

## CAPÍTULO XVIII

# MODELADO DEL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAERÓBICA EN REACTORES SIMPLES

Por

**Miguel Mussati, Pio Aguirre y Nicolás Scenna**

### XVIII.1 INTRODUCCIÓN

El proceso de digestión anaeróbica es un proceso biológico natural en el que una comunidad entrelazada de bacterias cooperan para formar una fermentación estable, autorregulada, que convierte materia orgánica residual en una mezcla de metano y dióxido de carbono.

El residuo a tratar, que provee el carbono y la energía necesarios para los procesos biológicos, puede provenir de las más diversas fuentes (domiciliarios, de la industria alimenticia y papelera, residuos de la actividad ganadera, etc.) con las consiguientes diferencias en composición. La naturaleza del residuo dictará qué etapas serán las controlantes del proceso total y determinará los puntos de regulación más importantes. Determinados residuos (por ejemplo, estiércol) poseen un elevado contenido de nitrógeno orgánico, por lo que son de importancia los efectos inhibitorios del amoníaco libre sobre el crecimiento de las bacterias metanogénicas.

Algunos residuos se presentan bajo la forma de sólidos suspendidos, mientras que otros lo hacen al estado de solución. A pesar de las variadas formas en que se puede presentar el residuo crudo es posible abordar esta problemática, bajo ciertas hipótesis, en forma general: un sustrato con una composición representativa parametrizada según su naturaleza u origen, que se degrada según todas las etapas del proceso de digestión anaeróbica (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis, metanogénesis). Por lo tanto, un modelo de reactor que involucre el proceso de degradación anaeróbica debe considerar: el aspecto biológico (estado fisiológico), los fenómenos de transferencia entre las fases presentes en el sistema (gas, líquido y, si hay microorganismos soportados, sólido), el equilibrio iónico de las especies y, por último, la geometría del sistema.

#### **Microorganismos que participan en la degradación anaeróbica de la glucosa**

La degradación anaeróbica del material orgánico se lleva a cabo por una población mixta de microorganismos. En el proceso de degradación de la glucosa están involucrados cuatro grupos de bacterias, a saber: bacterias formadoras de ácidos o *acidogénicas*, de crecimiento muy rápido (tiempo de duplicación mínimo de 30 minutos) que utilizan la glucosa para producir una mezcla de ácido acético, propiónico

---

**Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

y butírico. La reacción preferida por estas bacterias es la que conduce a ácido acético. Las otras reacciones son las respuestas de las bacterias a la acumulación de hidrógeno durante las perturbaciones de carga al sistema.

Las bacterias *acetogénicas* convierten ácido propiónico y butírico en ácido acético. Tienen crecimiento relativamente lento (tiempo de duplicación mínimo de 1.5 a 4 días -Lawrence y McCarty, 1969-). Las reacciones que producen son muy dificultosas energéticamente y se interrumpen fácilmente por acumulación de gas hidrógeno disuelto en el medio (McInerney, 1971; Heyes y Hall, 1981).

Dentro de las bacterias metanogénicas, las denominadas *acetoclásticas* convierten ácido acético en dióxido de carbono y metano. Se desarrollan muy lentamente (tiempo de duplicación mínimo de 2-3 días) e influyen apreciablemente en el pH del sistema por eliminación de ácido acético y formación de dióxido de carbono. Son responsables de la mayoría del metano producido.

Las bacterias *metanogénicas que utilizan hidrógeno* son el "basurero" del hidrógeno. Se desarrollan rápidamente (tiempo de duplicación mínimo de 6 horas). Controlan el potencial redox del proceso. Las trazas de hidrógeno que quedan en el medio regulan la velocidad total de producción de ácidos por las bacterias acidogénicas, y la composición de la mezcla formada. El hidrógeno también controla la velocidad a la cual los ácidos propiónico y butírico son convertidos a ácido acético; en definitiva, regulan la formación de ácidos volátiles.

En la Fig. 1 se pueden apreciar las relaciones entre las diversas reacciones y, por lo tanto, entre las distintas especies biológicas que intervienen en el proceso de degradación anaeróbica de un sustrato "simple", en este caso glucosa (Mosey, 1983). Sin entrar en demasiados detalles biológicos, A, B...F constituyen sitios de regulación en los que intervienen las formas reducida y oxidada de la molécula transportadora nicotinamida-adeninucleótido (NAD). La relación entre ambas formas determinará la velocidad de toma del "intermediario" en cada sitio de regulación. El hidrógeno juega un papel importante en tal regulación.

Cabe acotar que el esquema no deja de ser un modelo que pretende representar aproximadamente los mecanismos reales de la degradación anaeróbica.

### **Relaciones estequiométricas**

Si se pretende representar la evolución más "completa" de la degradación anaeróbica, resulta necesario incluir la formación de biomasa y las reacciones que involucran al nitrógeno. La estequiometría básica ha sido estudiada por varios autores, entre los cuales pueden citarse a Wolfe (1979) y Smith (1980), quienes se basaron en la fórmula empírica para la biomasa (microorganismos)  $C_5H_7O_2N$ , determinada por Loehr (1974).

Por otra parte, Hill y Barth (1974) realizaron análisis en residuos de cerdos para determinar su composición química empírica, obteniendo la fórmula  $C_6H_{13}NO_5$ . Análisis similares efectuados en suero de lechería, carne y residuos de aves permitieron concluir que solamente cambian las relaciones nitrógeno/oxígeno, ya que

las relaciones carbono/hidrógeno son similares. Esto sugiere la posibilidad de representar la composición de cualquier material orgánico a degradar mediante una fórmula general paramétrica. Estos parámetros pueden obtenerse fácilmente de análisis de laboratorio.

