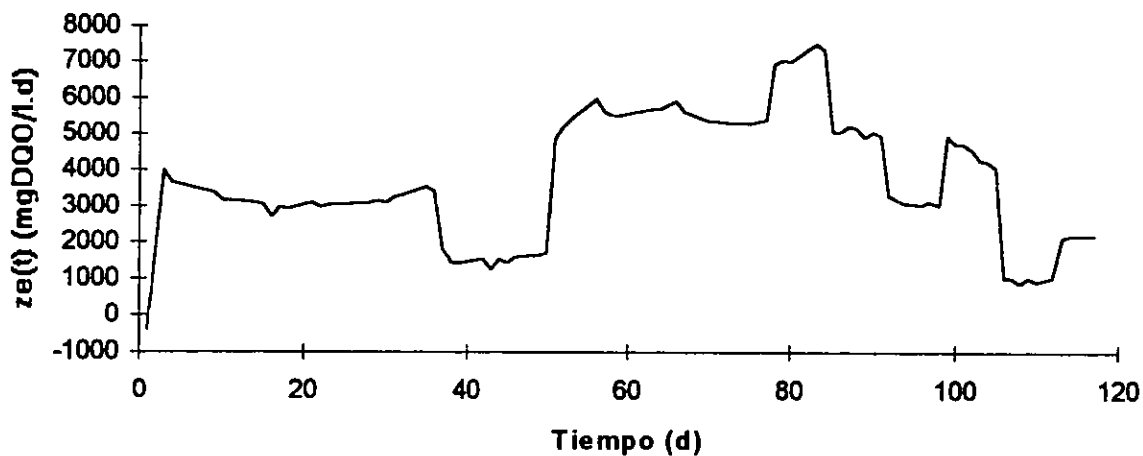


Figura 6.4 Valores estimados de la velocidad de consumo de sustrato z_e que siguen un perfil similar a la concentración de entrada S_1 en figura 6.1

Un análisis de la estrategia de LE muestra que el perfil de Q_{CH_4} (figura 6.5) siguió parcialmente a la cinética de consumo de DQO (z_e , en figura 6.4) particularmente en las grandes fluctuaciones observadas a los 40, 95 y 110 días de operación del reactor; lo cual indica que el Q_{CH_4} está en cierta forma relacionado con la capacidad de digestión del reactor, tal y como se predice en los modelos matemáticos de este sistema. Por otra parte, el valor del parámetro α_1 (figura 6.6), usado para el cálculo de la estrategia LE, muestra un valor más uniforme si se le compara con la velocidad de reacción z_e , o con el Q_{CH_4} . Esta uniformidad indica la estabilidad del reactor y el carácter robusto de esta estrategia de control frente a las grandes variaciones de la carga orgánica. Estos resultados afirman lo resultados del experimento mostrados en la figura 4.9.

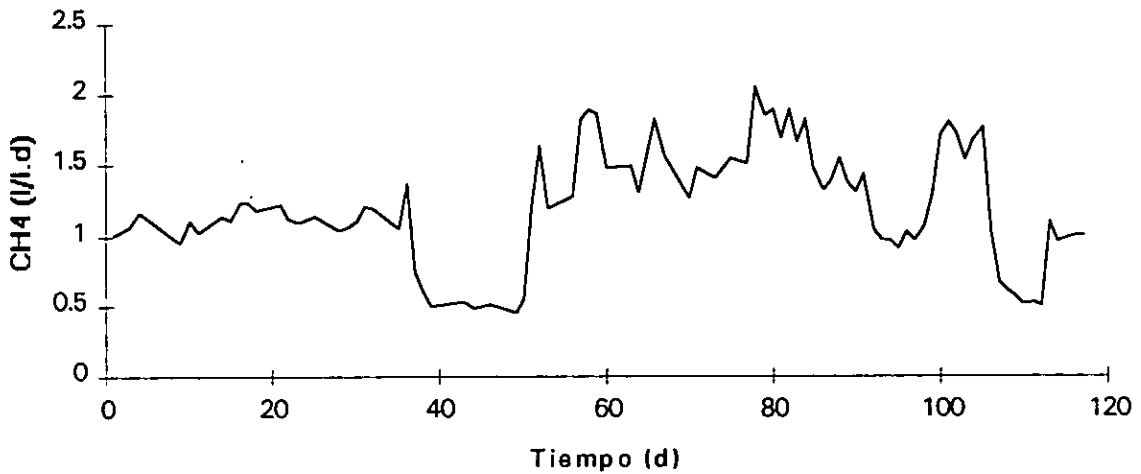


Figura 6.5 Producción de CH_4 (Q_{CH_4}) en el reactor metanogénico sujeto a la estrategia de control de la ecuación 6.7. Estos valores se usaron para estimar los valores de la estrategia LE

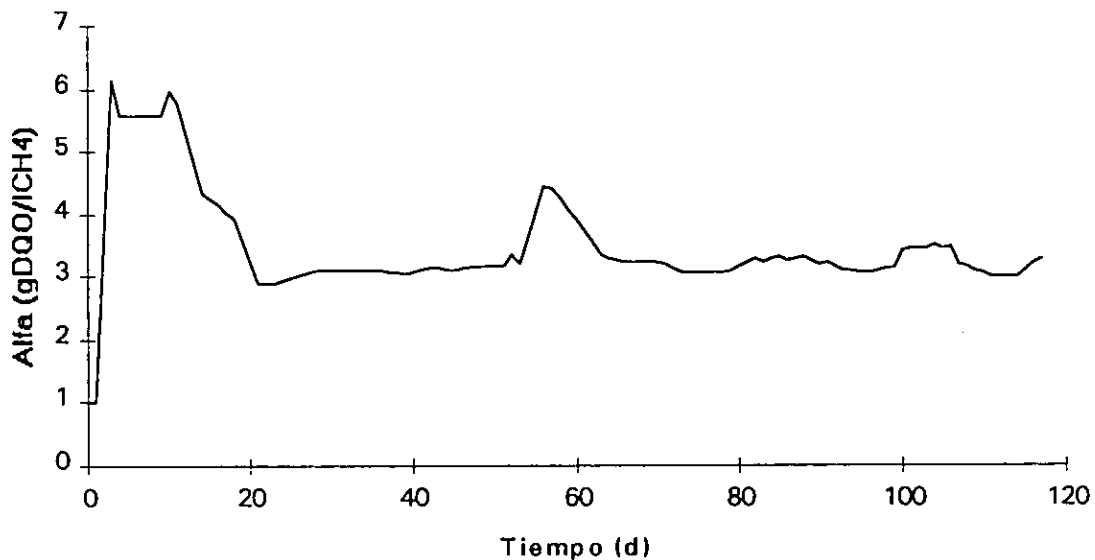


Figura 6.6 Valores de α_1 calculada de acuerdo a la estrategia LE que muestran la estabilidad del reactor

6.4.4 Control del potencial de amortiguamiento

En la figura 6.7 se comparan los valores calculados de las adiciones de bicarbonato ($B_{añ}$) requeridas por la estrategia LE con medición de biogás y la cantidad de bicarbonato que se agregó siguiendo la estrategia CAEP. La primera estrategia dió lugar a muy pequeñas fluctuaciones alrededor del valor de consigna ($PA^* = 0.0015 \text{ eq}\cdot\text{L}^{-1}$) lo que implica menor cantidad de $B_{añ}$. La estrategia CAEP presentó unas fuertes variaciones muy por encima del valor de consigna. En este experimento hubiera sido conveniente correr un reactor en paralelo para determinar si con las adiciones mínimas de la LE, que presentan incluso valores negativos, deberían interpretarse como contraindicaciones para agregar bicarbonato, se habrían acidificado el reactor. La figura 6.8 muestra la velocidad de generación de PA (y_e). Al compararla con la figura 6.7 se puede ver la fuerte dependencia en la adición de bicarbonato, de la misma manera que z_e la tuvo en la producción de metano y a su vez en la B_v (figuras 6.1, 6.4 y 6.5).

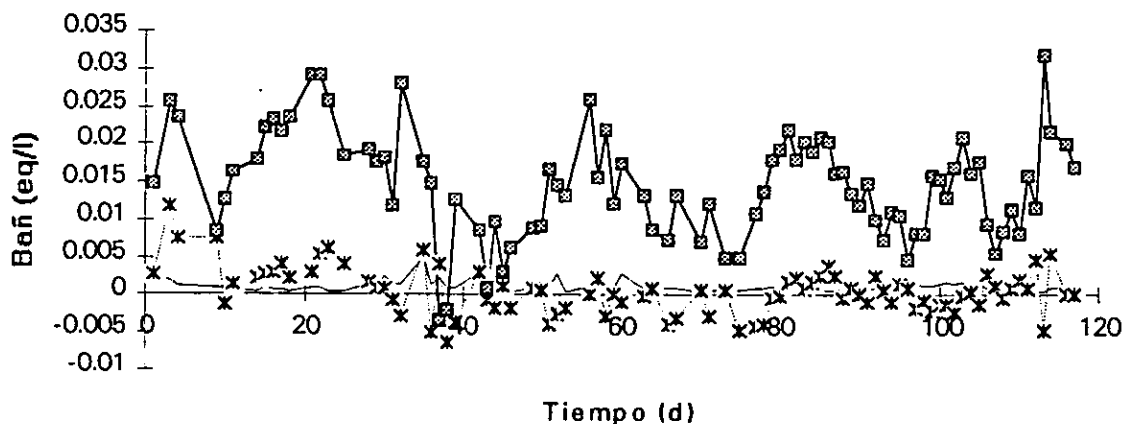


Figura 6.7 Estrategia de control adaptable para adición de bicarbonato con (*) LE y sin (□) CAEP medición de biogás. El reactor se controló con esta última y se incluye la primera como comparación. La línea continua es el PA_2 y el valor de consigna es $PA^* = 0.0015 \text{ eq}\cdot\text{L}^{-1}$

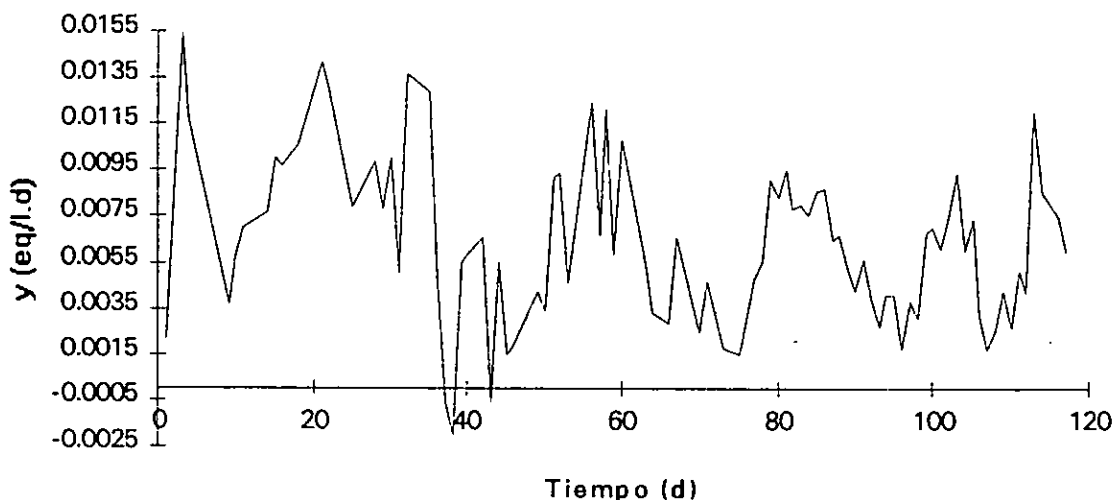


Figura 6.8 Velocidad de formación de PA ($y_e = \text{eq}\cdot\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) en el reactor metanogénico en clara dependencia con la $B_{añ}$ (figura 6.7)

6.5 CONCLUSIONES

Se presenta una estrategia de control basada en un modelo matemático simple de la digestión anaerobia. Con esta estrategia no es necesario conocer la expresión algebraica de las constantes específicas de crecimiento (μ_a y μ_m) ni la tasa de producción de metano (Q_{CH_4}). La consecuencia de ello es la simplicidad y economía en la operación del controlador de doble lazo que, opera por un lado, en la tasa de dilución y por otro, en el nivel del potencial de amortiguamiento sin necesidad de medir la producción de biogás. Los resultados de la tasa de dilución no difieren de un control adaptable completo con mediciones de biogás. Otra característica interesante es que este controlador adaptable puede ser sintonizado de manera similar a otros controladores adaptables. Por ejemplo, $T\lambda = 1 - c$, relaciona la ganancia c del controlador LE y la del CAEP. Sin embargo el lazo de adición de bicarbonato resulta diferente pues la estrategia LE parece ser más precisa pues oscila poco alrededor del PA de consigna. No obstante lo anterior, la experiencia en la operación del digestor indica que la cantidad que se requería agregar para mantener estable al digestor, sería la que marcara la estrategia CAEP; la cual sería la más abundante que la cantidad predicha por la estrategia LE. Para comparar estas estrategias de control, habría sido necesario correr dos experimentos en paralelo para determinar cuál sería la más adecuada de las dos.

7

CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

7

CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

La digestión anaerobia en dos etapas puede ser una opción para el tratamiento de sustratos de difícil acidogénesis. Tradicionalmente en la primera etapa se habían empleado reactores de flujo mezclado dado el corto tiempo de duplicación de las bacterias acidogénicas. Sin embargo, las velocidades de acidogénesis estaban limitadas por la tasa de dilución crítica, es decir, la tasa de dilución en donde ocurre el lavado de las células. Recientemente, se han empezado a usar los reactores de biomasa retenida para el reactor acidogénico porque así se puede separar la velocidad de acidogénesis de la tasa de dilución.

Por otro lado, es cada vez más importante tener un sistema de control en los procesos anaerobios que les permitan tener una confiabilidad alta. Para ello es necesario contar con un modelo matemático de la digestión anaerobia alrededor del cual se pueda construir una estrategia de control: sencilla (en cuanto al número de parámetros a analizar), robusta (que dé margen para errores de medición o variaciones en el proceso antes de tomar acciones) y adaptable (que incorpore las variaciones del proceso para considerar las acciones que esta estrategia debe tomar).

Los modelos matemáticos más perfeccionados son los que incorporan cuatro especies bacterianas (fermentativas, acetogénicas y metanogénicas hidrogenotróficas y acetoclastas). Con ellas es posible predecir perfectamente el equilibrio fisicoquímico que lleva a un determinado valor de pH. Sin embargo, este tipo de modelos requiere medir una gran cantidad de variables (cada AGV, bicarbonato, H_2 , DQO, caudal y composición del biogás, pH) para validarlo. En esta tesis se escogió un modelo de dos poblaciones (acidogénica y metanogénica) por su dependencia en un menor número de variables a analizar (bicarbonato, AGV totales, DQO, caudal y composición del biogás).

En un experimento de validación del modelo de dos etapas se llegó a la conclusión de que este modelo predice con exactitud los parámetros de respuesta, como son: la tasa de producción de metano y la eficiencia de eliminación de DQO. Sin embargo, no predice con exactitud los indicativos del equilibrio fisicoquímico anaerobio como son: el efecto de la acumulación de los AGV sobre el pH y el potencial de amortiguamiento (PA) pues supone que las bacterias metanogénicas consumen todos los AGV. Sin embargo, mediante un análisis de la estabilidad de las poblaciones bacterianas se llegó a la conclusión que las diferencias mostradas entre el modelo y la experimentación no afectan las constantes de inhibición por el bajo valor de pH y que por lo tanto el modelo se comporta igual a pesar de predecir 0.5 unidades de pH arriba del valor experimental. De aquí se dedujo que el modelo adoptado, de dos etapas, describe adecuadamente la digestión anaerobia aunque el conjunto de parámetros cinéticos obtenidos es diferente del reportado en la literatura.

A partir del balance de materia global es posible establecer una estrategia empírica de control, basada en la tasa de dilución y en la adición de bicarbonato para mantener un potencial de amortiguamiento adecuado a la velocidad degradativa del sustrato. El comportamiento del coeficiente global de rendimiento α , corrobora que una vez que el reactor se pone en marcha, este índice permanece cinética y dinámicamente estable.

Se compara el criterio del potencial de amortiguamiento (PA) con el de la relación α (= AGV/Alcalinidad total) concluyendo que, a nivel operativo en la planta de tratamiento, el primero es más económico.

Para poder aplicar una estrategia sencilla, se requiere conocer mejor la dinámica del proceso de digestión anaerobia (cinética y equilibrios) y seleccionar las estructuras de control (parámetros de ganancia y lazos), adecuadas para el manejo estable del reactor. Así, con el modelo de dos poblaciones validado, se pasó a estudiar, por simulación como sistema en dos etapas, la dinámica de tres estrategias de control. Se concluyó que la estrategia de linearización externa (LE) mostró el mejor control de lazo cerrado; sin embargo, debido a que requiere de seis mediciones (DQO y bicarbonatos de entrada y salida y volumen y fracción molar de la corriente gaseosa) para estimación de parámetros, es una estrategia que resulta demasiado compleja para una operación de planta. La estrategia robusta proporcional, si bien no mantiene un control cercano, es capaz de controlar el reactor siempre y cuando las constantes de sintonía sean las adecuadas. Su ventaja consiste en que requiere de solamente dos medidas de DQO pues se demuestra que el esfuerzo de control de bicarbonatos es mínimo. Las estrategias empíricas, como la de aproximación logarítmica (LA), son difíciles de aplicar pues las constantes no tienen significado físico y es difícil ajustarlas en la práctica, por lo que se buscará una estrategia que combine sencillez y robustez con las características adaptativas. En estos experimentos de simulación se observó que el reactor acidogénico amortiguaba, para el reactor metanogénico, las variaciones en concentración del medio de alimentación por lo que al estudiar la digestión anaerobia en un sistema de dos etapas se estudiaron la cinética de la acidogénesis en estados pseudo-estacionarios (E-SE) y se controló el reactor con una estrategia de control adaptable.