### Cinética de las transformaciones microbianas

#### Crecimiento

Obviamente, para modelar un proceso donde intervienen reacciones químicas resulta necesario utilizar la teoría de reactores y cinética química. Sin demasiados detalles, se presentan a continuación las ecuaciones cinéticas aplicables al esquema de reacciones de la Fig. 1.

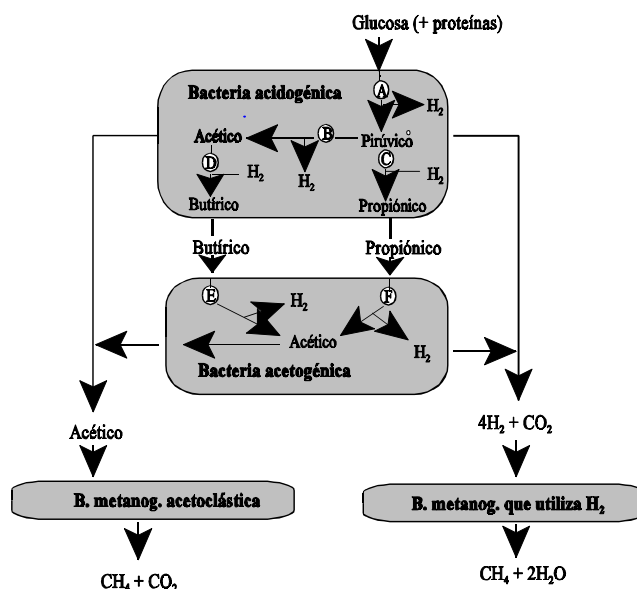


Figura XVIII.1 Representación del proceso de degradación anaeróbica a partir de glucosa

#### Crecimiento exponencial

La ecuación cinética propuesta para describir el crecimiento de microorganismos es:

$$r_X = \mu X \quad (1)$$

donde  $r_x$  es la velocidad de crecimiento expresada en gramos por litro por día,  $\mu$  es la velocidad específica de crecimiento en día<sup>-1</sup>, y  $X$  es la concentración de biomasa, en gramos por litro.

Si bien  $\mu$  está influenciada por muchas variables ambientales (temperatura, pH, fuerza iónica, concentración de sustancias inhibitorias), la más importante es la concentración del nutriente limitante: el sustrato. Así:

$$\mu = f(S, T, pH, S_{N_1}, S_{N_2}, \dots, S_{N_n}) \quad (2)$$

siendo  $S_{ni}$  la concentración de un componente limitante del crecimiento genérico, expresada en moles por litro.

#### ***La ecuación de saturación de velocidad de Monod***

La expresión más usada para describir la velocidad específica de crecimiento  $\mu$  como función de la concentración del nutriente limitante (sustrato) es la atribuida a Monod (1942, 1949), que describe una hipérbola rectangular:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3)$$

donde  $K_s$  es la constante de saturación de velocidad y  $S$  es la concentración de sustrato; ambas en moles por litro de medio.

La expresión puede ser considerada como la “combinación” de dos expresiones que describen el comportamiento a muy bajas y muy altas concentraciones:

$$\mu = \mu_{\max} \quad \text{para } S \gg K_s \quad (4)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{K_s} S \quad \text{para } S \ll K_s \quad (5)$$

La misma ecuación se utiliza para describir la cinética enzimática (Michaelis y Menten, 1913) y el fenómeno de adsorción (Langmuir, 1918). Todos estos procesos se caracterizan por tener centros activos que se saturan a altas concentraciones.

Sin embargo, tal ecuación no tiene en cuenta los efectos inhibitorios que tienen lugar en las fermentaciones anaeróbicas. Se propusieron distintas formas para la función de inhibición. Hill y Barth (1977) introdujeron el modelo de inhibición

propuesto por Haldane:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{I}{K_i}} \quad (6)$$

donde  $K_i$  es la constante de inhibición e  $I$  es la concentración del inhibidor; ambas en moles por litro.

Otra expresión para la inhibición encontrada en la literatura (que se adopta en este capítulo) es la inhibición tipo no-competitiva (Ierusalimsky, 1967):

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \frac{K_i}{K_i + I} \quad (7)$$

Se observa en (6) y (7) que a medida que aumenta  $I$  la velocidad de crecimiento específica disminuye.

En muchos sistemas microbianos, el sustrato puede no estar disuelto (*sustrato particulado*). Ejemplos de tales sistemas son aguas naturales, aguas residuales municipales y fermentaciones industriales que utilizan almidón, celulosa, hidrocarburos, etc. Las ecuaciones presentadas sólo han sido probadas rigurosamente con sustratos disueltos. Indudablemente, la interacción temporal y espacial entre el sustrato particulado y los microorganismos jugará un papel fundamental en la determinación de la velocidad y extensión de la degradación y, por tanto, en el crecimiento de organismos sobre el sustrato. Una expresión de saturación de crecimiento puede resultar adecuada aún con sustratos particulados, pero el nivel de saturación puede reflejar una limitación de área superficial, contraria a una limitación de nutrientes.

En ciertos casos resultará necesario incorporar una cinética de hidrólisis del material particulado, como etapa previa a la degradación del material soluble.

## Mantenimiento y metabolismo endógeno

### *Mantenimiento*

Los microorganismos requieren energía para mantener las estructuras existentes y para los procesos tales como movilidad (el “costo de vida”).

El mantenimiento representa, cuantitativamente, la masa de sustrato oxidada por unidad de masa celular y por unidad de tiempo, que suministra la energía necesaria. El mantenimiento disminuye el rendimiento total (u observado) de células a partir del sustrato. Su expresión es:

$$r_m = k_m X \quad (8)$$

siendo  $k_m$  el coeficiente de mantenimiento expresado en moles de sustrato por gramo de biomasa por día, y  $X$  es la concentración de biomasa en gramos por litro.

### **Metabolismo endógeno**

Un rendimiento celular observado menor al rendimiento teórico se debe al metabolismo endógeno; esto es, la degradación de componentes celulares.

El metabolismo endógeno juega un papel importante en la supervivencia de los microorganismos; por ejemplo, en un biofilm con sustrato agotado. El término de metabolismo endógeno se incluye en el balance de materia de la biomasa, y esencialmente refleja el decaimiento de la biomasa. Su expresión es:

$$r_E = k_E X \quad (9)$$

donde  $k_E$  es el coeficiente de metabolismo endógeno expresado en día<sup>-1</sup>.

### **Muerte de microorganismos**

La cinética de muerte debido al agotamiento del sustrato se considera de primer orden con respecto a la concentración celular:

$$r_D = k_D X \quad (10)$$

$k_D$  es el coeficiente de muerte específico; al igual que las velocidades de crecimiento específicas, se expresan en t<sup>-1</sup> (día<sup>-1</sup>).

## **XVIII.2 MODELADO DE LOS PROCESOS FUNDAMENTALES EN REACTORES BIOLÓGICOS SIMPLES**

### **XVIII.2.1 Evolución histórica**

Debido a la complejidad del proceso de degradación anaeróbica es difícil desarrollar un modelo matemático que refleje la "realidad biológica", por lo que los modelos descritos en la literatura son sólo simplificaciones de aquélla.

El modelado y la simulación se constituyen en herramientas útiles para el diseño y para evaluar, por ejemplo, la performance en estado transiente del digestor y las estrategias de control y puesta en marcha a implementar. Además, debido a que la parte experimental es algo dificultosa y tediosa dado los largos tiempos de retención empleados en estos procesos, no se disponen de abundantes datos experimentales, por lo que los estudios de modelado y simulación son ciertamente necesarios y complementarios de aquéllos.

Una estrategia general de modelado involucra los siguientes pasos:

a.- modelar el proceso de degradación anaeróbica del sustrato complejo, los fenómenos de transporte y cinéticos-difusivos subyacentes;

---

### **Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

b.- integrar los mismos en un reactor ideal (tanque agitado ideal, flujo pistón, etc.);  
c.- considerar no-idealidades del patrón de flujo, geometría del sistema y fluidodinámica para modelar distintos tipos de reactores reales (lecho fijo, lecho fluidizado, mantos de barro, etc.).

Los primeros modelos que se desarrollaron (Andrews, 1969, 1971; Buhr y Andrews, 1977) contemplaban solamente la velocidad de degradación del ácido acético para describir la velocidad total de la digestión de materia orgánica (se asumió la degradación del ácido acético como etapa limitante).

El desarrollo de modelos matemáticos que describen el procesamiento anaeróbico de residuos animales (ejemplo que se analizará en este capítulo) comenzó en los primeros años de la década del '70 debido a la necesidad ecológica de tratar estos residuos en países de Europa Central. Entre los primeros trabajos realizados se encuentran los de Hill y Barth (1977), que incluyen modelos para la digestión de residuos de cerdos. En estos modelos se incorporan las etapas de hidrólisis y acidogénesis para computar el efecto de sobrecarga orgánica (acumulación de ácidos grasos volátiles) en la velocidad de metanización. Varios investigadores introdujeron en sus trabajos el modelo de inhibición de Haldane, cuya expresión cinética se presentó en secciones anteriores (ec. 6). Dado que tal expresión tuvo su origen en la ecuación de Monod permite estimar puntos óptimos de operación del reactor y prever condiciones operativas desfavorables.

Boekhorst *et al.* (1981) afirman que los digestores anaeróbicos que utilizan residuos animales raramente operan en un verdadero estado estacionario, son estados cuasi-estacionarios. Por tanto, es el modelo dinámico el que posee la capacidad de predecir la respuesta del estado cuasi-estacionario y permite la optimización del proceso y un mejor diseño.

Angelidaki *et al.* (1993) presentan un modelo matemático para la degradación anaeróbica de material orgánico complejo (estiércol), al igual que Hill (1982), pero con ciertas mejoras. El modelo incluye una etapa de hidrólisis enzimática y cuatro etapas biológicas, involucrando doce compuestos químicos. El amoníaco disuelto y el ácido acético constituyen los principales factores reguladores del modelo. En adelante se utilizará el esquema de degradación anaeróbica que presentaran estos autores para modelar el reactor tanque agitado continuo de mezcla perfecta con crecimiento suspendido. Posteriormente, se considerarán otros aspectos, tales como flujo no ideal, crecimiento soportado (biofilm) y distintas configuraciones de reactor real, a los efectos de presentar un panorama genérico de la problemática del modelado y simulación de este tipo de procesos.

### **XVIII.2.2 Modelado de un biodigestor anaeróbico tanque agitado ideal con microorganismos suspendidos**

#### **Hipótesis consideradas**

Las hipótesis consideradas para desarrollar el modelo dinámico del biorreactor son las siguientes:

---

#### **Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- El residuo -estiércol- consiste en una mezcla compleja de materia orgánica disuelta y no disuelta, además de compuestos inorgánicos, que en el modelo se representan como unidades de hidratos de carbono solubles (s) e insolubles (is), con fórmula básica  $(C_6H_{10}O_5)_s$  y  $(C_6H_{10}O_5 \cdot n NH_3)_{is}$ , respectivamente. La fracción insoluble incluye nitrógeno orgánico ligado, una parte del cual se libera durante la hidrólisis. La composición elemental del sustrato corresponde al análisis empírico de estiércol de cerdo crudo reportado por Hill y Barth (1974), excepto que se permite la variación de la cantidad de amoníaco. El residuo puede contener, además, iones amonio, fosfatos, otros cationes y aniones, compuestos intermedios (acetato, propionato, butirato), y dióxido de carbono disuelto. El residuo, así considerado, se aproxima a un “residuo generalizado”.