Una de las principales conclusiones del sistema de dos etapas es que el reactor acidogénico se autocontrola con la velocidad de carga orgánica (B_v), pues existe una saturación en la velocidad de producción de los ácidos grasos volátiles. A medida que aumenta la B_v , disminuye la acidogénesis y también la proporción de ácido acético en el efluente. Esto es importante porque el reactor metanogénico es más estable cuando la proporción de ácido acético a sustrato fermentable como DQO, es de 0.5 a 0.25. Gracias a que dentro del conglomerado microbiano hay una alta presión parcial de H_2 , producto de la acidogénesis y un valor de pH mayor al que se encuentra en el seno del líquido, hay una cierta producción de CH_4 por hidrogenotrofia.

El reactor metanogénico sí requiere controlarse externamente y esto se logra mediante un sistema de control de doble lazo: control del PA y de la tasa de reacción mediante la manipulación de la tasa de dilución. Esta estrategia de control está basada en un modelo matemático simple de la digestión anaerobia. Con esta estrategia no es necesario conocer la expresión algebraica de las constantes específicas de crecimiento ni la tasa de producción de metano. La consecuencia de esto es la simplicidad y economía en la operación del controlador de doble lazo que opera por un lado en la tasa de dilución y por otro en el nivel del potencial de amortiguamiento. Los resultados de la tasa de dilución no difieren de un control adaptable completo con mediciones de biogás; sin embargo, el lazo de adición de bicarbonato resulta diferente.

Se requiere investigar aún más en la aplicación práctica de controladores adaptables. Por ejemplo, desarrollar y validar medidores en línea o automáticos de AGV, de bicarbonatos, de SST y de SD que den estimaciones en línea de la DQO.

8

REFERENCIAS

8 REFERENCIAS

- Alatiqui I.M., Dadkhah A.A. y Jabr N.M. (1990). "Dynamics and multivariate control for anaerobic digestion". *Chem. Eng. J.*, 43: B81.
- Alphenaar A. (1994). "Effects of suspended acidogenic bacteria on the performance of the methanogenic UASB reactor of a two-step wastewater treatment system". En *Anaerobic granular sludge: characterization and factors affecting its functioning*. Tesis doctoral de la Universidad Agrícola de Wageningen, pp.73-90. Wageningen, Holanda.
- Alvarez J., Monroy O. y Ruiz-C V. (1992). "Model and control strategies of a two stage anaerobic digester". En *Modelling and Control of Biotechnical Processes*. Eds. M.N. Karim y G. Stephanopoulos, pp:191-194, Pergamon Press, NY, EEUUA.
- Andrews J.F. y Graef S.P. (1971). "Dynamic modelling and simulation of the anaerobic digestion process". En *Advances in Chemistry Series 105: Anaerobic Biological Treatment Processes*, Ed. Gould R.F. American Chemical Society, NY, EEUUA.
- APHA. (1989). Ed. Clesceri L.S., Greenberg A.E. y Trussell R.R. APHA-AWWA-WPCF 17^a Ed. American Public Health Association. Washington, EEUUA.
- Archer D.B. y Kirsop B.H. (1990). "The Microbiology and Control of Anaerobic Digestion". En *Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology*. Ed. A. Wheatley Elsevier Applied Sci., Londres, Inglaterra.
- Baresi W.E., Mah R.A., Ward D.M. y Kaplan I.R. (1978). "Methanogenesis from acetate: enrichment studies". *Appl. Environm. Microbiol.*, 36:186-197.
- Bastin G., Dochain D., Haest M., Installé M. y Opdenacker Ph (1982). "Modelling and Adaptive Control of a Continuous Anaerobic Fermentation Process". En *Proc. of Modelling and Control of Biotechnical Processes IFAC*, pp:299-306. Helsinki, Finland.
- Bastin G. y Dochain D. (1990). "On-line estimation and adaptive control of bioreactors". Elsevier. Amsterdam, Holanda.
- Bolle W.L., van Breugel J., van Eybergen G.C., Kossen N.W.F. y van Gils W. (1986). "An integral dynamic model for the UASB reactor". *Biotechnol. Bioeng.*, 28:621-1636.
- Boone D.R. y Bryant M.P. (1980). "Propionate-degrading bacterium, *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov., from methanogenic ecosystems". *Appl. Environ. Microbiol.*, 40:626-632.
- Bull M.A., Sterritt R. M. y Lester J.N. (1984). "An evaluation of single and separated phase anaerobic industrial wastewater treatment in fluidized bed reactors". *Biotechnol. Bioeng.*, 26:1054-1065.
- Buffière P., Steyer J.P., Moletta R. (1995). "A new control strategy for highly loaded anaerobic digestion processes". En *Proc. of the Int. Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp:41-46, Narbonne, Francia.
- Carnahan B., Luther H.A. y Wilkes J. (1969). "Applied Numerical Methods". John Wiley & Sons, pp: 361-380. NY, EEUUA.
- Carozzi A. (1993). "Pretratamiento de las aguas residuales de la industria lechera". En *Depuración Anaerobia de Aguas Residuales, Actas del V Seminario DAAR, Universidad de Valladolid, España*.
- Colin F. (1985). "Definition de methodes de controle et suivi de fermenteurs methaniques". *Trib. Cebedeau*, 499-500, 38:3-11.

- Costello D.J., Greenfield P.F. y Lee P.L. (1991). "Dynamic modelling of a single stage high-rate anaerobic reactor-I. Model derivation" y "II. Model verification". *Wat. Res.*, 25,7:847-871.
- Cuervo-L. F. (1995). "Digestión anaerobia de lactosa: efecto del potencial de amortiguamiento y comparación con un modelo cinético", Tesis de Maestría en Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F., México.
- Cuervo-L.F., Monroy O. y González O. (1995). "Anaerobic digestion modelling and UASB reactor performance". En *Environmental Biotechnology: Principles and Applications* Ed. M.Moo-Young, W.A. Anderson y A.M. Chakrabarty, pp:557-568, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Holanda.
- Chang Y., Nishio N., Maruta H. y Nagai S. (1993). "Characteristics of granular methanogenic sludge grown on glucose in a UASB reactor". *J. Ferm. Bioeng.*, 75,6:430-434.
- Chartrain M. y Zeikus J.G. (1986). "Microbial Ecophysiology of Whey Biomethanation: Intermediary Metabolism of Lactose Degradation in Continuous Culture". *App. Environm. Microbiol.*, 51,1:180-187.
- Chartrain M. y Zeikus J.G. (1986). "Microbial Ecophysiology of Whey Biomethanation: Characterization of Trophic Populations and Prevalent Species Composition in Continuous Culture". *Applied Environmental Microbiology*, 51,1:188-196.
- Dochain D. y Bastin G. (1985). "Stable Adaptive Controllers for Waste Treatment by Anaerobic Digestion". *Environm. Technol. Lett.*, 6:584-593.
- Dochain D., Bastin G., Rozzi A. y Pauss A. (1988). "Adaptive Estimation and Control of Biotechnological Processes". En *Proc. Workshop on Adaptive Control Strategies for Industrial Use*. Springer Verlag. Banff, Canadá.
- Dolfing J. (1985). "Kinetics of Methane Formation by Granular Sludge at Low Substrate Concentration in Particle Size Distribution of Methanogenic Granular Sludge in UASB Reactors". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 22:77-81.
- Dolfing J. y Bloemen W.G.B.M. (1985). "Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments". *J. Microbiol. Methods*, 4:1-12.
- Elefsiniotis P. y Oldham W.K. (1994). "Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge". *Environm. Technol.*, 15:741-751.
- Escoffier Y., Ehlinger F., Couderc J.P., Leyris J.P. y Moletta R. (1991). "Fluidized Bed Anaerobic Digester Monitored by an Automatic Control System". En *Journées Nationelles de Digestion Anaerobie* Narbonne, Francia.
- Fang H.H.P., Chi H-K. y Li Y-Y. (1995). "Anaerobic degradation of butyrate in a UASB reactor". *Bioresource Technol.*, 51:75-81.
- Fell C. y Wheatley A. (1995). "A comparison of adaptative and neural network control models for the anaerobic digestion of industrial effluents". En *Proc. of the Int. Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp.57-64, Narbonne, Francia.
- Fergusson T.J. y Mah R.A. (1983). "Effect of H₂-CO₂ on methanogenesis from acetate or methanol in *Methanosarcina* spp". *Appl. Environm. Microbiol.*, 46:348-355.
- Ferry J. y Wolfe R.S. (1977). "Nutritional and Biochemical characterization of *Methanospirillum hungatei*". *App. Environm. Microbiol.*, 34,4:371-376
- García J.L., Guyot J.P., Ollivier B., Trad M. y Paycheng C.(1982). "Ecologie de la digestion anaerobie", Cha ORSTOM, *Ser. Biol* 45:3-15
- Ghosh S. y Pohland F.G. (1974). "Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion". *JWPCF*, 46,4:748-758.

- Ghosh S. (1981). "Kinetics of Acid-Phase Fermentation in Anaerobic Digestion". *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 11:301-313.
- Ghosh S., Ombregt J. P. y Pipyn P.(1985). "Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion" *Wat. Res.*, 19,9:1083-1088.
- Ghosh S.(1991). "Pilot scale demonstration of two-phase anaerobic digestion of activated sludge". *Wat. Sci. Technol.*, 23:1179:1188.
- Gijzen H.J., Zwart K.B., Verhagen F.J.M. y Vogels G.D. (1988). "High rate two-phase process for the anaerobic degradation of cellulose, employing rumen microorganisma for an efficient acidogenesis", *Biotechnol. Bioeng.*, 31:418-425.
- Giraldo-G. E., Goodwin S. y Switzenbaum M.S.(1992). "Influence of mass transfer limitations on determination of the half saturation constant for hydrogen uptake in a mixed-culture CH₄ producing enrichment". *Biotechnol. Bioeng.*, 40,7:768-776.
- Goodwin G.C. y Sin K.S. (1983). "Adaptive Filtering Prediction and Control" *Prentice Hall*, Englewood Cliffs, NJ, EEUUA.
- Graham A.F. y Lund B.M. (1983). "The effect of alkaline pH on growth and metabolic products of a motile, yellow pigmented *Streptococcus* sp.". *J. Gen. Microbiol.*, 29:2429-2435.
- Guiot S.R., Podruzny M.F. y McLean D.D. (1989). "Assessment of Macroenergetic Parameters for an Anaerobic Upflow Biomass Bed Filter (UBF) Reactor". *Biotechnol. Bioeng.*, 34:1277-1288
- Guiot S., Pauss A. y Costerton J.W.(1991). "A structured model of the anaerobic granule consortium". *Wat. Sci. Technol.*, 25,7:1-10.
- Guiot S.R., Frigon J.C. y Tartakovsky B.(1995). "Hydrogen as a key-parameter for control of anaerobic digesters: liquid versus-gas phase monitoring". En *Proc. of the International Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp:18-22, Narbonne, Francia.
- Gujer W. y Zehnder A.J.B. (1983). "Conversion processes in anaerobic digestion". *Wat. Sci. Technol.*, 15,3/9:127-168.
- Guyot J.P. (1986). "Role of formate in methanogenesis from xylan by *Cellulomonas* sp. associated with methanogens and *Desulfovibrio vulgaris*: inhibition of the acetoclastic reaction". *FEMS Microbiol. Lett.*, 34:149-153.
- Guyot J.P. y Ramírez F. (1989). "Inhibition of the anaerobic acetate degradation by formate". *Biotechnol.Lett.*, 12:155-160.
- Guyot J.P., Gutierrez G. y Rojas M. (1993). "Anaerobic microbial counts of different potential anaerobic inocula". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 40:139-142.
- Harper S.R. y Pohland F.G. (1985). "Biotechnology report: Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment". *Biotechnol. Bioeng.*, 28: 585-602.
- Hawkes F.R., Guwy A., Rozzi A., y Hawkes D.L. (1993). "A new instrument for on-line measurement of bicarbonate alkalinity". *Wat. Res.*, 27,1:167-170
- Heinzle E., Dunn I.J. y Ryhiner G.B. (1993). "Modelling and control for anaerobic wastewater treatment". En *Advances in Biochemical Eng. Biotechnol.*, 48:79-113.
- Hickey R.F. y Switzenbaum S.M. (1988). "The role of intermediate and product gases as regulators and indicators of anaerobic digestion". En *V International Symposium on Anaerobic Digestion*, Poster Book, pp:43-47 Eds. Tilche A. y Rozzi A. Bolonia, Italia.

- Holst T.C., Ehlinger F., Clermont E. y Pujol R. (1995). "An automatic control system for an anaerobic fluidized bed: Premier industrial application". En *Proc. of the Int. Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp:36-40, Narbonne, Francia.
- Hulshoff-Pol L.H., Euler H., Eitner A. y Gronganz D. (1997). "GTZ sectorial project, promotion of anaerobic technology for the treatment of municipal and industrial sewage and wastes". En *Proc. 8th Int. Conf. on Anaerobic Digestion, Vol 2*, pp:285-292, Sendai, Japón.
- Huser B.A., Wuhrmann K. y Zehnder A.J.B. (1982). "*Methanothrix soehngenni* gen.sp.nov., a new acetotrophic non-hydrogen oxidizing methane bacterium". *Arch. Microbiol.*, 132:1-9.
- Iza J.(1989). "El control de la operación de los digestores anaerobios de aguas residuales". En *Digestion Anaerobia de Aguas Residuales*. Ed. F. Fdz.-Polanco, Universidad de Valladolid, Valladolid, España.
- Jenkins S.R., Morgan J.M. y Sawyer C.L. (1983). "Monitoring Anaerobic Sludge Digestion and Growth by a Simple Alkalimetric Titration". *JWPCF*, 55,5:448-453.
- Jeyaseelan S. y Matsuo T. (1995). "Effects of phase separation in anaerobic digestion on different substrates". *Wat. Sci. Technol.*, 31,9:153-162.
- Jones W.J., Guyot J.P., y Wolfe R.S. (1986). "Methanogenesis from sucrose by defined immobilized consortia" *Appl. Environ. Microbiol.*, 47:1-6.
- Kaspar H.F. y Wuhrmann K. (1978). "Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge". *Appl. Environ. Microbiol.*, 36:1-7.
- Kisaalita W.S., Lo K.V. y Pinder K.L. (1989). "Influence of Dilution Rate on the Acidogenic Phase Products Distribution During Two-Phase Lactose Anaerobiosis". *Biotechnol. Bioeng.*, 34:1235-1250.
- Lakrori M.L. (1989). "Commande L/A Applications". Tesis Doctoral, ENSIEG, Grenoble, Francia.
- Lawrence A.W. y McCarty P.L. (1969). "Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment". *JWPCF*, 41:R1-R17.
- Lehninger A. (1970). "Biochemistry", Worth Pub., NY, EEUUA.
- Lettinga G., Van Velsen F.M., Hobma S.W., Zeeuw W. y Klapwijk A. (1980). "Use of the Upflow Sludge Banket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, Especially for Anaerobic Treatment". *Biotechnol. Bioeng.*, 22,4:699-734.
- Lin C-Y., Sato K., Noike T. y Matsumoto J. (1986). "Methanogenic digestion using mixed substrate of acetic, propionic and butyric acids". *Wat. Res.*, 20:385-394.
- Lun Shi-Yi, Wu J. y Chen J. (1995). "Anaerobic Waste Treatment: Efficient Separation of the Acid and Methane Forming Phases Using Two UASB Reactors". *Process Biochem.*, 30,6:523-529.
- Macarie H. y Guyot J.P. (1995). "Use of ferrous sulphate to reduce the redox potential and allow the start-up of UASB reactors treating slowly biodegradable compounds: Application to wastewater containing 4-methylbenzoic acid". *Environm. Technol.*, 16:1185-1192.
- MacLeod F.A., Guiot S.R. y Costerton J.W. (1990). "Layered Structure of Bacterial Aggregates in an Upflow Anaerobic Sludge Bed and Filter Reactor". *Appl. Environm. Microbiol.*, 56,6:1598-1607.
- Marsili-Libelli S. y Nardini M. (1985). "Stability and Sensitivity Analysis of Anaerobic Digestion Models". *Environm. Technol. Lett.*, 6:602-609.