- Presión constante en la fase gaseosa.

- Volumen de reacción y temperatura constantes.

- Para el cálculo del pH se consideran todas las especies iónicas presentes en el equilibrio y se incorporan los balances de nitrógeno y de cationes y aniones. Además se tienen en cuenta los efectos de la transferencia líquido-gas del dióxido de carbono. Se considera insolubilidad del metano en el medio y no se incluye la transferencia líquido-gas del amoníaco.

- La fracción orgánica insoluble se convierte a materia orgánica soluble por las enzimas extracelulares de las bacterias acidogénicas con una cinética de primer orden. La constante de hidrólisis varía con la concentración de los ácidos grasos volátiles (acético, propiónico y butírico).

- Para la estequiometría se supone que la parte orgánica soluble está constituida por un monómero cuya fórmula es  $(C_6H_{10}O_5)_s$ ; en tanto que para la cinética de degradación se le asignan los parámetros correspondientes a la glucosa.

- Se incluye en las constantes fisicoquímicas (constantes de equilibrio y disociación, constantes de Henry, etc.) y en los parámetros biológicos (velocidad específica máxima de crecimiento) la dependencia con la temperatura.

- Se considera la interacción de cuatro especies biológicas activas para representar la población mixta del digestor. No se consideran las bacterias que utilizan hidrógeno (se explicará al tratar la estequiometría). Aquí cabe aclarar que en la Fig. 1 se esquematizó el fenómeno de degradación anaeróbico de un sustrato simple (glucosa), resaltando la importante función que cumple el gas hidrógeno tanto en la velocidad de producción como en la composición de los ácidos formados. Ese tipo de tratamiento es competencia de la fisiología bacteriana. Prácticamente, ninguno de los trabajos propuestos en la literatura utilizan en el modelado del proceso de digestión anaeróbica de sustratos complejos el esquema inhibitorio-regulatorio tal como se presentó, es decir, tratando con la presión parcial de hidrógeno en el gas del digestor y su influencia en los mecanismos internos de las bacterias acidogénicas y acetogénicas. La mayoría de los autores han abordado el modelado tomando en consideración la concentración de los distintos ácidos en el medio y su influencia en la etapa en cuestión a través de constantes de inhibición determinadas

---

### Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999



experimentalmente.

Así, el modelo de inhibición que se considera en las etapas acetogénicas propiónica y butírica es de tipo no-competitivo (Ierusalimsky, 1967) cuya expresión cinética se da en ec. (7); se considera inhibición por ácido acético. No se incluye inhibición en la etapa acidogénica.

- Análogamente, en la etapa metanogénica se considera inhibición por amoníaco libre a través del modelo de inhibición del tipo no competitivo.

- De acuerdo a lo anterior, el “esquema” de regulaciones que considera el modelo es el siguiente:

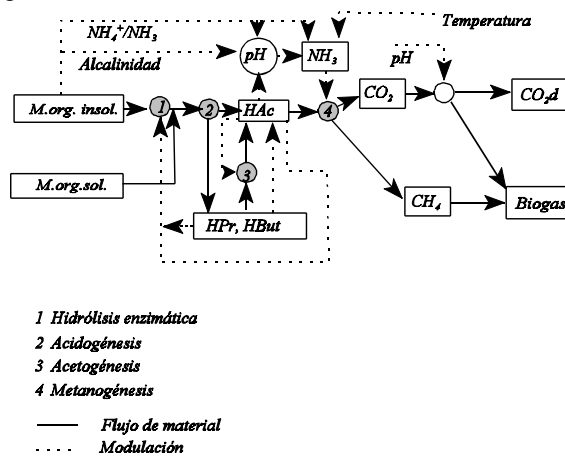


Figura XVIII.2 Esquema inhibitorio del modelo.

El pH del proceso está determinado por la composición de la alimentación (ácidos orgánicos, inorgánicos -fuertes y débiles-, álcalis), por los ácidos grasos volátiles producidos y otros productos de la fermentación como dióxido de carbono. Además de la cantidad que puede entrar con la alimentación, la hidrólisis del material insoluble libera al medio amoníaco, cuya concentración estará determinada por el pH y la temperatura. Esto tiene su importancia debido a que el amoníaco disuelto ( $NH_3$ ) controla la velocidad de la etapa metanogénica acetoclástica. Como el sustrato en esta etapa es el ácido acético, una inhibición conduce a la acumulación de este ácido. A su vez, la acumulación de ácido acético causa la inhibición por producto de las etapas acetogénicas, resultando una acumulación de ácidos propiónico y butírico. Ahora bien, un aumento de la concentración de ácidos grasos volátiles causa dos efectos: por un lado disminuye la constante de hidrólisis de la etapa hidrolítica del material insoluble por lo que “frena” la producción de más ácidos y, por otro, su acumulación disminuye

el pH, lo que conduce a una disminución de la inhibición por amoníaco libre debido al desplazamiento del equilibrio  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  hacia el  $\text{NH}_4^+$ .

Se observa que es un proceso autorregulado, a menos que tenga lugar una perturbación de magnitud tal que exceda la capacidad buffer del medio.

En la Fig. 2 se representa el esquema inhibitorio del modelo.

### **Estequiometría propuesta**

Angelidaki *et al.* (1993) presentaron una “estequiometría parametrizada” para modelar la hidrólisis enzimática del material insoluble.