- Martínez G. y Castillo-M. A. (1987) "Teoría de la regresión con aplicaciones agronómicas" Colegio de Posgraduados, Edo. de México, México.
- Mathiot S., Escoffier Y., Ehlinger F., Couderc J.P., Leyris J.P. y Moletta R. (1991). "Control parameter variations in an anaerobic fluidized bed reactor subjected to organic shockloads". En *Proc. VI Int. Symp. Ana. Dig.*, pp: 95-103. Sao Paulo, Brasil.
- McCarty P.L. y Mosey F.E. (1991). "Modelling of anaerobic digestion processes (A discussion of concepts)". *Wat. Sci. Technol.*, 24,8:17-34.
- McInerney M.J. y Bryant M.P. (1981). "Basic principles of bioconversions in anaerobic digestion and methanogenesis". En *Biomass Conversion Process for Energy and Fuels*. Eds. S.S. Sofer y O.R. Zabrosky, Plenum Publishing Corp. pp:277-296. NY, EEUUA.
- Moletta R., Verrier D. y Albagnac G. (1986). "Dynamic Modelling of Anaerobic Digestion". *Wat. Res.*, 20,4:427-434.
- Moletta R. (1986). "Différentes approches de, la modélisation de la fermentation méthanique". *BIO-SCIENCES*, 5,2:55-63.
- Moletta R., Escoffier Y., Ehlinger F., Coudert J.P., Leyris J.P. (1994). "On line automatic control system for monitoring an anaerobic fluidized bed reactor". *Wat. Sci. Technol.*, 30,12:11-20
- Monroy O., Vázquez F., Derramadero J.C. y Guyot J.P. (1995). "Anaerobic-aerobic treatment of cheese wastewater with national technology in Mexico: The case of El Sauz", *Wat. Sci. Technol.*, 32,12:149-156
- Monroy O., Fama G., Laguna A., Prunier S. y Macarie H. (1996a). "Pulverisation de boues granulaires traitant des eaux usées de fromagerie". En *Journées Industrielles sur le Digestion Anaérobie*, pp:49-54. Narbonne, Francia
- Monroy O., Alvarez-R J., Cuervo F. y Femat R. (1996b). "An Adaptive Strategy to Control Anaerobic Digesters for Waste Water Treatment". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:3442-3446.
- Monroy O., Meraz M., Montoya L., Fama G., Macarie H. (1997). "Anaerobic Digestion in Mexico". En *Proc. 8th Int. Conf. on Anaerobic Digestion*, 2:272-284.
- Mosey F. (1983). "Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanism for the Formation of Short Chain Volatile Acids from Glucose". *Wat. Sci. Tech.*, 15,8/9:209-232
- Mtz-Viturtia A., Llabres L.P., Cecchi F. y Mata A.J. (1995). "Two phase kinetic model fitting in a two phase anaerobic digestion of highly biodegradable organic matter". *Environm. Technol.*, 16:379-388.
- Nanda A., Nukada R. y Nagai S. (1983). "Inhibition by acetic and propionic acids on the growth of *Propionibacterium shermanii*". *J. Ferment. Technol.*, 61:551-556.
- Noike T., Endo G., Chang J., Yagushi J. y Matsumoto J. (1985). "Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate-limiting Step in Anaerobic Digestion". *Biotechnol. Bioeng.*, 27:1482-1489.
- Olguín P. y Monroy O. (1995). "Modelling a Two-Stage Anaerobic Digestion Process". En *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. Ed. M.Moo-Young, W.A. Anderson, A.M. Chakrabarty, pp 569-578, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda.
- Ollivier B., Mah R.A., Garcia J.L. y Roninson R. (1985). "Isolation and characterization of *Methanogenium aggreans* sp. nov. *Int. J. System. Bacteriol.*, 35:127-130.
- Ollivier B., Mah R.A., Garcia J.L. y Boone R.D. (1986). "Isolation and characterization of *Methanogenium bourgense* sp. nov." *Int. J. System. Bacteriol.* 36,2:297-301.

- Ozturk S.S., Palsson B.O. y Thiele J.H. (1989). "Control of Interspecies Electron Transfer Flow During Anaerobic Digestion: Dynamic Diffusion Reaction Models for Hydrogen Gas Transfer in Microbial Flocs". *Biotechnol. Bioeng.*, 33:745-757.
- Patel G.B. (1983). "Fermentation of lactose by *Bacteroides polypragmatus*". *Can. J. Microbiol.*, 29:120-128.
- Patel G.B. (1984) "Characterization and nutritional properties of *Methanotrix concilli* sp. nov. a mesophilic acetoclastic methanogen". *Can. J. Microbiol.*, 30:1383-1396.
- Patel, G.B. y Sprott G.D. (1990). *Methanosaeta concilli* gen nov. sp nov. ("*Methanotrix concilli*") and *Methanosaeta thermoacetophila*. nov. rev. comb. nov. *Int. J. System. Bacteriol.*, 40:79-82.
- Pauss A., Samson R., Guiot S. y Beauchemin C. (1990). "Continuous measurement of dissolved H₂ in an anaerobic reactor using a new hydrogen/air fuel cell detector". *Biotechnol. Bioeng.*, 35:492-501.
- Pavlostathis S.G. y Giraldo-Gómez E. (1991). "Kinetics of anaerobic treatment". *Wat.Sci.Tech.*, 24,8:35-59.
- Pipyn P. y Verstraete W. (1981). "Lactate and ethanol as intermediates in two-phase anaerobic digestion" *Biotechnol. Bioeng.*, 28:1145-1154.
- Pirt D.J. (1975). "Principles of microbe and cell cultivation", Blackwell Sci. Pubs Oxford, Londres, Inglaterra.
- Polihnorakis M., Petrov L. y Deligrannis A. (1993). "Parameter Adaptive Control Techniques for Anaerobic Digesters-Real Life Experiments". *Comput.Chem.Eng.*, 17,1167-1175.
- Polit M., Estaben M., Buffière P. (1995). "Fuzzy Control for Anaerobic Digestion". En *Memorias del International Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp:65-69, Narbonne, Francia.
- Powell G.E. y Archer D.B. (1989). "On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters". *Biotechnol. Bioeng.*, 33:570-577.
- Ramírez F., Meraz M., Fajardo C. y Monroy O. (1994). "Técnica para la determinación de actividad metanogénica en lodos anaerobios". En *Tratamiento Anaerobio*, Memorias del III Taller y Seminario Latinoamericano: Tratamiento Anaerobio de Aguas residuales. Universidad de la República, Eds. Viñas M., Borzacconi L., Soubes M. y Muxi L., pp:443-446, Montevideo, Uruguay.
- Rebac S., Ruskova J., Gerbens S., van Lier J.B., Stams A. y Lettinga G. (1995). "High-rate anaerobic treatment of waste-water under psychrophilic conditions". *J. Ferm. Bioeng.*, 80,5:499-506.
- Renard P., Dochain D., Bastin G., Naveau H. y Nyns E.J.(1988). "Adaptive control of anaerobic digestion processes: A pilot scale application". *Biotechnol. Bioeng.*, 31:287-294.
- Rouvière P.E. y Wolfe R.S. (1988). "Novel biochemistry of methanogenesis". *J. Biol. Chem.*, 263:7913-7916.
- Roy F., Samain E., Dubourgier H.C. y Albagnac G. (1986). *Syntrophomonas sapovorans* sp.nov., a new obligately proton reducing anaerobe oxidizing saturated and unsaturated long chain fatty acids. *Arch. Microbiol.*, 145:142-147.
- Rozzi A. (1984). "Modelling and control of anaerobic digestion processes". *Trans. Inst. Meas. Control.*, 6,3:153-159
- Rozzi A., Di Pinto A.C. y Brunetti A. (1985a). "Anaerobic process control by bicarbonate monitoring". *Environm. Technol. Lett.*, 6:594-601.

- Rozzi A. Merlini S. y Passino R. (1985b). "Development of a four population model of the anaerobic degradation of carbohydrates". *Environm. Technol. Lett.*, 6:610-619.
- Rozzi A., Di Pinto A.C., Limoni N. y Tomei M.C.(1994). "Start-up and operation of anaerobic digesters with automatic bicarbonate control". *Bioresource Technol.*, 48:215-219.
- Ruiz-Carmona V. y Najim K. (1988). "Programa de computación en Turbopascal para la integración por el método Runge-Kutta". IGC-INPT- Tolosa.
- SAS (1995). -Programa de análisis estadístico. SAS Institute Inc., Cary, NC, EEUUA.
- Schink B. y Thauer R.K. (1988) "Energetics of syntrophic methane formation and the influence of aggregation". En *Granular Anaerobic Sludge; Microbiology and Technology*, Proceedings of the GASMAT-Workshop. Eds. Lettinga G., Zehnder A.J.B., Grotenhuis J.T.C. y Hulshoff-Pol L.W. pp:5-17. Lunteren, Holanda.
- Shelton D.R. y Tiedje J.M. (1984). "General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential". *Appl. Environm. Microbiol.*, 47,4:850-857.
- Soto M., Méndez R. y Lema J.M. (1993). "Methanogenic and non-methanogenic activity tests: Theoretical and experimental set-up". *Wat. Res.*, 27,8:1361-1376.
- Speece R.E. (1990). "Toxicity fate in anaerobic digestion". En *Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales en América Latina* Eds. UNAM-ORSTOM-ICAITI-UAM-SEDUE-CONACYT pp:1-28, Coyoacán, D.F., México.
- Speece R.E. (1994). "Trace Metals: Key Role in Anaerobic Treatment Processes". En *Tratamiento Anaerobio, Memorias del III Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales*. Universidad de la República, Eds. Viñas M., Borzacconi L., Soubes M. y Muxi L., pp:65-82, Montevideo, Uruguay.
- Stanier R.Y., Adelberg E.A. e Ingraham J.L. (1986). "Microbiología". Ed. Repla S.A., México, D.F., México
- Stephanopoulos G. (1988). "Modelling Mixed Culture Interactions in Anaerobic Digestion: Applications to Digester Start-up and Control". En *Handbook on Anaerobic Fermentations* Eds. Erickson L.E. y Fang D.Y.C., pp:597-639. Marcel Dekker Inc., NY, EEUUA.
- Steyer J.P., Amouroux M. y Moletta R. (1995). "Process modelling and control to improve stable operation and optimization of anaerobic processes". En *Proc. of the Int. Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp:30-35, Narbonne, Francia.
- Switzenbaum M.S., Giraldo-G. E. y Hickey R.F. (1990). "Monitoring of the anaerobic methane fermentation process". *Enz. Microb. Technol.*, 12,10:722-730
- Thiele J.H., Chartrain M., Zeikus, G. (1977). "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria". *Bacteriol. Rev.*, 41,1:100-180
- van den Berg L., Lamb K.A., Murray W.D. y Armstrong D.W. (1980). "Effects of sulphate, iron and hydrogen on the microbiological conversion of acetic acid to methane". *J. Appl. Bacteriol.*, 48:437-447.
- van Breusegem V., Bastin G. y Rozzi A.(1988),"Feedback control of anaerobic digestion processes through adaptive bicarbonate regulation", En *V International Symposium on Anaerobic Digestion*, Poster Book, pp:247-250. Ed. Tilche A. y Rozzi A. Bolonia, Italia.
- van Breusegem V., Beteau J.F., Tomei M.C., Rozzi A., Cheruy A. y Bastin G. (1990). "Bicarbonate control strategies for anaerobic digestion processes".En *IFAC World Congress*, Tallin, URSS.
- Vanrolleghem P.A. (1995). "Sensors for anaerobic digestion: an overview". En *Int. Workshop on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes*, pp:1-7. Narbonne, Francia.

- Viñas M., Martínez J. y Baselli B. (1993). "Advantages of an anaerobic reactor for TMP wastewater with separated acidogenic and methanogenic stages". *Environm. Technol.*, 14:995-1000.
- Warikoo V., McInerney M.J., Robinson J.A. y Suflita J.M. (1996). "Interspecies acetate transfer influences the extent of anaerobic benzoate degradation by syntrophic consortia". *Appl. Environm. Microbiol.*, 62,1:26-32.
- Wilson F.J. y Jarbas J.R. (1989). "Chemical Oxygen Demand(COD) using Microwave Digestion". *Wat. Res.*, 23,8:1069-1071.
- Wu W-M., Thiele J.H., Jain M.K. y Zeikus J.G. (1993). "Metabolic properties and kinetics of methanogenic granules". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39:804-811.
- Zehnder A.J.B. y Wuhrmann K. (1977). "Physiology of *Methanobacterium*, strain AZ". *Arch. Microbiol.*, 111:199-205.
- Zeikus J.G. y Wolfe R.S. (1977). "*Methanobacterium thermoautotrophicus* sp. n., an Anaerobic Autotrophic, Extreme Thermophile". *J. Bacteriol.*, 109,2:707-713
- Zhang T.C. y Noike T.(1991). "Comparison of one-phase and two-phase anaerobic digestion processes in characteristics of substrate degradation and bacterial population levels". *Wat. Sci. Technol.*, 23:1157-1166.
- Zinder S.H. y Mah R.A.(1979). "Isolation and characterisation of a thermophilic strain of *Methanosarcina* unable to use H₂-CO₂ for methanogenesis". *Appl. Environm. Microbiol.*, 38:996-1008.
- Zoetemeyer R.J., van den Heuvel J.C. y Cohen A.(1982). "pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester". *Wat. Res.*, 16:303-311.

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA TESIS

Álvarez J., Monroy O. y Ruiz-C V. (1992). "Model and control strategies of a two stage anaerobic digester", En: *Modelling and control of Biotechnical processes 1992*. Eds. M.N. Karim y G. Stephanopoulos. Pergamon Press, pp. 191-194. NY, EEUUA.

Cuervo-L F., Monroy O., y González O. (1995). "Anaerobic digestion modelling and UASB reactor performance" en *Environmental Biotechnology: Principles and practice* Eds. M.Moo-Young, W.A. Anderson y A.M. Chakrabarty, Kluwer Academic Publishers, pp. 557-568. Dordrecht, Holanda.

Olguín-L. P. y Monroy O. (1995). "Modelling a two stage anaerobic digestion process", en *Environmental Biotechnology: Principles and practice* Eds. M. Moo-Young, W.A. Anderson y A.M. Chakrabarty, Kluwer Academic Publishers, pp. 569-578. Dordrecht, Holanda.

Monroy O., Álvarez-R. J., Cuervo F. y Femat R. (1996). "An Adaptive Strategy to Control Anaerobic Digesters for Waste Water Treatment". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:3442-3446.

MODEL AND CONTROL STRATEGIES OF A TWO STAGE ANAEROBIC DIGESTOR

J. Alvarez*, O. Monroy* and V. Ruiz**

*Universidad Autónoma Metropolitana, Apdo. Po. 55-535, 09340 Iztapalapa, D.F., Mexico

**Instituto de Ingeniería - UNAM, Ciudad Universitaria, Apdo. Po. 70-472, 04510 Coyoacan, D.F. Mexico

Abstract. In this work we describe a model for the two stage anaerobic digester that takes into account the fact that in the UASB configuration the biomass is retained within the digester and purged periodically. Three control strategies are proposed: LA, linearizing and PI. By means of numerical simulations the advantages and disadvantages of the three strategies are shown.

Keywords. Anaerobic digestion; UASB; control applications; nonlinear control.

INTRODUCTION

Anaerobic digestion has been modeled assuming mixed flow reactors (Dochain et al., 1988). While this is the most appropriate way to study the microbial physiology, it is a nonetheless limited tool to understand the dynamics of anaerobic digestors where most of the biomass is kept within the reactor either attached to inert materials or settled at the bottom of the reactor. As the degradation dynamics of the reactor are faster than the bacterial growth dynamics, control strategies must actuate on the dilution rates fixed by the specific degradation rates rather than by the specific growth rates.

In UASB reactors (Fig. 1), while the substrate balances in the liquid can be approximated by the mixed flow ideal model, the bacterial balances can not. A periodic purge model, should be used to account for the cells outlet. Mosey (1983) has set the basis for the control of anaerobic digestion with the bicarbonate-volatile fatty acids balance model. Van Breusegem and co-workers (1990) have combined this concept with adaptive

control which uses a method for the recursive estimation of the biological variables but relying on CO_2 , CH_4 , HCO_3^- and substrate measurements. While this approach can be useful in order to characterize the system, it can be expensive for everyday operation at the treatment plant. Control strategies for waste water treatment should be simple (requiring the minimum analytical work), and robust (allowing for measurement errors and non modeled dynamics).

Three control strategies are tried on a two stage anaerobic digestion model: the external linearization method (Dochain and co-workers, 1988), L/A (Lakrori, 1989; V. Van Breusegem and co-workers, 1990) and a PI developed for this work.

MATHEMATICAL MODEL

Based on the model presented by Van Breusegem and co-workers (1990), it consists of one set of algebraic - differential equations for each stage. The bacterial balances are intermittent such that there is a transient accumulation of biomass and a periodical partial purge. The model can be written as:
For the first reactor (acidogenic):

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &:= \mu_1 X_1 - P \\ \dot{S}_1 &:= -\mu_1 X_1 / Y_1 + D_1 (S_0 - S_1) \\ \dot{A}_1 &:= \mu_1 X_1 / Y_3 - D_1 (A_0 - A_1) \\ \dot{B}_1 &:= D_1 (b_0 - b_1 - a_0 / M) - \mu_1 X_1 / (Y_3 M) \\ Q_{H_2} &:= \mu_1 X_1 / Y_7 \\ Q_{CO_2} &:= \mu_1 X_1 / Y_5 \end{aligned} \quad (1)$$

For the second reactor (methanogenic):

$$\begin{aligned} \dot{X}_2 &:= \mu_2 X_2 - P \\ \dot{S}_2 &:= -D_2 (S_1 - S_2) \\ \dot{A}_2 &:= -\mu_2 X_2 / Y_2 - D_1 (A_1 - A_2) \\ \dot{B}_2 &:= D_2 (b_1 - b_2 - a_1 / M) - \mu_2 X_2 / (Y_2 M) \\ Q_{CH_4} &:= \mu_2 X_2 / Y_4 + Q_{H_2} K_8 \\ Q_{CO_2} &:= \mu_1 X_1 / Y_5 + \mu_2 X_2 / Y_6 - Q_{H_2} K_9 \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$\mu_1 := \mu_{max_1} R_1 * S_1 / (K_1 + S_1)$$

$$R_1 := \begin{cases} 0.1 & \text{if } pH_1 \leq 4.5 \\ 0.1 + 0.9(pH_1 - 4.5) & \text{if } 4.5 < pH_1 \leq 5.5 \\ 1.0 & \text{if } 5.5 < pH_1 < 6.0 \\ 1.0 - 0.527(pH_1 - 6.0) & \text{if } 6.0 \leq pH_1 < 9.5 \\ 0.1 & \text{if } pH_1 \geq 9.5 \end{cases}$$

$$\mu_2 := \mu_{max_2} R_2 / (1 + K_i K_a / (10^{-pH_2} A_2 ci) + (10^{-pH_2} A_2 ci) / (K_i K_a))$$

$$R_2 := -pH_2^2 + 14 pH_2 - 48$$

$$pH_i := pK_a - \log(pCO_2 He / B_i)$$

$$P := \begin{cases} 0 & \text{if } X_i \leq X_{imax} \\ -10.0 \text{ g/l} & \text{if } X_i > X_{imax} \end{cases}$$

X_i, S_i, A_i, B_i are the biomass, organic matter, fatty volatile acids (FVA) and bicarbonates concentration in each reactor (g/l). μ is the bacteria growth rate. $Q_{H_2}, Q_{CO_2}, Q_{CH_4}$ are the gas flow rate of hydrogen, carbon dioxide and methane. A sinusoidal time function simulates perturbations in the substrate inlet concentration. The model parameters used are in Table 1.

TABLE 1 Model parameters

$\mu_{max_1} = 0.56 \text{ d}^{-1}$	$Y_1 = 0.1 \text{ gX}_1/\text{gDQO}$
$\mu_{max_2} = 0.3 \text{ d}^{-1}$	$Y_2 = 0.04 \text{ gX}_2/\text{gVFA}$
$K_{s1} = 4.6 \text{ g/l}$	$Y_3 = 0.2513 \text{ gX}_2/\text{gVFA}$
$K_{a2} = 0.165 \text{ g/l}$	$Y_4 = 0.1116 \text{ gX}_2/\text{lCH}_4$
$pK_a = 6.4$ (bicarbonate)	$Y_5 = 1.1481 \text{ gX}_1/\text{lCO}_2$
$He = 0.0246 \text{ molCO}_2/\text{atm l}$	$Y_6 = 0.1116 \text{ gX}_2/\text{lCO}_2$
$M = 74 \text{ VFA gr/mol}$	$Y_7 = 0.7653 \text{ gX}_1/\text{H}_2$
$K_8 = 0.25 \text{ l CH}_2/\text{l H}_2$	$K_9 = 0.25 \text{ lCO}_2/\text{lH}_2$
$X_{1max} = 30.0 \text{ gX}_1/\text{l}$	$X_{2max} = 20.0 \text{ gX}_2/\text{l}$

To solve the regulating problem of a two stage anaerobic process, three independent control loops have been considered. Two of them are used to regulate the bicarbonate concentration level in each reactor ($B_1(t), B_2(t)$), by the addition of bicarbonate (B_{inc1}). A third loop is used as an extra degree of freedom, to satisfy the water quality requirement ($St = S_2 + A_2 =$ output concentration of FVA + organic matter) by manipulations on the dilution rate (D).

External Linearizing (EL) Adaptive Strategy

The design of a control law by the EL technique requires a dynamic model of the variables to be controlled. After some manipulations of the model equations (1,2) it is possible to derive the following dynamic equations for the bicarbonate concentration:

$$\frac{dB_i}{dt} = \beta_1 Q_{CH_4} + \beta_2 Q_{CO_2} + D(B_{i-1} + B_{inci} - B_i) \quad (3)$$

and an approximate dynamic equation for the St :

$$\frac{dSt}{dt} = \alpha_1 Q_{CH_4} + \alpha_2 Q_{CO_2} + D(S_0 - St) \quad (4)$$

By using a stable first order reference model for the control error:

$$\dot{c} + c\tau = 0; \quad c = Y^* - Y$$

the control expressions are:

$$B_{inci}(t) = \frac{c(B_{ref} - B_i(t)) - \beta_1 Q_{CH_4} + \beta_2 Q_{CO_2}}{D(t)} - (B_{i-1} - B_i(t)) \quad (5)$$

$$D(t) = \frac{c(St_{ref} - St(t)) - \alpha_1 Q_{CH_4} + \alpha_2 Q_{CO_2}}{S_0 - S(t)}$$

Parameters α_1, α_2 are estimated by means of a least - squares algorithm. The identification algorithm is composed of two parts, a signal conditioning procedure (filtering and normalization) and an identification algorithm robust to bounded noise (constant trace, forgetting factor, dead zone, etc.).

The control parameter c is selected in such a way to reduce the control action variations and to increase the stability of the closed loops

LA Strategy

The L/A control proposed by Lakrori (1989), is an original non linear approach that takes into account the positivity constraints ($U_k > 0$ and $Y_k > 0$) in a very simple way: the logarithm conversion. The control principle is described by in more detail in Fig. 2. where controller indicate any type of classical controller in this case a PI is used:

$$v_k = v_{k-1} + (h_{k-1} - h_k) K_1 + (h_k^* - h_k) K_2 \quad (7)$$

Therefore, the corresponding digital "L/A" controller is :

$$U_k = U_{k-1} \left[\frac{Y_{k-1}}{Y_k} \right]^{K_1} \left[\frac{Y_k^*}{Y_k} \right]^{K_2} \quad (8)$$

where $U_k = \exp(v_k)$ and $h_k = \ln(Y)_k$. Some techniques used to select the parameters K_1 and K_2 are presented by V. Van Breusegem and co-workers (1990).

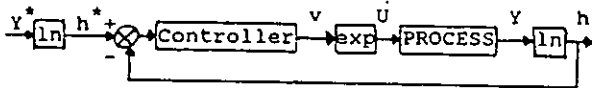


Fig. 2. The control principle of L/A control (Van Breusegem and co-workers, 1990)

PI Strategy

Assuming that there is not availability of gas flow rates measurements, 'intermediate' substrate and biomass concentrations and departing from the process model, the following approximate input - output model is obtained:

$$St = D(S_0 - St) \quad (9)$$

If a second order reference model is combined with the above dynamic equation, the next PI control expression is derived:

$$D(t) = \frac{1}{S_0 - St} \left[g_1 (St - S_{ref}) - g_2 \int_0^t (St(t) - S_{ref}) dt \right] \quad (10)$$

It is known that under parameter uncertainties and non - modeled dynamics a pure proportional action leads to steady - state offsets, which are eliminated by the action of the integral part of the controller. Similar expressions are obtained for the pH - loops (bicarbonates).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the dynamics of the open -

loop process for a dilution rate of 0.5 day^{-1} under a sinusoidal perturbation in the influent substrate. While in the first stage the organic compounds concentration follows the perturbation, in the second stage such perturbation is dumped to 2.0 g/l. In order to compare the control strategies described above, some numerical simulations were carried out. For the same perturbation in the open loop case, 1.0 g/l as COD at the effluent of the second stage (S_{ref}) was required; and for the bicarbonate loops the required set points were 0.0015 eq/l and 0.04 eq/l for the first and the second stage, respectively. Fig. 4 shows the COD levels for the three control strategies. The best performance is obtained for the EL control, which keeps the COD (chemical oxygen demand = St) level closer to the desired set - point than the LA and PI controls. It is interesting to note that for the three controls, the dilution rate was saturated (at its lower bound) in the first 60 days. Fig. 5a-c show the dilution rates; as could be expected, the dilution rate tracks the perturbation signal, however the LA control is smoother than the other ones. Finally, in Fig. 6 we can see the action (bicarbonate addition) of the pH loop at the first reactor. In this case, the PI control presented the lowest control effort.

The jump present in Fig. 5.a is produced by a simultaneous purge in both reactors. Globally, the EL control show the best closed - loop performance in the three control loops. However, due to the gas rate measurements, this strategy is more expensive than the other two. Some research efforts need to be directed to understand the dynamics of the anaerobic digestion process and to develop methodologies to select control structures (loops, tuning parameters, adequate input and output variables, etc.).

REFERENCES

- Bastin, G. and D. Dochain, (1990). "On-line estimation and adaptive control of bioreactors". Elsevier, Amsterdam.
- Dochain, D., G. Bastin, A. Rozzi, A. Pauss (1988). "Adaptive estimation and control of biotechnological processes". Workshop on adaptive control strategies for industrial use, Banff, Germany.

Lakrori M.L. (1989). "Comande L/A Applications". PhD thesis, ENSIEG, Grenoble, France.

Mosey, F.E. (1983). "Mathematical modeling of anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formations of short-chain volatile acids from glucose". Water science and technology, 15, No. 8/9:209-232.

Van Breusegem, V., J.F.Beteau, M.C.Tomei, A. Rozzi, A. Cheruy, G. Bastin, (1990). "Bicarbonate control strategies for anaerobic digestion processes". IFAC world congress, Tallin, USSR.

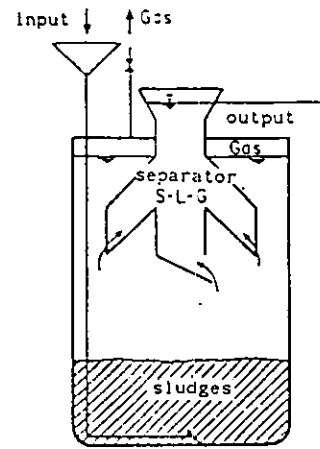


Fig. 1. UASB laboratory reactor.

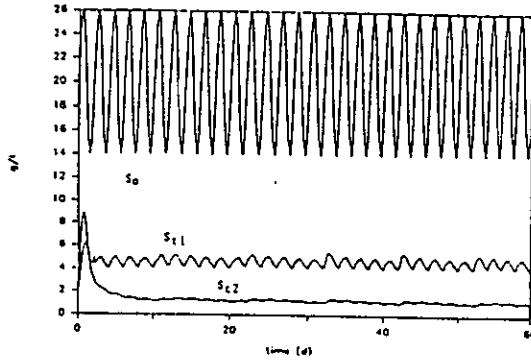


Fig. 3. The substrate input (S_0) and the total organic matter at the 1st and 2nd reactor at $D = 0.5 \text{ d}^{-1}$ and $\text{binc}_1 = 0.05 \text{ eq/l}$.

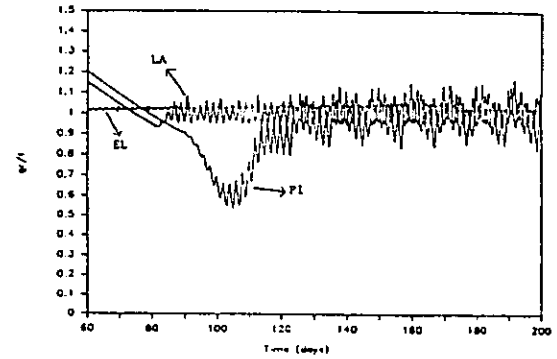


Figure 4. The effluent organic matter concentration for the different control algorithms

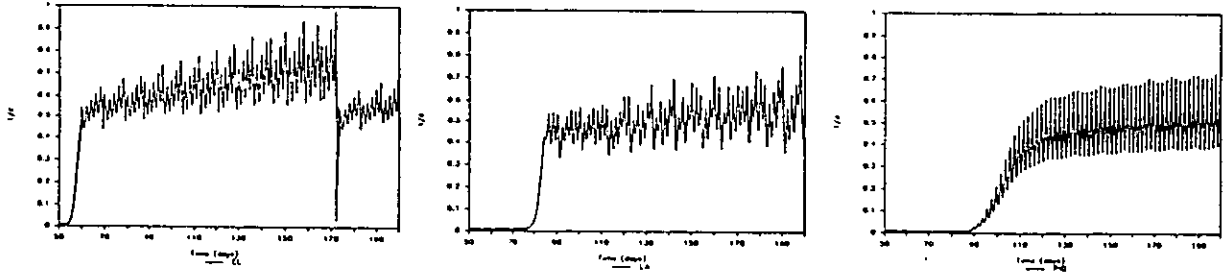


Figure 5. Dilution rate response by the control algorithms.

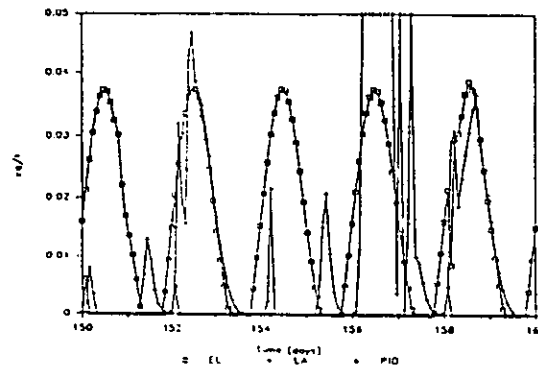


Figure 6. Added control bicarbonate to the first reactor.



IFAC

International Federation of Automatic Control

MODELING AND CONTROL OF
BIOTECHNICAL PROCESSES 1992

IFAC Symposia Series, 1992, Number 10

2nd IFAC SYMPOSIUM ON MODELING AND CONTROL OF
BIOTECHNICAL PROCESSES 1992

and

5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTER APPLICATIONS IN
FERMENTATION TECHNOLOGY

Sponsored by

International Federation of Automatic Control (IFAC)

Co-sponsored by

M.I.T. Biotechnology Process Engineering Center

European Federation of Biotechnology

Society for Industrial Microbiology

American Chemical Society Biotechnology Division

Conference Chairman

Gregory Stephanopoulos, M.I.T.

Conference Co-Chairman

Nazmul Karim, Colorado State University

International Programme Committee

G. Bastin (B)

B. Buckland (USA)

L. Cazzador (I)

C. Chavarie (CDN)

A. Cheruy (F)

C.L. Cooney (USA)

I.J. Dunn (CH)

P. Hagander (S)

A. Halme (SF)

S.B. Jorgensen (DK)

A. Johnson (NL)

M.N. Karim (USA)

K. Luyben (NL)

A.J. Morris (UK)

A. Moser (A)

A. Munack (D)

F. Ramirez (USA)

K. Schügerl (D)

S. Shioya (J)

C. Sola (E)

G. Stephanopoulos (USA)

N. Thomhill (UK)

R. Vilu (ESTONIA)

National Organizing Committee

B. Buckland

F. Heineken

J.P.R. Herrmann

M.N. Karim

J. Phillips

V. Omdorff

K.Y. San

G. Staff

G. Stephanopoulos

S. Svoronos

ANAEROBIC DIGESTION MODELLING AND UASB REACTOR PERFORMANCE

F. de M. Cuervo-López, H. O. Monroy* and O. González
Depto de Biotecnología
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Apdo. Postal 55-535, México, D.F. 09340

ABSTRACT

Anaerobic digestion of lactose was carried out in a 1.5 L UASB reactor to estimate the parameters of a mathematical model. The mathematical model consists of one set of 4 algebraic and 5 differential equations that include a periodical partial purge. By using the mathematical model, lactose anaerobic digestion was simulated and statistically compared with experimental results. The reactor was dynamically characterized based on the substrate consumed and methane production rate. A 95% COD reduction was achieved when 7.02 g lactose / L.d was fed. Statistical results at a significance level of 0.01, showed that both experimental and simulated results were the same in gas production rate and % removal efficiency. pH and buffer capacity of the reactor were statistically parallel. The results showed that the reactor remained dynamically stable during the experimentation.

INTRODUCTION

Various mathematical models have been proposed in order to describe the anaerobic digestion process. Once the feasibility of a mathematical model has been proved, it is possible to develop a control algorithm. A control strategy based on adaptive nonlinear techniques could be successfully applied to biological reactors (Chen *et al.*, 1991).

From this point of view, there were four main objectives in this work: 1) To study the anaerobic digestion of lactose in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor; 2) To simulate the anaerobic digestion of lactose by using a mathematical model; 3) To make a statistical comparison between the experimental and simulated results of the anaerobic digestion of lactose and; 4) To make a dynamic characterization of the UASB reactor performance.

MATERIALS AND METHODS

The experiments were carried out in a 1.5 L UASB reactor. The reactor was continuously fed with RAMM mineral medium (Shelton and Tiedje, 1984) and lactose as carbon and energy source. The UASB reactor was operated with 400 mL of anaerobic sludge (16.5 g/L VSS). The inlet medium pH was fixed at 7.0 and the temperature at 35°C.

Lactose was measured as chemical oxygen demand (COD). The total volatile fatty acid (VFA) and bicarbonate production was measured by titration (Powell and Archer, 1989). Methane was analyzed by gas chromatography. Six different organic loading rates (OLR) were studied as shown in Table 1.

Table 1. Experimental design

Lactose (g/L)	HRT (days)	OLR (g / L.d)
0.5	2.60	0.192
1.5	2.90	0.517
2.0	1.90	1.052
2.0	1.07	1.87
4.0	0.91	4.39
4.0	0.57	7.02

The mathematical model used consists of one set of 4 algebraic and 5 differential equations (Alvarez *et al.*, 1992; Van Breusegein *et al.*, 1990) as shown in Table 2. The bacterial balances are intermittent such that there is a transient accumulation of biomass and a periodical partial purge. Also, the effect of pH on the maximum specific growth rate has been introduced.

Homogeneity coefficient tests (Martínez and Castillo, 1987) were made in order to statistically compare the experimental and simulated results. Methane production rate, % of substrate removal efficiency, buffer capacity (BC) (Colin, 1984) of the reactor and pH were compared.

The UASB reactor was dynamically characterized with equation (1), which is a mass balance around the substrate consumption and methane production (Dochain *et al.*, 1988).

$$S_{t+1} = S_t - \alpha T Q_{CH4t} + D_t(S_{0t} - S_t)T \quad \dots \text{eq (1)}$$

Table 2. Mathematical model for a single phase anaerobic digestion (Alvarez *et al.*, 1992; Van Breusegein *et al.*, 1990)

- ♦ Specific growth rate
 - Acidogenic bacteria (μ_1) $\mu_1 = \mu_{max1} S / (K_{s1} + S) - b_a$
 - Methanogenic bacteria (μ_2)

$$\mu_2 = \frac{\mu_{max2} R(pH)}{1 + \frac{K_{s2}}{a c} + \frac{a c}{K_i}} - b_m$$

where:

$$R(pH) = -1 (pH^2 - 14)(pH - 48)$$

$$c = [1 + 10^{(pK_a - pH)}]^{-1}$$

- ♦ Biomass generation
 - Acidogenic bacteria (X_1) $dX/dt = \mu_1 X_1 - P_1$
 - Methanogenic bacteria (X_2) $dX/dt = \mu_2 X_2 - P_2$

Biomass purge definition: If $X_1 + X_2 > 50$
 Then $P_1 = 2/5 (X_1 / dt)$ $P_2 = 2/5 (X_2 / dt)$
 Else $P_1 = 0$ and $P_2 = 0$

- ♦ Substrate consumption
 - Lactose consumption (S) $dS/dt = D(S_0 - S) - \mu_1 X_1 / Y_1$
 - VFA consumption (a)

$$da/dt = D(a_0 - a_1) + \mu_1 X_1 / Y_3 - \mu_2 X_2 / Y_2$$
 - ♦ Bicarbonate equilibrium

$$db/dt = D(b_0 - b_1 - (a_1/\rho(1-c))) - \mu_1 X_1 / Y_3 PM$$
 - $pH = pka + \log b_1 / CO_2$
- ♦ Biogas flow rate
 - Hydrogen $Q_{H2} = \mu_1 X_1 / Y_7$
 - Methane $Q_{CH4} = \mu_2 X_2 / Y_4 + Q_{H2} k_8$
 - Carbon dioxide $Q_{CO2} = \mu_1 X_1 / Y_5 + \mu_2 X_2 / Y_6 - Q_{H2} k_9$

The estimation of the unknown parameter α was made by a parameter adaptation algorithm. The equations and initial conditions used were the following (eq. 2, 3 and 4) (Dochain *et al.*, 1988).

$$\alpha_{t+1} = \alpha_t - P_t T Q_{CH4t} e_{t+1} \quad \dots \text{eq (2)}$$

$$e_{t+1} = S_{int+1} - S_t + T (\alpha Q_{CH4t} - D_t (S_{in} - S)) \quad \dots \text{eq (3)}$$

$$P_t = P_{t-1} / \gamma [1 - (P_{t-1} T^2 Q_{CH4t}^2) / (\gamma + P_{t-1} T^2 Q_{CH4t}^2)] \quad \dots \text{eq (4)}$$

Where : $P = 1.0$, gain of the estimation algorithm,
 $\gamma = 0.6$, forgetting factor ($0 < \gamma \leq 1$)
 $\alpha = 0.0$

RESULTS AND DISCUSSION

I. Experimentation

Figure 1 shows the inlet and outlet organic loading rate (OLR). It was found that an adaptation period (in this case up to 10 days) was necessary.