Por otro lado, estos autores sostienen que la utilización de hidrógeno es comparativamente más rápida respecto a la oxidación del ácido propiónico (y ácido butírico); por esta razón se combina la etapa acetogénica propiónica (y butírica) con la metanogénesis a partir de hidrógeno. La suma de estas dos reacciones “conduce” a la producción de metano a partir de ácido propiónico (y butírico), que no es la situación que se representa en la Fig. 1, donde se incluye la etapa de utilización de hidrógeno separadamente. La suma de estas dos reacciones hace que se pierda información de la dinámica del fenómeno, pero dada la gran diferencia entre ambas velocidades dicha situación no es limitativa en la práctica.

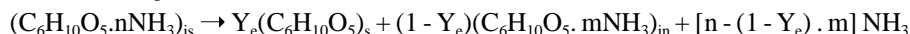
Se considera que el material insoluble proporciona una fracción soluble, una fracción inerte y amoníaco.

El contenido de nitrógeno de la fracción no degradable se representa como amoníaco por simplicidad y es atribuido, fundamentalmente, al contenido de nitrógeno orgánico ligado de tejido vegetal, proteínas, DNA, etc.

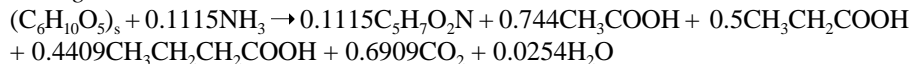
La eficiencia enzimática  $Y_e$ , los parámetros  $n$  y  $m$ , junto a la relación de fracción de residuo disuelto a no disuelto, permiten un ajuste relativamente simple del residuo, con cierto significado físico, a varios tipos de estiércol y, por añadidura, a sustratos genéricos.

Se considera para la masa celular la fórmula empírica  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . A partir del conocimiento de los productos de reacción y de la adopción de tal representación para la biomasa se tiene la siguiente estequiometría (Angelidaki *et al.*, 1993):

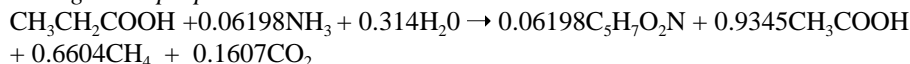
### *Hidrólisis enzimática*

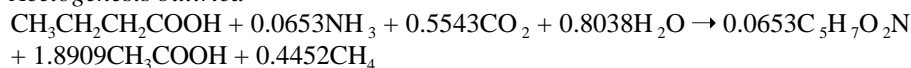


### *Acidogénesis*



### *Acetogénesis propiónica*



*Acetogénesis butírica**Metanogénesis***XVIII.2.2.1 Sistema de ecuaciones del modelo**

Como se ha visto en los capítulos anteriores, el sistema de ecuaciones del modelo deberá incluir los balances de masa y energía correspondientes. Ahora bien, como en el presente caso se desprecian los efectos térmicos y se asume control perfecto de temperatura (sistema isotérmico), no se considera el balance de energía. Así, las ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo son los balances de masa para cada componente (sustratos primarios e intermedios y otros sistemas como carbonato total, fosfato total, etc.). Junto a estas ecuaciones deben incluirse las expresiones cinéticas, las relaciones físico-químicas, las ecuaciones que describen el comportamiento del reactor, etc.

Según se vió en capítulos anteriores, el balance de materia referido a cualquier reactante (o producto) para un elemento de volumen de reacción es:

$$\begin{aligned} &[\text{velocidad de acumulación del reactante en el elemento de volumen}] = \\ &[\text{velocidad de entrada del reactante al elemento de volumen}] - \\ &[\text{velocidad de salida del reactante del elemento de volumen}] + \\ &[\text{velocidad neta de consumo del reactante en el elemento de volumen}] \end{aligned}$$

Ahora bien, cuando se trata de un reactor tanque agitado continuo de mezcla perfecta la composición del medio reaccionante es la misma en todos los puntos a cada instante, y la composición de la corriente de salida es la misma a la del interior del reactor. Así, el balance escrito para el elemento de volumen es aplicable al reactor "completo".

El balance para el material orgánico insoluble que sufrirá la hidrólisis enzimática por las bacterias acidogénicas tiene la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dt}(VC_{INS}) = Q_o C_{INS}^o - Q_s C_{INS} - V k_{HID} C_{INS} \quad (11)$$

siendo V el volumen de reacción en litros (l),  $C_{INS}$  la concentración molar del material insoluble, Q el caudal volumétrico diario (l/d) y  $k_{HID}$  la constante de hidrólisis expresada en  $t^{-1}$  ( $d^{-1}$ ). Así, el primer miembro representa los gmol de materia orgánica insoluble acumulada en el reactor por unidad de tiempo (mol/d); los dos primeros términos del segundo miembro representan los gmol de insolubles que ingresan y

salen del reactor, respectivamente, en la unidad de tiempo; mientras que el último sumando son los gmol consumidos en la unidad de tiempo de este material.