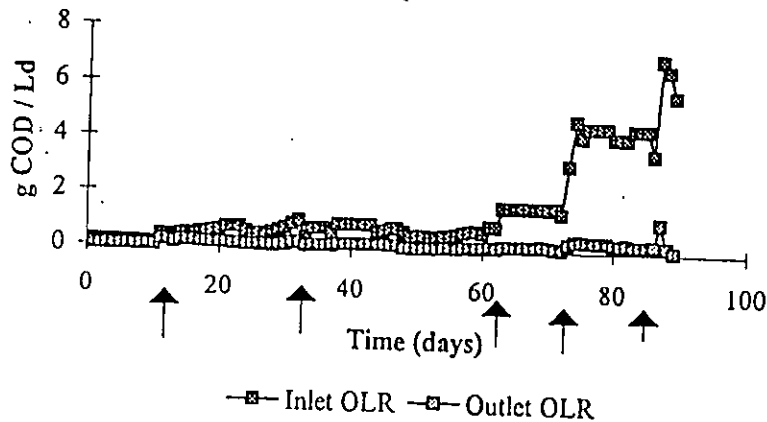


Figure 1: Inlet and outlet OLR during experimentation

The highest substrate removal efficiency (95%) was achieved with an OLR of 7.02 g lactose / L.d, as shown in Figure 2. Besides this, as the OLR was increased, the methane production rate was also increased (Figure 3), but our gas measuring equipment only recorded 60% of the theoretical production.

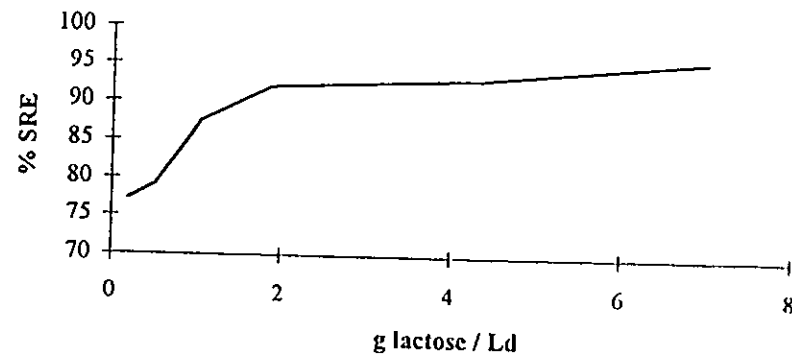


Figure 2: COD substrate removal efficiency (SRE).

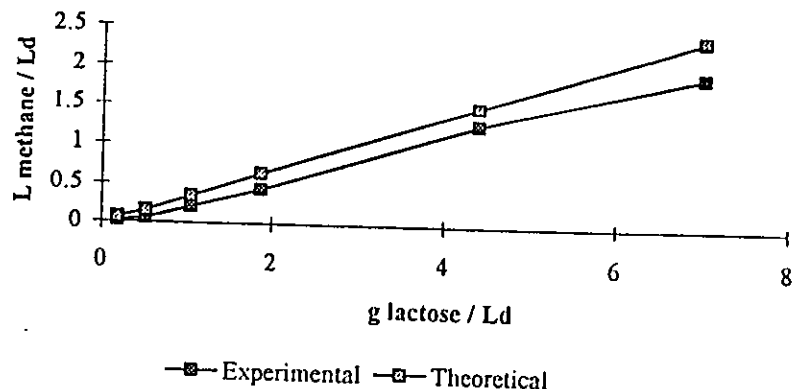


Figure 3: Theoretical and experimental methane production rate (L CH₄ STP/L.d)

A positive buffer capacity during the experimentation was always get by the bicarbonate addition when needed (*i.e.* during the OLR changes, Figure 4), indicating that the physicochemical equilibrium of the UASB reactor was steady.

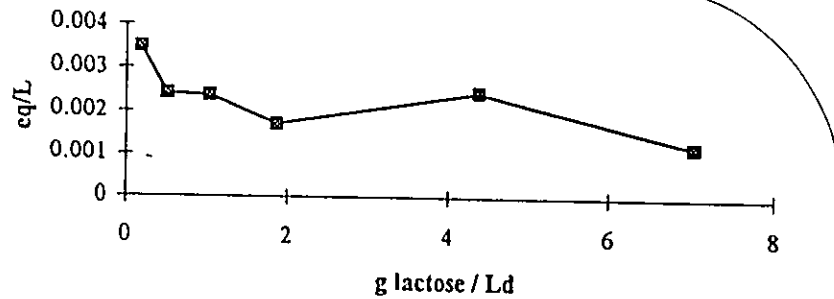


Figure 4: Average buffer capacity

II. Mathematical model and comparison of results.

Statistical results with a significance level of 0.01, showed that both experimental and simulation results were the same in methane production rate and % of substrate removal efficiency, as illustrated in Figures 5 and 6, whereas pH and buffer capacity behaviors were only statistically parallel (Figures 7 and 8), showing pH differences of 0.75 units and 6.0 meq/l in buffer capacity.

Table 3 shows the set of kinetic parameters obtained during this work for the anaerobic digestion of lactose, are different from those reported (Pavlostathis *et al.*, 1991; Van Breusegem *et al.*, 1990). The yield coefficients were higher, as well as affinity coefficients, while decay coefficients were lower.

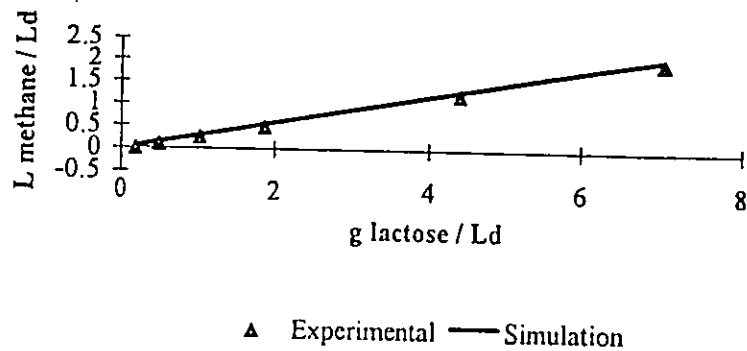


Figure 5: Simulated and experimental methane production rate

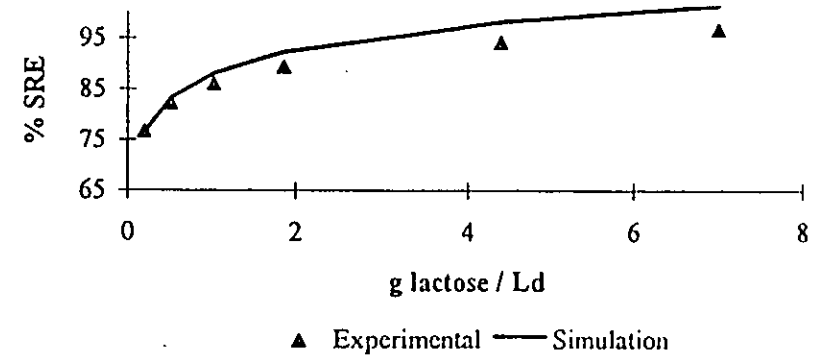


Figure 6: Simulated and experimental % of substrate removal efficiency

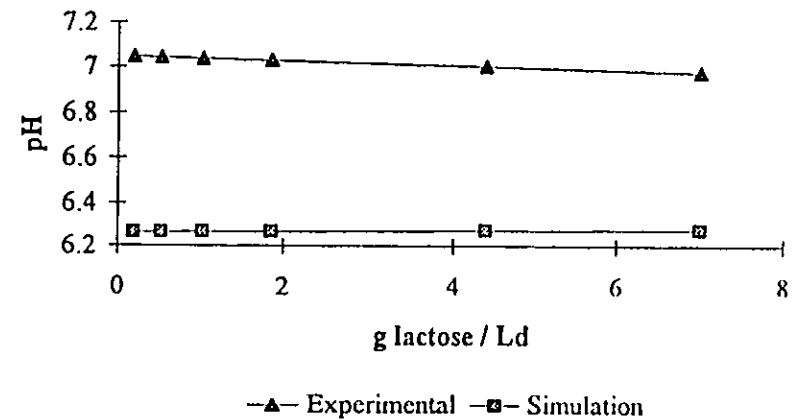


Figure 7: Simulated and experimental pH values

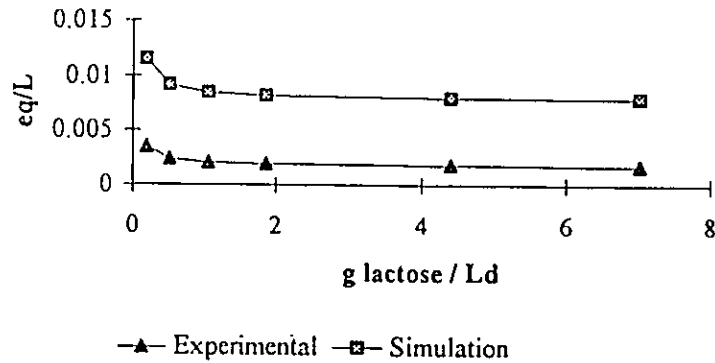


Figure 8: Simulated and experimental buffer capacity

Table 3. Kinetic parameters used during the simulation of anaerobic digestion of lactose.

$\mu_{\max 1} = 30.0 \text{ d}^{-1}$	$Y_4 = 0.0255 \text{ g X}_2 / \text{L CH}_4$
$\mu_{\max 2} = 0.357 \text{ d}^{-1}$	$Y_5 = 1.1695 \text{ g X}_1 / \text{L CO}_2$
$K_{s1} = 2.924 \text{ g S/L}$	$Y_6 = 0.0255 \text{ g X}_2 / \text{L CO}_2$
$K_{s2} = 0.547 \text{ g VFA / L}$	$Y_7 = 0.765 \text{ g X}_1 / \text{L H}_2$
$Y_1 = 0.15 \text{ g X}_1 / \text{g S}$	$K_8 = 0.25 \text{ l CO}_2 / \text{L H}_2$
$Y_2 = 0.041 \text{ g X}_2 / \text{g VFA}$	$K_9 = 0.25 \text{ l CH}_4 / \text{L H}_2$
$Y_3 = 0.7513 \text{ g X}_1 / \text{g VFA}$	$ba = 1.09 \text{ d}^{-1}$
$bm = 0.0025 \text{ d}^{-1}$	

III. Dynamic characterization.

Figures 9 and 10 illustrate the dynamic behavior of the UASB reactor during the experimentation, indicating that a stable operation of the reactor was achieved.

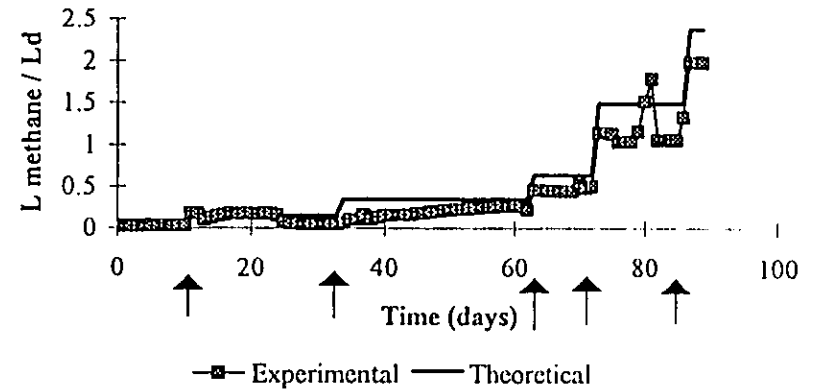


Figure 9: Theoretical and experimental methane production rate achieved during experimentation. The arrows show the different loading rates.

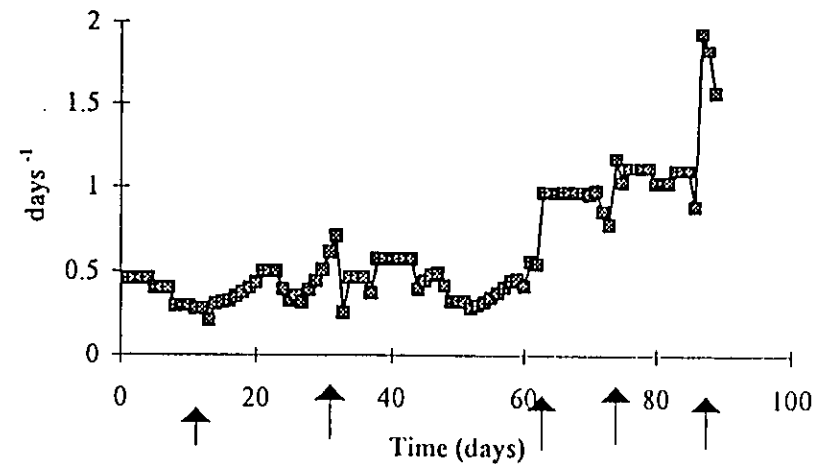


Figure 10: Daily dilution rate during experimentation. The arrows show the different loading rates.

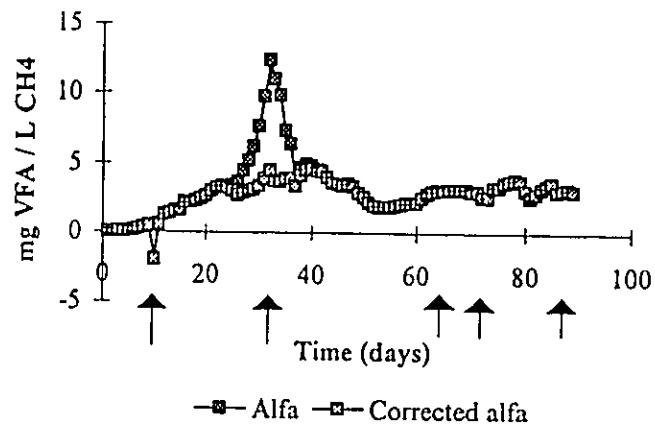


Figure 11: Estimated and corrected α values obtained during experimentation. The arrows show the different loading rates.

The estimates values of α (eq 1) are illustrated in Figure 11 corroborating the existence of an adaptation period. This stage is clearly distinguished by the increasing α values (as shown by the full squares line, from days 0 to 10). Once the reactor was adapted, a steady behaviour of α was observed.

This characterization of α is also a method to assess the quality of the analysis. Figure 11 shows a peak between 27 and 35 days. These values belong to a period where the CH_4 results did not agree with the mass balance. If corrected according to it, the α would follow a smooth pattern as illustrated by the empty squares line at the base of the peak.

CONCLUSIONS

1) Lactose anaerobic digestion was successfully carried out in a one phase UASB reactor. A 95% of substrate removal efficiency was achieved when 7.02 g lactose / L.d was fed. A stable operation of the reactor during changes in OLR was obtained due to the addition of bicarbonate to maintain a positive buffer capacity.

2) The anaerobic digestion could be successfully described by the periodical purge mathematical model.

3) Simulated and experimental behaviors of methane production rate and % of substrate removal efficiency, could be described by the model, although,

3.1) The set of kinetic parameters obtained during in this work were different from those in the literature (Pavlostathis *et al.*, 1991; Van Breusegem *et al.*, 1990).

3.2) Simulated and experimental behaviors of buffer capacity and pH were statistically parallel, showing pH differences of 0.5 units and 6.0 meq/l in buffer capacity.

4) The behavior of the α estimates corroborated that once the reactor was adapted it remained kinetically and dynamically steady.

5) A control strategy based on the dilution rate could be developed by using the results obtained during the dynamic characterization of the UASB reactor.

NOMENCLATURE

a_0 and a ; inlet and outlet volatile fatty acids concentrations [g/L]

b_0 and b ; inlet and outlet bicarbonate concentrations [eq/L]

b_a and b_m ; acidogenic and methanogenic bacteria decay coefficients [d^{-1}]

D = dilution rate [d^{-1}]

K_i , inhibition constant [g/L]

k_{s1} and k_{s2} , acidogenic and methanogenic bacteria affinity coefficients [g/L]

P_1 and P_2 , acidogenic and methanogenic biomass purge [g/L.d]

pK_a , bicarbonate equilibrium constant

S_0 and S ; inlet and outlet substrate concentrations [g/L]

T = sample period [days]

t = time subindex

$\alpha = \rho (K_2 K_5 - (K_3 K_6)) / K_5 K_4$, [mg VFA / L CH_4]

ρ = average molecular weight (g VFA / mol)

K = $1/Y$, yield coefficients

REFERENCES

Alvarez, J; Monroy, O.; Ruiz, V. (1992) "Model and control of a two stage anaerobic digester", presented at the 2nd Congress I/FAC BIO2 Colorado, USA.

Chen, L.; Bastin, G. and Van Breusegem, V. (1991) "Adaptive nonlinear regulation of feed-batch biological reactors: an industrial application". Presented at the 30th Conference on decision and control. Brighton, England.

Colin, F. (1984) "Anaerobic digestion and carbohydrate hydrolysis of waste". Presented at Proc. CEC Conference, Luxembourg.

Dochain, D.; Bastin, G.; Rozzi, A.; and Pauss, A. (1988) "Adaptive estimation and control of biotechnological processes", presented at Workshop on adaptive control strategies for industrial use, Banff, Germany.

Martínez-Garza, A., Castillo-Morales, A. (1987) "Teoría de la regresión con aplicaciones agronómicas". Colegio de Postgraduados, Institución de enseñanza e investigación en ciencias agrícolas, México.

Pavlostathis, S.G. and Giraldo-Gómez, E. (1991) "Kinetics of anaerobic treatment". *Water Sci. Technol.*, 24: 35-60.

Powell, G.A. and Archer, D.A (1989) "On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters". *Biotechnol. Bioeng.* 33: 570-577.

Shelton, D.R. and Tiedje, J.M. (1984) "General method for determining anaerobic biodegradation potential". *Appl. Environ. Microbiol.* 47: 850-857.

Van Breusegem, V.; Beteau, J.F.; Tomei, M.C.; Rozzi, A.; Cheruy, A. and Bastin, G. (1990) "Bicarbonate control strategies for anaerobic digestion processes". Presented at IFAC World Congress, Tallin, USSR.

Chen, L.; Bastin, G. and Van Breusegem, V. (1991) "Adaptive nonlinear regulation of feed-batch biological reactors: an industrial application". Presented at the 30th Conference on decision and control. Brighton, England.

Colin, F. (1984) "Anaerobic digestion and carbohydrate hydrolysis of waste". Presented at Proc. CEC Conference, Luxembourg.

Dochain, D.; Bastin, G.; Rozzi, A.; and Pauss, A. (1988) "Adaptive estimation and control of biotechnological processes", presented at Workshop on adaptive control strategies for industrial use, Banff, Germany.

Martínez-Garza, A., Castillo-Morales, A. (1987) "Teoría de la regresión con aplicaciones agronómicas". Colegio de Postgraduados, Institución de enseñanza e investigación en ciencias agrícolas, México.

Pavlostathis, S.G. and Giraldo-Gómez, E. (1991) "Kinetics of anaerobic treatment". *Water Sci. Technol.*, 24: 35-60.

Powell, G.A. and Archer, D.A (1989) "On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters". *Biotechnol. Bioeng.* 33: 570-577.

Shelton, D.R. and Tiedje, J.M. (1984) "General method for determining anaerobic biodegradation potential". *Appl. Environ. Microbiol.* 47: 850-857.

Van Breusegem, V.; Beteau, J.F.; Tomei, M.C.; Rozzi, A.; Cheruy, A. and Bastin, G. (1990) "Bicarbonate control strategies for anaerobic digestion processes". Presented at IFAC World Congress, Tallin, USSR.

MODELLING A TWO-STAGE ANAEROBIC DIGESTION PROCESS

P. Olguín-Lora and O. Monroy-Hermosillo*
Departamento de Biotecnología
Universidad Autónoma Metropolitana
Apartado Postal 55-535
09340, Iztapalpa, D. F., MEXICO

ABSTRACT

The kinetics of the acidogenic and methanogenic stages of lactose digestion were studied in two independent upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors. The acidogenic reactor stage was fed on lactose (1 g/L) at several specific organic loading rates (SOLR) (0.2, 0.4, 0.8, 1 and 1.6 g COD/g VSS.d). At 1.0 g COD/VSS.d the acidogenic and methanogenic conversions were highest with acetate being 67% of total VFA (50% on a COD basis) while the COD degradation rate was minimal 0.2 g CODdeg/g VSS.d. The methanogenic reactor was fed on acetate-lactose mixtures (100,75, 50, 25, 0 % acetate) at an OLR of 0.41 g COD/g VSS.d with the best performance at 50%. The results show that in order to control a two stage anaerobic process, the control strategies should be put on the acidogenic reactor in order to produce a fixed acetate percentage in the feed to the methanogenic reactor.

INTRODUCTION

Anaerobic digestion is a series of reactions which degrade the organic matter to methane and carbon dioxide as end products. A three step process has been described by McInerney *et al.* (1981). In the first step, polymers and other substances are hydrolysed and fermented into simple chemicals; acetate, the main precursor of CH₄, other volatile acids; H₂ and ethanol. In the second step, these substances, have to be converted to acetic acid and H₂ in the acetogenic reactions. In the third step, methanogenesis is carried out through the acetic acid which is decarboxylated by the acetogenic bacteria and CO₂ is reduced to CH₄ by the hydrogenotrophic bacteria. These bacteria need a well balanced nutrient media and pH near 7 to perform the reactions. A delicate physicochemical equilibrium of which the CO₂/HCO₃⁻/CO₃⁼ system is

responsible for buffering the system by neutralizing the formation of VFA (Iza *et al.*, 1989).

Influence of H_2 in the stability of anaerobic digestion. In the first step, the presence of H_2 will reduce the rates of carbohydrate consumption and acetic acid formation, shifting the reactions towards the formation of the more reduced organic acids and ethanol (Mosey 1986).

In the second step, for thermodynamic reasons, H_2 has to be immediately removed from the vicinity of the acetogenic bacteria so that the reaction can proceed to acetate. An H_2 sink is provided by the methanogenic hydrogenotrophic bacteria with which they form a synergistic relation to perform interspecies hydrogen transfer.

Two stage anaerobic digestion. Due to the strong physiological and nutritional differences of the bacteria involved (Table 1), it has been proposed that anaerobic digestion can be physically separated into two reactors in series. They may both operate under their optimal conditions thus improving the overall efficiency. In the first reactor, the acidogenesis will take place at low pH and short retention times. In the second one the acetogenic and methanogenic reactions will occur at pH 7 and longer hydraulic retention times. These conditions will yield minimal H_2 production in the first stage and less volume of gas produced per weight of biomass in both stages (Bull *et al.*, 1981; Cohen *et al.*, 1980; Kissalita *et al.*, 1989; Chen Zhang *et al.*, 1990).

The acidogenic phase has been extensively studied in completely stirred tank reactors (CSTR) and has been shown to improve treatment efficiency and reactor stability (Schwitzguebel and Peringer 1986). Nevertheless, this type of reactor has wash-out problems at hydraulic residence times (HRT) less than 6 hours (Kissalita *et al.*, 1989). In order to further reduce the HRT, a secondary clarifier would be needed. Such problems may be overcome if a CSTR can be replaced by an upflow acidogenic sludge blanket (UASB) reactor where the biomass is completely retained at the bottom end of the reactor as represented in Figure 1.

In order to design a control strategy to operate a two stage anaerobic system, the dynamics of the two reactors must be studied separately to isolate the methanogenic reactor from the instabilities of the acidogenic reactor.

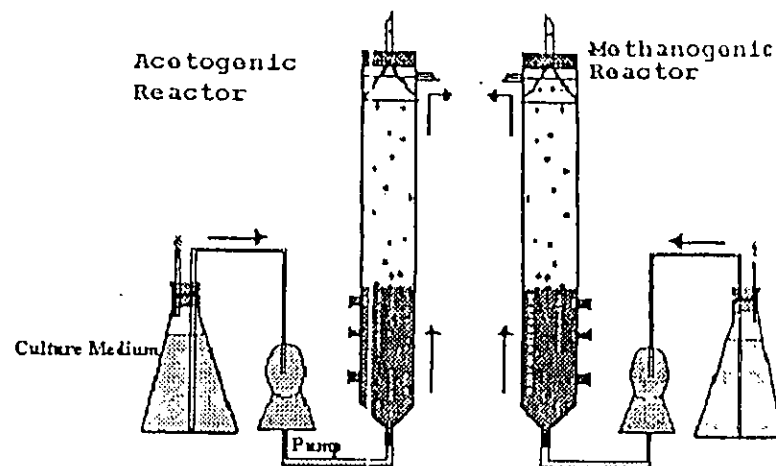


Figure 1: UASB Reactors

MATERIALS AND METHODS

1. Reactors.

The experiments were carried out in two UASB reactors, 1.4 L operating volume, with internal gas-solid-liquid separators. The produced gas was separated in these devices and sent to the gas collector where it was stored. They were inoculated with 150 mL (the acidogenic) and 400 mL (the methanogenic) of a 22.5 g VSS/L anaerobic sludge and continuously fed with RAMM mineral medium (Shelton and Tiedje, 1984) and 1 g/l lactose for the acidogenic reactor and mixtures of lactose and acetate for the methanogenic reactor. The inlet pH was fixed at 7.0 and the temperature at 35 °C.

Table 1: Doubling times of some anaerobic digestion bacteria

Bacteria	Time (d)
acidogenic	0.02
acetogenic	1.5 to 4
<i>Syntrophobacter wolinii</i>	6.71
acetoclastic methanogens	2 to 3
hydrogenotrophic methanogens	0.25 to 0.46
<i>Methanosarcina</i>	1.25
<i>Methanosaeta</i>	2.92
<i>Methanobacterium thermoaceticum</i>	0.04 to 0.13
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i> AZ	0.5
<i>Methanotherix soehngenii</i>	9.03
<i>Methanosarcina barkeri</i> (TM-1)	0.48
<i>Methanosarcina barkeri</i> (227)	1.5
<i>Methanosarcina barkeri</i> (MS)	1.39
<i>Methanosarcina mazei</i>	0.69 to 1.29

2. Sampling

Daily 120 mL samples were taken at the inlet and outlet of each reactor. Five mL gas samples were taken from the gas collector.

3. Analytical methods

Lactose was measured as chemical oxygen demand (COD) with the closed reflux method (APHA 1989) modified by Wilson *et al.* (1989) for microwave oven application. Volatile suspended solids (VSS) was determined by standard methods (APHA). The total acidity and bicarbonate production was measured by titration (Powell and Archer, 1989). Their difference in meq/L is recorded as the buffer potential (BP). Methane was analyzed by gas chromatography using a thermal conductivity detector and a Carbosphere column. The VFA was measured by gas chromatography using a FI detector and capillary column.

4. Experimental design

Five hydraulic retention times (2, 1, 0.5, 0.375, 0.25 d) were studied in the acidogenic reactor. Table 2 shows the steady state values taken after at least 5 retention times of operation.

An organic loading rate of 1 g/L.d but five proportions of a mixture of lactose and acetate (L/A) was fed to the methanogenic reactor (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 g/g).

RESULTS AND DISCUSSION

1. Acidogenic reactor.

Table 2 shows the relationship between the HRT and the organic loads, both volumetric and specific for a 2.44 g VSS/L. At an HRT of 1, the pH, the BP and the removal efficiency show a one stage anaerobic digester. From 1 d HRT on, the BP and the removal efficiency start to show the response of an acidogenic reactor. While the pH is lower than 4 and the BP is negative for the HRT of 1 and 0.5 d, showing a tendency which will cause acidification to the methanogenic reactor. The two other loaded HRT (0.375 and 0.25 d) show a well buffered effluent (aprox. 4 meq of HCO_3^-/L) with pH above 4. The higher rates of acid formation and thus higher rate of CO_2 formation might have given a higher HCO_3^- dissolution to account for the high BP recorded.

Table 2. Steady state characteristics of the acidogenic reactor

HRT d	COv gCOD L.d	Bx gCOD gSSV.d	pHo	BPo meq/L	VFA mgCOD/L	lactose mgCOD/L
2	0.567	0.1479	7.17	1.33	113.1	157
1	1.083	0.2958	3.75	-2.45	240.6	6
0.5	2.25	0.5916	3.76	-2.77	583.5	123
0.375	3.10933	0.7889	4.05	3.80	893.3	49
0.25	4.616	1.1833	4.19	3.92	702.6	266

Figure 2 shows the efficiencies of COD removal (η) and VFA and acetate formation. The COD degradation efficiency follows first order kinetics obtained from a mass balance around the reactor. The removal efficiency, η , can be predicted by the second equation.

$$\frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) - kS = 0$$

$$\eta = \left(\frac{OLR}{(k \cdot S_0)} + 1 \right)^{-1}$$

where; $k = 1.91 \text{ d}^{-1}$ $S_0 = 1 \text{ gDQO/L}$ $D = 1/\text{HRT}$
 $OLR = (\text{g COD/L.d})$

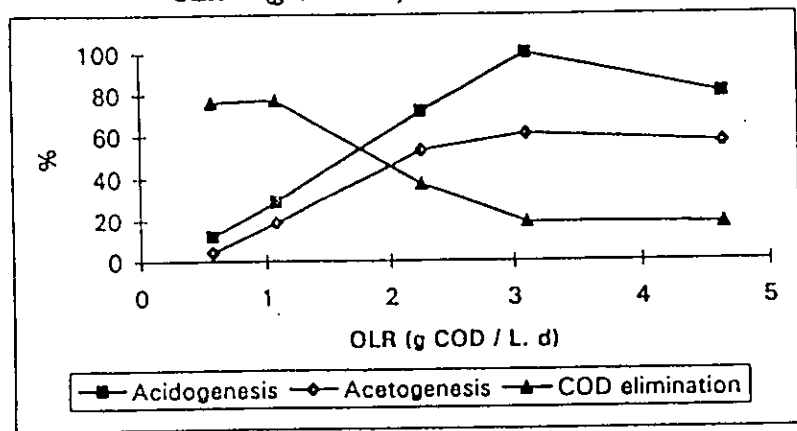


Figure 2. Efficiencies of COD removal and acidogenic and acetogenic formation.

Figure 3 shows the lactose acidification products. With increasing loads, the acid production increases and with it the acetic acid. It can be seen that at 6 hr HRT the proportion of acetic acid is at its maximum while the residual lactose is at a minimum. In fact the yield coefficients show a maximum for acetic acid with respect to propionic and butyric acids at this point (Figure 4).

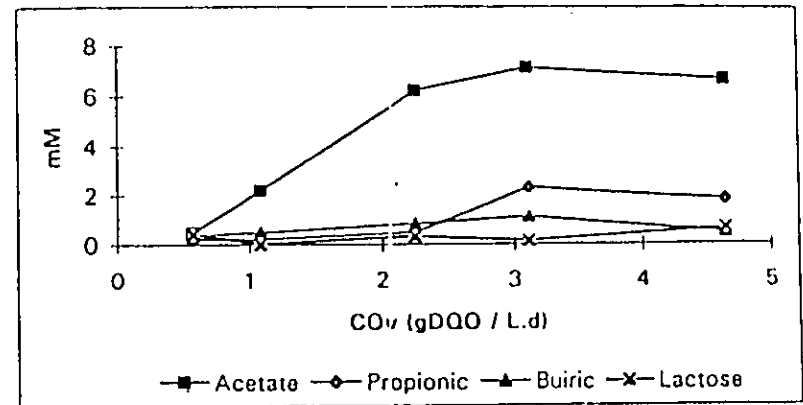


Figure 3 Fermentation products of lactose

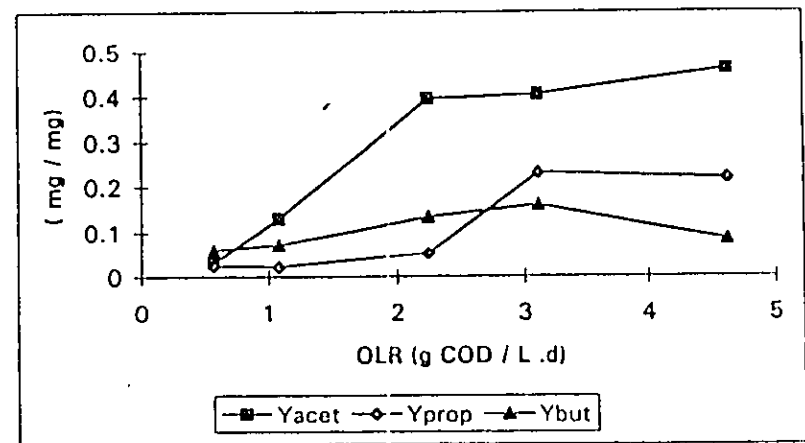


Figure 4. The changing yield coefficients for acetic, propionic and butyric acids.

II. Methanogenic reactor

Table 3 and Figure 5 show the removal efficiency for the six mixtures of lactose/acetate. The best efficiency and methane yield is obtained at the 50/50 mixture suggesting that the operating conditions of the acidogenic reactor must be set to produce this effluent.

Table 3. Steady state characteristics of the methanogenic reactor at different lactose to acetate (L/A) ratios.

L/A	COD removal efficiency (%)	pH	BP eq/L	CH ₄ exp L/Ld
100/0	87.56	7.26	1.57	0.211
75/25	94.84	6.72	1.19	0.362
50/50	97.71	6.73	1.54	0.378
25/75	93.92	6.99	1.92	0.344
0/100	92.68	7.05	0.11	0.32

Table 3 shows that a better buffer potential is obtained at a 25/75 mixture suggesting a better stability of the methanogenic reactor at this point. This can be due to the fact that the larger the number of species present in the reactor the better its stability. More experiments are needed to study the dynamic response of the reactor at changing OLR and L/A mixtures.