De igual manera, para el material soluble se tiene:

$$\frac{d}{dt}(VC_S) = Q_o C_S^o - Q_s C_S + VY_s^{acid} \mu_{acid} X_{acid} + Y_e V k_{HID} C_{INS} \quad (12)$$

donde  $C_s$  representa la concentración molar del material soluble (no se incluyen los ácidos grasos volátiles, ya que, si bien éstos son solubles, se considerarán separadamente),  $Y_s^{acid}$  es el coeficiente de rendimiento, o sea los gmol de sustrato consumido por unidad másica de biomasa (gmol/g) de bacterias acidogénicas; este coeficiente es intrínsecamente negativo porque el componente se consume en esta etapa biológica y  $X_{acid}$  es la concentración de las bacterias acidogénicas en g/l. Como se mencionó anteriormente,  $Y_e$  es la eficiencia enzimática; en tanto que  $\mu$  es la velocidad específica de crecimiento de las bacterias acidogénicas expresada en tiempo<sup>-1</sup> (d<sup>-1</sup>), que tiene la siguiente expresión:

$$\mu_{acid} = \mu_{acid}^{max} \frac{C_{gluc}}{K_s^{gluc} + C_{gluc}} \quad (13)$$

siendo  $\mu_{acid}^{max}$  la velocidad específica máxima de crecimiento y  $K_s^{gluc}$  la constante de saturación de la glucosa que, tal como se mencionó en el conjunto de hipótesis, se considera representativa de la fracción soluble.

El material orgánico soluble puede tratarse como un sustrato intermedio; es decir, se produce en una de las etapas de degradación y se consume en otra. Otros sustratos intermedios son los ácidos grasos volátiles (acético, propiónico y butírico). Para estos últimos se puede considerar una ecuación de balance general:

$$\frac{d}{dt}(VC_j) = Q_o C_j^o - Q_s C_j + \sum_{k=1}^{k=4} VY_j^k \mu_k (X_k + \xi X_k^f) \quad (14)$$

Los significados y unidades de C, Q, V, X, Y,  $\mu$  se han explicitado en párrafos anteriores. El coeficiente de rendimiento  $Y_j^k$  puede ser (+), (-) ó (0) si la especie química j se produce, consume o no toma parte en la etapa de degradación k en cuestión. Nótese que se ha incluido en el paréntesis de la ecuación (14) el sumando  $\xi X_k^f$ . La razón de la introducción de este término se justificará al abordar el modelado de sistemas con crecimiento soportado (biofilm), ya que representa la concentración del grupo bacteriano k en dicho biofilm. La particularización de la ecuación general a sistemas con crecimiento suspendido o soportado se realiza a través de la función

indicadora de existencia de biofilm  $\xi$ , que toma el valor 1 ó 0 según si hay o no biofilm presente.

En la ecuación (14) la sumatoria desde  $k=1$  hasta 4 representa la utilización y/o producción total del sustrato intermedio  $j$  en el proceso de degradación. El hecho de que en una de las etapas  $k$  actúe como “reactivo” o “producto” lo reflejará el signo algebraico de  $Y_j^k$ .

Los subíndices y supraíndices introducidos tienen el siguiente significado:  $j$  hace referencia a una especie química,  $k$  a una especie biológica y/o la etapa de degradación en la que interviene,  $o$  y  $s$  indica entrada y salida, respectivamente, y  $f$  biofilm.

Finalmente, la velocidad de crecimiento específica para un grupo bacteriano  $k$  tiene la siguiente expresión general:

$$\mu_k = \mu_k^{\max}(\mu_k^{\max}, K_s, C_j^t, K_i, C_i, \psi_{pH}) \quad (15)$$

donde  $K_i$  es la constante de inhibición y  $C_i$  es la concentración molar del agente inhibidor. El factor  $\psi_{pH}$  es una función de inhibición por pH. Como se verá más adelante, los distintos grupos bacterianos tienen pH óptimos de crecimiento, por lo que debe computarse su efecto cuando las condiciones ambientales determinan niveles de concentración de protón alejados de aquellos niveles óptimos. Angelidaki et al. (1993) proponen la siguiente función de inhibición:

$$\psi_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pK_i - pK_h)}}{1 + 10^{(pH - pK_h)} + 10^{(pK_i - pH)}} \quad (16)$$

siendo  $pK_i$  y  $pK_h$  los valores de pH para los cuales la velocidad de crecimiento específica  $\mu_k$  se reduce al 50% de su valor sin inhibición. Obviamente,  $\psi_{pH}$  es la unidad cuando el pH del sistema es el óptimo.

A continuación, y a modo de ejemplo, se presenta un caso particular de la ecuación (14): la ecuación de balance para el intermediario ácido acético. El último término corresponde al consumo de este ácido en la etapa metanogénica, mientras que los otros sumandos del paréntesis son los términos de producción correspondientes a las etapas acetogénicas propiónica, butírica y acidogénica, respectivamente.

$$\frac{d}{dt} (VC_{HAc_i}) = Q_o C_{HAc_i}^o - Q_s C_{HAc_i} + V (\mu_{prop} Y_{acet}^{prop} X_{prop} + \mu_{but} Y_{acet}^{but} X_{but} + \mu_{acid} Y_{acet}^{acid} X_{acid} + \mu_{met} Y_{acet}^{met} X_{met}) \quad (17)$$

Nótese que la función indicadora de presencia de biofilm toma el valor  $\xi = 0$ , debido

a que solamente se tiene crecimiento suspendido.

Para los demás sustratos intermedios -ácidos propiónico y butírico- las ecuaciones de balance son análogas.

Como es de esperar y se observa en las ecuaciones (14) y (17), el consumo y/o la producción de componentes depende de la concentración  $X_k$  de los distintos grupos bacterianos presentes en el medio. Por lo tanto se deben incluir los balances de materia correspondientes a estos grupos. Así, la ecuación de balance para una especie biológica  $k$ , considerando la posibilidad de formación de biofilm, es:

$$\frac{d}{dt}(VX_k) = Q_o X_k^o - Q_s X_k + V(\mu_k - u_k)X_k - \xi V(K_{nd} X_k - K_{dd} X_k^f) \quad (18)$$

donde  $u_k$  es el coeficiente de decaimiento para la biomasa suspendida ( $d^{-1}$ ) y se acepta para todas las especies como el 5% de la velocidad de crecimiento específica máxima;  $K_{dd}$  es el coeficiente global de “desprendimiento-decaimiento” de biofilm ( $d^{-1}$ ) y  $K_{nd}$  es el coeficiente de deposición neta ( $d^{-1}$ ). En el tercer sumando del segundo miembro se han agrupado las velocidades específicas de crecimiento  $\mu_k$  y de muerte  $u_k$ , ya que las velocidades de crecimiento y de muerte (expresadas en  $g/l d$ ) son de primer orden respecto a la concentración de biomasa. Con el último término se modelan los fenómenos de deposición neta de microorganismos ( $K_{nd} X_k$ ) y desprendimiento-decaimiento ( $K_{dd} X_k$ ). La deposición neta de microorganismos computa la adherencia de éstos al soporte y se representa por una expresión de primer orden en la concentración de bacterias en el líquido; mientras que el desprendimiento-decaimiento es una combinación del fenómeno de muerte de microorganismos que están en el biofilm y el fenómeno de erosión causado por los esfuerzos de corte del líquido sobre el biofilm. En este caso se modela a través de una expresión de primer orden en la concentración de microorganismos en el biofilm. No obstante, dado que aquí se trata la alternativa con microorganismos suspendidos, la función indicadora de presencia de biofilm es  $\xi=0$ ; así, el último sumando no interviene en la ecuación de balance.

A modo de ejemplo se incluye la ecuación diferencial que determina la dinámica de las bacterias metanogénicas suspendidas. El sustrato de este grupo bacteriano es el ácido acético, cuya ecuación de balance se incluyó anteriormente (ecuación 17) Así, la ecuación (18) se particulariza a la siguiente:

$$\frac{d}{dt}(VX_{met}) = Q_o X_{met}^o - Q_s X_{met} + V(\mu_{met} - u_{met})X_{met} \quad (19)$$

donde la velocidad de crecimiento específica está dada por:

$$\mu_{met} = \mu_{met}^{\max} \frac{C_{HAc}^t}{K_s^{HAc} + C_{HAc}^t} \frac{K_i}{K_i + C_{NH_3}^t} \psi_{pH} \quad (20)$$

tomando como base la expresión genérica dada por la ecuación (15). La inclusión del tercer factor en el segundo miembro computa el efecto inhibitorio que ejerce el amoníaco disuelto sobre este grupo bacteriano, tal como se detalló al explicar el esquema inhibitorio del proceso. Además, se incluye el efecto inhibitorio del pH a través de  $\psi_{pH}$ . Para este grupo bacteriano, los valores de  $pK_i$  y  $pK_h$  son 6.0 y 8.5 respectivamente, siendo 7.2 su pH óptimo.

El modelo de degradación anaeróbica propuesto y la estequiometría que lo caracteriza determinan qué especies y en qué cantidades relativas se encontrarán en el sistema. Así, se tiene ácidos grasos volátiles (acético, propiónico y butírico), dióxido de carbono y metano (biogas), amoníaco que se libera de la fracción insoluble, y las denominadas fracción soluble (la que es tratada como otra especie química) y la fracción no degradable, además de agua. Ahora bien, hasta ahora se ha tratado con la concentración total de cada una de estas especies, independientemente del equilibrio iónico y la influencia del pH, la solubilidad y el fenómeno de transferencia gas-líquido. Así, en adelante el denominado sistema acético considera las dos especies presentes en el equilibrio: el ácido acético sin disociar y el anión acetato. De igual manera se tienen los sistemas propionato y butirato, además de los sistemas carbonato, fosfato y amonio. Por ejemplo, el sistema carbonato está formado por el dióxido de carbono disuelto, los aniones carbonato y bicarbonato y el ácido carbónico sin disociar. Por otro lado, el dióxido de carbono que se encuentra por encima de la concentración de saturación se transfiere de la fase líquida a la fase gaseosa. Análogo razonamiento vale para el sistema amonio y fosfato, excepto que para este último no hay transferencia líquido-gas de ninguna de sus especies.

Con el comentario anterior se pretendió remarcar que la variable diferencial adoptada en el modelo es la concentración total  $C^t$  de un sistema. Ésta se define como la suma de todas las concentraciones de las especies que integran el sistema. Así, la ecuación de balance para un sistema, tal como se lo definió, tiene la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dt}(VC_j^t) = Q_o C_j^o - Q_s C_j^t + \sum_{k=1}^{k=4} VY_j^k \mu_k (X_k + \xi X_k^f) - VK_{lg}(C_j^d - \frac{1}{H_j} P_t y_j) \quad (21)$$

donde  $H_j$  es la constante de Henry para el componente  $j$ , expresada en atm l/mol;  $K_{lg}$  es el coeficiente de transferencia de masa, en  $d^{-1}$ ;  $P_t$  es la presión total en atm y  $y_j$  es la fracción molar (mol/mol). Los supraíndices  $t$  y  $d$  significa total y disuelto,

---

**Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

respectivamente. Los demás símbolos tienen el mismo significado que en párrafos anteriores.

El último término de la ecuación representa la transferencia de masa líquido-gas del componente. Obviamente, para los sistemas que no tienen especies que se transfieren este término se anula en la ecuación de balance. El término que incluye la sumatoria ya se explicó anteriormente.