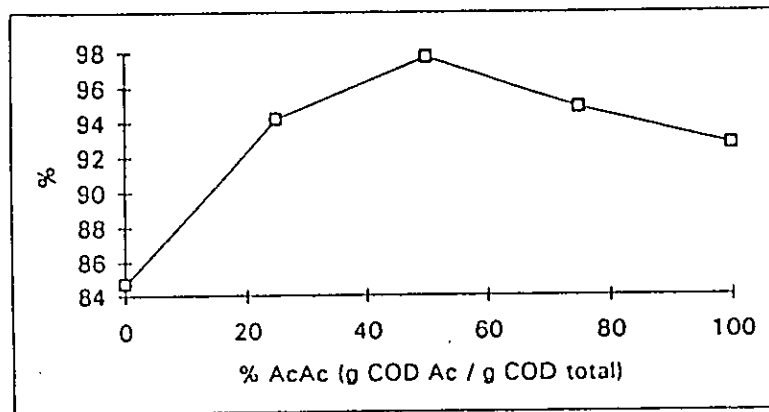


Figure 5. COD removal in the methanogenic reactor

CONCLUSIONS

The distribution of the acidogenic products depend on the organic load. At 1.2 g COD/gVSS.d a maximum yield and production rate of acetate is produced leaving 25% of COD as lactose in the effluent. On the other

hand, the methanogenic reactor obtains the best results when the mixture of lactose and acetate has 25% of lactose. These results suggest the need for a small quantity of carbohydrates to develop the full anaerobic consortium. This appears to produce improved reactor stability.

REFERENCES

- Bull M. A., Sterritt R. M. and Lester J. N.. (1984). "An Evaluation of Single and Separated Phase Anaerobic Industrial Wastewater Treatment in Fluidized Bed Reactors". *Biotechnol. Bioeng.* 26, 1054-1065.
- Cohen, A., Breure, A. M., Van Andel and Van Deursen (1980). "Influence of Phase Separation on the Anaerobic Digestion of Glucose-I Maximum COD-Turnover Rate During Continuous" Operation. *Water Research* 14, 1439-1448.
- Cheng Zhang Tian and Noike Tatsuya. (1990). "Comparison of one-phase and two-phase anaerobic digestion processes in characteristics of substrate degradation and bacterial population levels. *Wat. Sci. Tech.* 23, 1157-1166.
- Iza, L. J. (1989). El Control de la Operación de los Digestores Anaerobios de Aguas Residuales. En *Digestión Anaerobia de Aguas Residuales*. Ed. Fernández-Polanco et al Servicio de Publicaciones Universidad de Valladolid, Valladolid
- Kissalita, W.S., Lo, K. V. and Pinder, K. L. (1989). "Influence of Dilution rate on the acidogenic phase products distribution during two phase lactose anaerobiosis". *Biotechnol. Bioeng.*, 34, 1235-1250.
- McInerney M.J. and Bryant M.P. (1981), "Basic principles of bioconversions in anaerobic digestion and methanogenesis". In: S.S. Sofer and O.R. Zabrosky (ed). *Biomass conversion process for energy and fuels*. Plenum Publishing Corporation, pp. 277-296.
- Mosey F, (1982) "Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanism for the formation of short chain volatile acids from glucose", in *Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors*, *Water Sci & Tech*, 15, 209-232

Powell, G. A. and Archer, D. A. (1989). "On Line Titration Method for Monitoring Buffer Capacity and Total Volatile Fatty Acid Levels in Anaerobic Digesters". *Biotechnol. Bioeng.* 33, 570-577.

Shelton, D. R. and Tiedje, J. M. (1984). "General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential". *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 850-857.

Schwitzguebel J.P. and Peringer P. (1986) "Methane production by two phase anaerobic digestion", in *Biology of Anaerobic Bacteria* by H.C. Duberguier *et al.*, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam.

Standard Methods (1989). 17th Ed., Clesceri, L.S, Breenberg, A.E., Trussell. R.R., Editors, APHA-AWWA-WPCF.

Wilson, F. J. and Jarbas, J. R. (1989). "Chemical Oxygen Demand (COD) using microwave digestion". *Water Research* 23, 1069-1071

BEHAVIOUR OF PRESOLUBILIZED SLUDGE IN ANAEROBIC DIGESTION

M. López, S. Montalvo¹, A. Freyges, M. Ruiz, O. Correa
National Center for Scientific Research (CNIC)
Ave. 25 & 158 Street, Playa, P.O. Box 6990
Havana City, Cuba
¹Institute for Renewable Energy Technologies
P.O. Box 6028, Mnao, Havana City, Cuba

ABSTRACT

The chemical solubilization of sewage sludge was studied with the use of lime at concentrations between 10 and 100 meq/L, achieving almost 20% of organic matter solubilization at the optimum level of around 50-60 meq/L lime. Afterward, the behaviour of this presolubilized sludge was studied in an anaerobic process and it was concluded that the process works efficiently at relatively high initial pH (8.2-8.4).

INTRODUCTION

Of the constituents removed by treatment, sludge is by far the largest in volume, and its processing and disposal is perhaps the most complex problem in the field of wastewater treatment. The cost for the treatment and disposal of sludge is about 40-50% of the total operating cost of the wastewater treatment plant.

The increase in sludge production resulting from the construction of additional secondary and advanced wastewater treatment plants will clearly tax the capacity of existing sludge processing and disposal methods. Improved treatment methods will be needed to provide higher levels of treatment, not only for routine wastewater constituents but also for the removal of specific compounds. The removal of these constituents, in turn, will lead to the production of larger volumes of sludge that will require disposal. The continuing search for better methods for the processing, disposal and reuse of sludge will remain high, if not highest on the list of priorities for the future. Sludges are stabilized to reduce pathogens, eliminate offensive odours, and to inhibit, reduce or eliminate the potential

An Adaptive Strategy To Control Anaerobic Digesters for Wastewater Treatment

Oscar Monroy,[†] Jose Alvarez-Ramirez,^{*,‡} Flor Cuervo,[†] and Ricardo Femat[‡]

Departamento de Biotecnología and Departamento de Ingeniería de Procesos,
Universidad Autónoma Metropolitana—Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, Mexico D.F., 09000 Mexico

The design and implementation of a new adaptive controller for anaerobic digesters is presented using a general nonlinear model and an uncertainties estimation scheme. The primary advantage of this controller over standard adaptive controllers is that biogas flow rate measurements are not required. The resulting controller is similar in form to standard adaptive controllers and can be tuned analogously. The adaptive control strategy has been implemented in a pilot-scale anaerobic digester showing good performance and robustness against changes in the feed load.

1. Introduction

Anaerobic digestion is a widely used treatment process for both domestic and industrial wastewaters, via the biodegradation of organic substrates to CO₂ and CH₄ (Obayashi and Grogan, 1985). Because of the complexity of the anaerobic digestion process, major attention is being given to improvements in the performance of such a process. It has been noted by many authors that a major area of improvement would be the use of automation to maintain operation objectives (Alatiqui *et al.*, 1990; Dochain and Bastin, 1985, 1986; Denac *et al.*, 1988, 1990).

Several publications have appeared proposing control strategies for anaerobic digestion. Some consider linear models to derive a controller via linear control theory (Alatiqui *et al.*, 1990). In such cases, a classical proportional-integral (PI) controller is obtained which, under suitable tuning procedures, gives acceptable regulation of substrate levels in the digesters. Alatiqui *et al.* (1990) used linear analysis to study the dynamics of the anaerobic digestion and found that the manipulation of the dilution rate as a control variable can lead to control systems satisfying the major objectives of digestion, namely, sludge stabilization and steady biogas production and substrate biodegradation. Classic linear methods do not prove very efficient to tide over difficulties such as the lack of reliable instrumentation to measure the important process variables (biomass, synthesis products, etc.) on-line and the difficulty to take into account the numerous factors influencing the parameters which characterize the growth microorganisms.

Adaptive control strategies were developed to take into account the nonlinearities and the nonstationary features of the digestion process (Dochain *et al.*, 1986). Such strategies depart from a physical (mass balance) model of the digester to implement simple efficient controllers featuring estimation of physically-related parameters. The recent developments on model-based control methods (Lee and Sullivan, 1988; Morningred *et al.*, 1993; Temeng *et al.*, 1995) have brought a profound insight to the subtleties in nonlinear adaptive

controllers. In fact, model-based controllers have proven to be efficient to regulate nonlinear processes with unknown and unexpected disturbances. Implementation tests of model-based adaptive controllers in pilot-scale (Renard *et al.*, 1988) and real-life-scale (Polihnorakis *et al.*, 1993) anaerobic digesters have been successfully carried out, including extreme input or environmental conditions.

A drawback of adaptive techniques is that linear parametrization is required in order to implement a parameter estimator. In the case of anaerobic digestion, it implies that, in addition to substrate measurements, biogas flow rate measurements are required (Dochain and Bastin, 1986) in order to estimate a set of parameters. Such linear parametrization is obtained by lumping a large set of kinetic and yield parameters. In some cases, biogas flow rate measurements are not possible or are expensive. On the other hand, when anaerobic digestion is used for wastewater treatment, biogas is not necessarily considered as a relevant product, rather the central objective is to maintain the outflow pollution levels below a certain value (Renard *et al.*, 1988; Polihnorakis *et al.*, 1993). The aim of this work is to develop a control strategy to anaerobic digesters which *does not require biogas flow rate measurements and leads to good regulation performance*. Implementation of such control strategy is carried out in a pilot-scale digester under changing environmental (temperature, pH) and feed load conditions. Control results are compared with those obtained with an adaptive strategy requiring biogas flow rate measurements.

2. Basic Dynamical Model

Here the description and modeling of the anaerobic digestion made by Hill and Barth (1977) is followed. Anaerobic digestion comprises basically two steps. In the first step, organic compounds are fermented into volatile fatty acids and CO₂ by a group of acidogenic bacteria. In a second step, volatile fatty acids are converted into CH₄ and CO₂ by a group of methanogenic bacteria. The simplest dynamical model describing the behavior of substrates and bacteria in the digester is the following (Dochain and Bastin, 1986):

$$\dot{X}_1 = \mu_1 X_1 - DX_1 \quad (1.a)$$

* To whom correspondence should be addressed. Phone: +52-5-7244649 Fax: +52-5-7244900. E-mail: cdp@xanum.uam.mx

[†] Departamento de Biotecnología.

[‡] Departamento de Ingeniería de Procesos.

$$\dot{S}_1 = -k_1\mu_1X_1 + D(S_{in} - S_1) \quad (1.b)$$

$$\dot{X}_2 = \mu_2X_2 - DX_2 \quad (1.c)$$

$$\dot{S}_2 = -k_2\mu_2 + k_3\mu_1X_1 - DS_2 \quad (1.d)$$

where S_1 denotes dS_1/dt , and so on. The bacteria-specific growth rates μ_1 and μ_2 are complex functions of many physical and biological factors like biomass and substrate concentrations, temperature, pH, hydrodynamic regimen, etc. The simplest and most common choice for such functionalities is the so-called Monod law (Dochain and Bastin, 1985) $\mu_1 = \mu_{max}S_1/(K_M + S_1)$, where μ_{max} is the maximum specific growth rate, and K_M is the substrate affinity constant. Although the model (1.a)–(1.d) represents in a simple way the behavior of the digestion process, it retains the most important dynamical features of the process, making it suitable for control study purposes (Dochain and Bastin, 1985, 1986; Polihnorakis *et al.*, 1993).

When anaerobic digestion is used for wastewater treatment purposes, the control objective consists of regulating the output pollution at a prescribed effluent concentration despite the fluctuations of the input pollution and environment conditions, by acting on the dilution rate D (Dochain and Bastin, 1986; Renard *et al.*, 1988; Polihnorakis *et al.*, 1993). It has been pointed out by Dochain and Bastin (1986) that two major problems arise when dealing with the design of a control strategy: choosing appropriate analytical expressions for μ_1 and μ_2 and estimating the parameters of the chosen expressions (μ_{max} and K_M , in the case of the Monod law).

2.1. Adaptive Control with Biogas Flow Rate Measurements. Dochain and Bastin (1985, 1986) proposed the following adaptive control strategy to avoid the difficulties of choosing analytical expressions for the specific growth rates μ_1 and μ_2 . The pollution level can be defined as the total substrate concentration $S = S_1 + S_2$. It is assumed that the biogas production rates Q_{CH_4} and Q_{CO_2} can be expressed as follows (Renard *et al.*, 1988):

$$Q_{CH_4} = k_4\mu_2X_2 \quad (1.e)$$

$$Q_{CO_2} = k_5\mu_1X_1 + k_6\mu_2X_2 \quad (1.f)$$

By combining the model equations (1.a)–(1.f), one equation describing the dynamical behavior of S is obtained:

$$\dot{S} = -\alpha_1Q_{CH_4} + \alpha_2Q_{CO_2} + D(S_{in} - S) \quad (2.a)$$

where the parameters α_1 and α_2 are the nonlinear functionalities of the yield coefficients:

$$\alpha_1 = \frac{1}{k_1} \left(k_2 + \frac{(k_3 - k_1)k_6}{k_5} \right), \quad \alpha_2 = \frac{k_3 - k_1}{k_5} \quad (2.b)$$

Notice that the right-hand side of (2) depends only on the *unknown coefficients* α_1 and α_2 and on biogas flow rates and substrate concentrations. Total substrate concentrations S can be made available for measurements via standard COD methods (Renard *et al.*, 1988; Polihnorakis *et al.*, 1993; Weiland and Rozzi, 1991). In some cases, biogas flow rates Q_{CO_2} and Q_{CH_4} can be available by measurements with standard "orsat" gas analyzers (verified by gas chromatography) (Renard *et al.*, 1988; Polihnorakis *et al.*, 1993). A Euler approxi-

mation of the time derivative in (2) gives the sampling version for the dynamical behavior of S :

$$S_{t-T} = S_t - \alpha_1TQ_{CH_4,T} + \alpha_2TQ_{CO_2,T} + TD_t(S_{in,t} - S_t)$$

where T is the sampling period. Let us now describe the control algorithm. In most cases (Dochain and Bastin, 1985; Renard *et al.*, 1988), a realistic assumption is that $k_1 = k_3$, so that $\alpha_2 = 0$. This assumption implies that most organic matter is converted into volatile fatty acids by acidogenic bacteria. In this way, the following expression is obtained:

$$S_{t+T} = S_t - \alpha_1TQ_{CH_4,T}TD_t(S_{in,t} - S_t) \quad (3)$$

Let S^* be the desired substrate concentration. If we wish that the regulation error $E_t = S^* - S$ goes exponentially to zero, *i.e.*, $E_{t+T} = cE_t$, $0 < c \leq 1$, and assume that biogas flow rates are available for measurements, the command input D_t should be given as follows:

$$D_t = \frac{(1-c)(S^* - S_t) + \alpha_1TQ_{CH_4,t}}{T(S_{in,t} - S_t)}$$

Recall that the parameter α_1 is unknown, so it should be replaced in the above equation by on-line estimates:

$$D_t = \frac{(1-c)(S^* - S_t) + \hat{\alpha}_{1,t}TQ_{CH_4,t}}{T(S_{in,t} - S_t)} \quad (4)$$

The parameter α_1 is on-line estimated from eq 3 via a recursive least-squares algorithm with a forgetting factor γ :

$$\hat{\alpha}_{1,t} = \hat{\alpha}_{1,t-T} - TP_tQ_{CH_4,t}e_t \quad (5.a)$$

$$e_t = S_t - S_{t-T} + \hat{\alpha}_{1,t-T}TQ_{CH_4,t}(S_t - S_{in,t}) \quad (5.b)$$

$$P_t = \frac{P_{t-T}}{\gamma} \left(1 - \frac{Q_{CH_4,t}^2 P_t}{\gamma + Q_{CH_4,t}^2 P_t} \right) \quad (5.c)$$

where $0 < \gamma < 1$. In the next sections, we will recall eqs 4 and 5 as Dochain and Bastin's control strategy (henceforth, just DBCS). The implementation of BDCE requires measurements of methane flow rate and inflow and outflow substrate concentrations. Renard *et al.* (1988) made a successful implementation of the above algorithm in a biomethanation pilot-scale reactor, obtaining good control performance against step changes in the feed load. Polihnorakis *et al.* (1993) carried out an implementation in a large-scale (1600 m³) digester of a municipal wastewater treatment plant. The results obtained with such real-life experiments encourage the application of adaptive controllers to regulate the digester operation.

3. Theoretical Background

Departing from DBCS, a new adaptive controller without biogas flow rate measurements is developed. As mentioned earlier, DBCS given by eqs 4 and 5 has the drawback that biogas flow rate measurements are required. Such measurements increase costs and, in some practical situations, are not accurate. To avoid

these difficulties, a new adaptive control strategy requiring only substrate concentration measurements is proposed.

Equation 2 can be rewritten as follows:

$$\dot{S} = D(S_{in} - S) - R(\mu_1, \mu_2, X_1, X_2) \quad (6)$$

where $R(\mu_1, \mu_2, X_1, X_2) = \alpha_1 k_{\mu 2} X_2 + \alpha_2 (k_{\mu 1} X_1 + k_{\mu 2} X_2)$ is the consumption rate of substrate. Let us define $Z(t) = R(\mu_1(t), \mu_2(t), X_1(t), X_2(t))$, so that eq 6 can be written as:

$$\dot{S} = D(S_{in} - S) - Z(t) \quad (7)$$

If we wish that the regulation error $E(t) = S(t) - S^*$ converges asymptotically and exponentially to zero in the form $dE/dt = -\lambda E$, $\lambda > 0$, i.e., $E(t) = E(0) \exp(-\lambda t)$, the command input should be calculated in the form:

$$D(t) = \frac{Z(t) - \lambda(S(t) - S^*)}{(S_{in}(t) - S(t))} \quad (8)$$

Notice that to implement eq 8 the instantaneous value of the substrate consumption rate $Z(t)$ is required rather than the global functionality of $R(\mu_1, \mu_2, X_1, X_2)$. Since it was assumed that the functionality of $R(\mu_1, \mu_2, X_1, X_2)$ is unknown, $Z(t)$ should be replaced in eq 8 by on-line estimates. In principle, $Z(t)$ can be obtained from the mass balance (7) in the form $Z(t) = \dot{S} - D(t)(S_{in}(t) - S(t))$. Such an estimation idea is not physically realizable because, in order to calculate $D(t)$, the value of $Z(t)$ is needed, and *vice versa*. However, if a Euler approximation of \dot{S} is used, the following equation provides an estimate of Z at time t :

$$\hat{Z}_t = (S_t - S_{t-T})/T - D_{t-T}(S_{in,t} - S_t) \quad (9)$$

so that the command input used to control the digester in the time interval $(t, t + T)$ is

$$D_t = \frac{\hat{Z}_t - \lambda(S_t - S^*)}{(S_{in,t} - S_t)} \quad (10)$$

In this way, an adaptive control strategy which does not require biogas flow rate measurements has been obtained. Notice that eq 9 can also be viewed as a disturbance estimator. Thus, we will recall the control strategies (9) and (10) as adaptive control strategies with disturbance estimation (henceforth, just ACDE). Space limitations permit only a brief outline of the stabilization properties of ACDE. The interested reader is referred to the paper by Alvarez-Ramirez *et al.* (1995). Specifically, we proved that to a relative degree one system with bounded uncertainties (which is the case in anaerobic digesters) is stable when driven by the adaptive controllers (9) and (10). More relevant to the topic of this work, it was shown that the regulation error is on the order of the sampling time T . After the submission of this work, we became aware of a paper by Tesfaye and Tomizuka (1996). In that paper, an approach analogous to the one reported in our previous work (1995) is reported. Tesfaye and Tomizuka's control strategy applies to linear systems, and both theoretical and experimental results on servomechanisms are presented. It must be pointed out that experimental and theoretical results in that paper are similar in nature to our results (Alvarez-Ramirez *et al.*, 1995; and this work).

DBCS and ACDE can be related in the following form. Equation 10 can be written as

$$D_t = \frac{T\hat{Z}_t + T\lambda(S_t - S^*)}{T(S_{in,t} - S_t)} \quad (11)$$

If c and λ are chosen in such a way that $T\lambda = 1 - c$, then according to eq 4 $T\hat{Z}_t = \hat{\alpha}_1 Q_{CH_4,t}$. That is, if the coefficient α_1 is unknown, ACDE takes the term $\alpha_1 Q_{CH_4}$ as an unknown time-varying parameter, overcoming in this way the measurements of biogas flow rate. As in the case of the parameter α_1 , the instantaneous consumption rate $Z(t)$ can be estimated by means of a recursive least-squares algorithm:

$$\hat{Z}_t = \hat{Z}_{t-1} - TP_t e_t \quad (12.a)$$

$$e_t = S_t - S_{t-1} - T\hat{Z}_{t-1} + TD_{t-T}(S_t - S_{in,t}) \quad (12.b)$$

$$P_t = \frac{P_{t-T}}{\gamma} \left(1 - \frac{P_t}{\gamma + P_t} \right) \quad (12.c)$$

It seems that eq 12 has certain filtering properties against the noise caused by the standard error of the measurements (Goodwin and Sin, 1984). From the above observation, we conclude that both control schemes DBCS and ACDE should yield comparable control performance. That is, the above-described control schemes have analogous stabilization properties.

4. Materials and Methods

4.1. Design and Operation of a Pilot-Scale Digester. The anaerobic process was conducted in an up-flow ascendent sludge blanket (UASB) reactor of 2.65 L working volume, and it was constructed from standard glass parts. The reactor was loaded with 1.15 L of anaerobic sludges from a middle-scale anaerobic digester used for treating the university wastewaters. The loading substrate consisted of a lactose solution supplemented with the RAMM medium (Shelton and Tiedje, 1984), and its composition was quantitatively characterized as chemical oxygen demand (COD). The reactor was maintained at temperatures of 35 ± 3 °C by an external heating coil. The reactor was eventually added with bicarbonates to avoid acidification of the sludge medium, although no control of pH was made. Measurements of COD of both the influent and effluent substrate concentrations were carried out manually every 12 h, namely, a typical sampling period in municipal wastewater treatment plants.

4.2. Methods. COD was determined by triplicate via the sulfuric acid-dichromate method, as described by Renard *et al.* (1988). The total biogas flow rate was made by the displacement of a liquid column, and the fraction of methane in such biogas was determined by gas chromatography.

4.3. Implementation of the Controllers. ACDE given by eqs 9 and 10 has been used off-line to control the digester. That is, the measurements are fed manually into a computer and the control action proposed by the algorithms is also applied manually. To avoid unrealistic situations, the dilution rate was restricted to be positive and upper bounded $0 \leq D_t \leq D_{max}$, with $D_{max} = 2.0 \text{ day}^{-1}$. Measurements of Q_{CH_4} were used to calculate the DBAC command input according to eqs 5 and 6. The value of D_t obtained in this way was used only to compare it with the value obtained by means of eqs 9 and 10.

5. Results and Discussion

5.1. Calibration and the Controllers. The following procedure was used to choose the control parameter

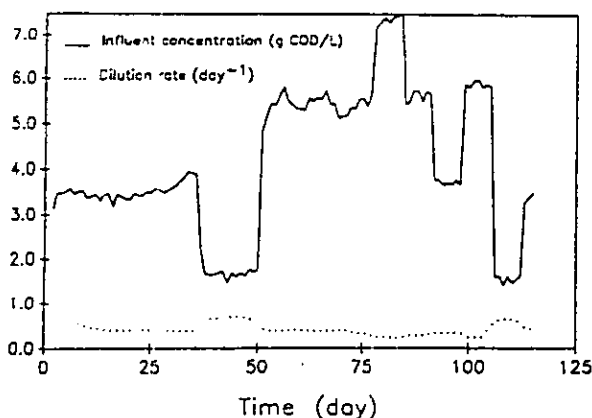


Figure 1. Influent concentration S_{in} and dilution rate D_t calculated from ACDE (eqs 9 and 10). Notice that D_t varies as the inverse of S_{in} .

λ in eq 10. Under exact knowledge of the substrate consumption rate $Z(t)$, the dynamics of the regulation error are $E(t) = E(0) \exp(-\lambda t)$, so λ^{-1} can be interpreted as the mean convergence time of $S(t)$ to the setpoint S^* . But this interpretation is also a definition of the nominal dilution rate \bar{D} . Hence, $\bar{D}^{-1} = \lambda = 1.5 \text{ day}^{-1}$. On the other hand, the controller parameter c in eq 5 was chosen according to the relation $1 - c = T\lambda$, so that $c = 0.25$ (dimensionless). The value of the forgetting factor γ in the recursive least-squares estimators was equal to 0.75. Simulations of a numerical example (see, for instance, Dochain and Bastin, 1996) showed that 0.75 presented a good compromise between measurement noise and fluctuations of α_1 and α_2 .

5.2. Operation of the Digester with the New Controller. The anaerobic reactor was operated during 115 days. The prescribed effluent concentration (setpoint), S^* , was chosen as 0.1 g of COD/L, which is about 95% of substrate degradation with respect to influent concentrations. Every 12 h, a sample of mixed liquid is taken from the influent and effluent and analyzed for their COD content. The results are used by ACDE to calculate a new value of the dilution rate, D_t , which is shown in Figure 1 (see also Figure 4 for a finer plot of D_t). The influent concentration was changed during the control experiment, as is also shown in Figure 1. Moreover, tight control of pH and temperature was not made, so low-amplitude fluctuations of temperature ($\pm 3^\circ\text{C}$) and pH were allowed to occur during the experiment. As expressed by eq 9, fluctuations of the calculated command input, D_t , are caused by variations of S_{in} , pH, temperature, etc. In particular, D_t varies as the inverse of S_{in} (see Figure 1). When S_{in} is increased, D_t is reduced in a way that depends on the variation of S_{in} . Conversely, when S_{in} is decreased, D_t is increased so to allow the treatment of larger wastewater flows. In addition, operation conditions such as temperature and pH have important effects in the activity of the anaerobic sludge. Such effects are detected by the estimator (10) as an increase or decrease in the substrate consumption rate Z_t , so the controller (9) adjusts the command input D_t to these operation conditions. In this way, ACDE attenuates the effects of the disturbance acting on the digester, so that only very small and temporary fluctuations in the concentration of the effluent are observed after changing the substrate concentration (days 50 and 75). Such a good control performance was obtained despite the so large sampling period (12 h). This performance would be improved with more frequently available measurements.

Figure 2 shows the estimated values of the substrate consumption rate \hat{Z}_t . Notice that \hat{Z}_t varies along the

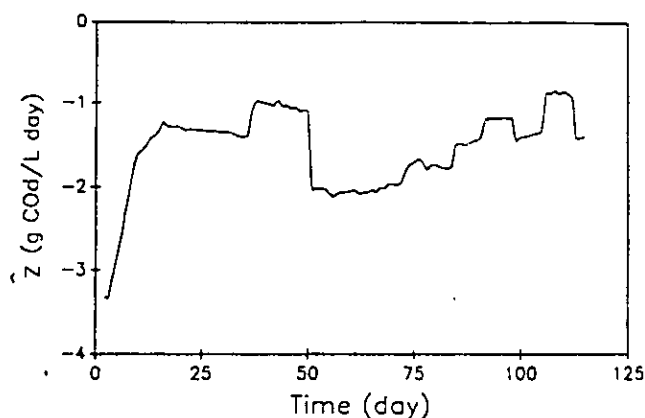


Figure 2. Estimated value of the substrate consumption rate \hat{Z}_t using ACDE.

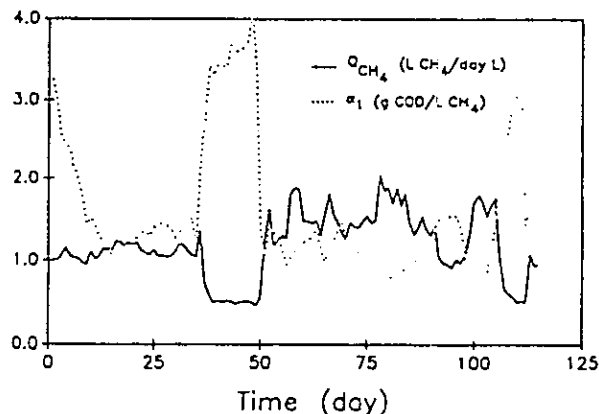


Figure 3. Methane production rate in the controlled pilot-scale digester. The estimated value of α_1 is also shown. Although α_1 is not a constant parameter, it fluctuates around a value of approximately 1.75 g of COD/L of CH_4 , namely, a typical value in anaerobic digesters.

experimental period. Two factors may cause such behavior: (1) the increases in the influent concentration S_{in} , which lead to an increase in the substrate consumption rate, and (2) the progressive adaptation of the anaerobic sludge to substrate and environmental conditions. In this way, the estimation scheme (10) (or (12)) can be used to monitor the operation conditions of the anaerobic sludge (Weiland and Rozzi, 1991). More work along this line is in progress and will be presented elsewhere.

5.3. Comparison of the Command Input with That Obtained with DBCS. Let us now calculate the command input D_t with DBAC. Figure 3 presents the production of methane during the experimental period. With this measurement and the substrate measurements, we used the least-squares algorithm (5) with $\gamma = 0.75$ to estimate the coefficient α_1 . Figure 3 also presents the dynamics of the estimation α_1 . Note that, although α_1 is not constant, it fluctuates around a value of 1.75 g of COD/L of CH_4 . This value agrees very well with typical values reported for anaerobic digesters (Dochain and Bastin, 1986; Polihnorakis *et al.*, 1993). The fluctuations of α_1 can be caused by the fact that α_1 is not necessarily a constant parameter since the assumed relation of α_1 with the kinetic parameters (k_1, \dots, k_6) (eq 2.b derived from Monod's model) is actually a rather complex function of substrate concentration, temperature, pH, and mixing conditions into the sludge bed (Dochain and Bastin, 1986). The effects of all these operation conditions are reflected in the variations of α_1 . The estimated value of α_1 was used in eq 4 to calculate the command input D_t . Figure 4 shows the

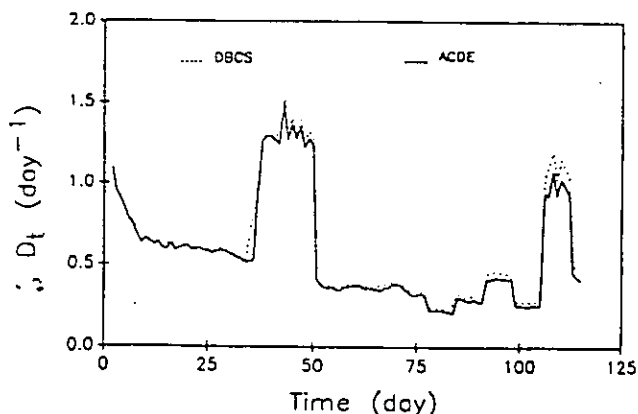


Figure 4. Dilution rate D_t values calculated with ACDE and DBCS. Observe that the agreement between the command inputs is very good, thus demonstrating the equivalence between DBCS and ACDE.

dilution rate D_t values for the cases of control with and without biogas flow rate measurements. Observe that the agreement between the command inputs is very good, thus demonstrating the equivalence between DBCS and ACDE. However, as mentioned earlier, if biogas production is not important, ACDE is cheaper than the feedback controller from DBCS. In fact, the use of ACDE implies a lower operational cost and needs cheaper equipment than that of DBCS.

6. Conclusions

An adaptive control strategy to control anaerobic digestion was presented. As standard adaptive control strategies, it is based on a simple mathematical model of the digestion and does not require any analytical expression for the specific growth rates μ_1 and μ_2 . The primary advantage of this new adaptive controller is that measurements of biogas flow rate are not required. The consequence is an easy and cheaper implementation of the controller. Nevertheless, results are comparable with results obtained by implementing standard adaptive controllers with biogas flow rate measurements. Another feature of the proposed adaptive controller is that it can be tuned analogously as standard adaptive controllers. For instance, $T\lambda = 1 - c$ relates the gain c of BDAC and the gain of ACDE.

Future research should be addressed to problems concerning practical applications of adaptive control algorithms, such as the development and validation of sensors for on-line measurements of volatile fatty acid and volatile solid concentrations in the influent and effluent of the digester (Powell and Archer, 1988). Since actual anaerobic digesters do not satisfy the well-mixed assumption, another problem to be addressed is the design of optimal sampling strategies to monitor the substrate concentrations at different points and depths. This could be useful to improve the control performance in large-scale anaerobic digesters.

Nomenclature

c = tuning parameter in controllers (4) and (5)

D = dilution rate

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ = yield coefficients

Q_{CH_4} = methane gas flow rate

Q_{CO_2} = carbon dioxide flow rate

S = total substrate concentration

S^* = setpoint

S_o = organic matter concentration

S_v = volatile acid concentration

T = sampling period

X_1 = acidogenic bacteria concentration

X_2 = methanogenic bacteria concentration

Z = substrate consumption rate

Greek Letters

α_1, α_2 = unknown parameters in model (3)

λ = tuning parameter in controllers (9) and (10)

μ_1 = acidogenic bacteria-specific growth rate

μ_2 = methanogenic bacteria-specific growth rate

Literature Cited

- Alatiqui, I. M.; Dadkhah, A. A.; Jabr, N. M. Dynamics and multivariable control for anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 1990, 43, B81.
- Alvarez-Ramirez, J.; Suarez, R.; Femat, R. Robust regulation in chemical reactors with poor knowledge of the chemical kinetics. Proceedings of the 4th IEEE Conference on Control Applications; Albany, NY, Sept 1995; p 848.
- Denac, M.; Griffin, P. L.; Greenfield, P. F. Selection of controlled variables for high rate anaerobic reactor. *Environ. Technol. Lett.* 1988, 9, 1029.
- Denac, M.; Lee, P. L.; Newell, R. B.; Greenfield, P. F. Automatic control of effluent quality from a high rate anaerobic treatment system. *Water Res.* 1990, 24, 583.
- Dochain, D.; Bastin, G. Stable adaptive controllers for waste treatment by anaerobic digestion. *Environ. Technol. Lett.* 1985, 6, 584.
- Dochain, D.; Bastin, G. *Modelling and Control of Biotechnological Processes*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1986.
- Goodwin, G. C.; Sin, K. S. *Adaptive Filtering Prediction and Control*; Prentice-Hall: Englewood, Cliffs, NJ, 1984.
- Hill, D. T.; Barth, C. L. A dynamic model for simulations of animal waste digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 1977, 7, 2119.
- Lee, P.; Sullivan, G. Generic Model Control. *Comput. Chem. Eng.* 1988, 12, 573.
- Morningred, J. D.; Mellichamp, D. A.; Seborg, D. E. Experimental evaluation of a multivariable adaptive nonlinear predictive controller. *J. Process Control* 1993, 3, 78.
- Obayashi, A. W.; Grogan, J. M. *Management of Industrial Pollution by Anaerobic Process*; Lewis: Chelsea, MI, 1985.
- Polihorakis, M.; Petrov, L.; Deligrannis, A. Parameter adaptive control techniques for anaerobic digesters—Real-life experiments. *Comput. Chem. Eng.* 1983, 17, 1167.
- Powell, G. E.; Archer, D. B. On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters. *Biotechnol. Bioeng.* 1988, 33, 570.
- Renard, P.; Dochain, D.; Bastin, G.; Noveau, H. P.; Nyns, E.-J. Adaptive control of anaerobic digestion processes—A pilot-scale application. *Biotechnol. Bioeng.* 1988, 31, 287.
- Shelton, D. R.; Tiedje, J. M. General method for determining anaerobic biodegradation potential. *Appl. Environ. Microbiol.* 1982, 47, 850.
- Temeng, K. O.; Schnelle, P. D.; McAvoy, T. J. Model predictive control of an industrial packed bed reactor using neural networks. *J. Process Control* 1995, 5, 19.
- Tesfaye, A.; Tomizuka, M. Robust digital tracking with perturbation estimation via the Euler operator. *Int. J. Control* 1996, 63, 239.
- Weiland, P.; Rozzi, A. The start-up, operation and monitoring of high rate anaerobic treatment systems: discussor's report. *Water Sci. Technol.* 1991, 24, 257.

Received for review April 29, 1996

Revised manuscript received July 1, 1996

Accepted July 1, 1996*

IE960238P