Así, y a modo de ejemplo, para el “sistema carbonato” la ecuación anterior se particulariza a la siguiente:

$$\frac{d}{dt} (VC_C^t) = Q_o C_C^{t_o} - Q_s C_C^t - VK_{lg}^{CO_2} \left( C_{CO_2}^d - \frac{P_t y_{CO_2}}{H_{CO_2}} \right) + V(\mu_{acid} Y_{CO_2}^{acid} X_{acid} + \mu_{prop} Y_{CO_2}^{prop} X_{prop} + \mu_{but} Y_{CO_2}^{but} X_{but} + \mu_{met} Y_{CO_2}^{met} X_{met}) \quad (22)$$

donde  $C_C^{t_o}$  representa la concentración del sistema carbonato a la entrada del reactor y el último término computa la velocidad de producción neta de dióxido de carbono como producto de la degradación, expresada en mol/lit. Se aclara que se trata de una producción neta debido a que en la etapa acetogénica butírica el dióxido de carbono actúa como reactivo; por tal motivo el coeficiente  $Y$  para tal etapa es negativo.

Los sistemas amonio y fosfato tienen un tratamiento análogo.

#### Equilibrio iónico

A continuación se abordará el equilibrio iónico del sistema en estudio. El pH constituye una variable de operación de suma importancia en los sistemas biológicos, quedando determinado por la concentración de las especies iónicas presentes en el medio. Se define la suma de todas las concentraciones en el equilibrio que surjan de un ácido genérico  $H_p B$  (o base) debido a las reacciones ácido-base que se producen como la *concentración analítica* del ácido (o base), y se representa con el símbolo  $C_{H_p B}^T$ . Esto es:

$$C_{H_p B}^T = \sum_{s=1}^{s=p} C_{H_{p-s} B} \quad (23)$$

donde el índice  $p$  indica el número de protones que posee el ácido  $H_p B$  y  $q$  indica el número de protones “perdidos” en las reacciones ácido-base por dicho ácido; así,  $p-q$  representa la cantidad de protones que tiene la especie en cuestión.

Ahora bien, compárese la definición de *concentración analítica* que se da aquí con la definición que se dió anteriormente de la variable diferencial *concentración total* de un sistema  $C_C^t$ . La concentración total del sistema carbonato



difiere de la concentración analítica del ácido carbónico en que la primera considera la concentración del dióxido de carbono disuelto en el medio, en tanto que la segunda no la incluye. Para mayor claridad:

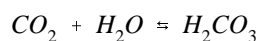
$$C_C^t = C_{H_2CO_3}^T + C_{CO_2}^d \quad (24)$$

siendo

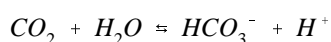
$$C_{H_2CO_3}^T = C_{H_2CO_3} + C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{--}} \quad (25)$$

Se debe notar que para los otros casos (sistema acético, propiónico, butírico, fosfato y amonio) ambas definiciones “coinciden”.

Como la reacción

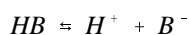


se encuentra muy desplazada hacia la izquierda, se considera directamente el siguiente equilibrio:



llamando  $K_1$  a la constante de esta reacción. La información que se “pierde” es despreciable dado que la simplificación involucra a una especie neutra, que, como tal, no participa en el balance de cargas del sistema.

A partir de las constantes de equilibrio de las reacciones protolíticas y de la concentración analítica, se tienen las siguientes relaciones para un ácido monoprótico débil HB:



$$K_{HB} = \frac{C_{H^+} C_{B^-}}{C_{HB}} \quad (26)$$

siendo  $K_{HB}$  la constante de disociación del ácido y  $C_{HB}$  y  $C_{B^-}$  las concentraciones de ácido sin disociar y de su base conjugada, respectivamente, expresadas en mol/l. Operando algebraicamente se llega a la siguiente expresión:

$$C_{HB} = C_{HB}^T \frac{C_{H^+}}{C_{H^+} + K_{HB}} \quad (28)$$

$$C_{HB}^T = C_{HB} + C_{B^-} \quad (27)$$

Esta relación es válida para los ácidos grasos volátiles (acético, propiónico y butírico).

La generalización de la fórmula anterior para calcular la concentración de las especies en equilibrio para ácidos polipróticos débiles conduce a la siguiente ecuación:

$$C_{H_{p-q}B} = C_{H_pB}^T \frac{[C_{H^+}]^{p-q} \prod_{i=1}^{i=q} K_i}{D_{(p)}} \quad (29)$$

siendo:

$$D_{(p)} = [C_{H^+}]^p + [C_{H^+}]^{p-1}K_1 + [C_{H^+}]^{p-2}K_1K_2 + \dots + [C_{H^+}]K_1K_2\dots K_{p-1}K_{p-1} + K_1K_2\dots K_{p-1}K_{p-1}K_p \quad (30)$$

y, como se definió anteriormente,

$$C_{H_pB}^T = \sum_{s=0}^{s=p} C_{H_{p-s}B} \quad (31)$$

$K_i$  es la  $i$ -ésima constante de disociación del ácido y  $\prod$  indica productoria de constantes de disociación  $K_i$ . Como se indicó anteriormente,  $p$  indica el número de protones que posee el ácido  $H_pB$  y  $q$  indica el número de protones "perdidos" en las reacciones ácido-base por dicho ácido;  $p-q$  representa la cantidad de protones que tiene la especie en cuestión.

A modo de ejemplo, se incluyen las relaciones para calcular las concentraciones de las especies correspondientes al ácido fosfórico:

$$C_{H_3PO_4} = C_{H_3PO_4}^T \frac{[C_{H^+}]^3}{D_{H_3PO_4}} \quad (32)$$

$$C_{H_2PO_4^-} = C_{H_3PO_4}^T \frac{[C_{H^+}]^2 K_1}{D_{H_3PO_4}} \quad (33)$$

$$C_{HPO_4^{--}} = C_{H_3PO_4}^T \frac{C_{H^+} K_1 K_2}{D_{H_3PO_4}} \quad (34)$$

$$C_{PO_4^{---}} = C_{H_3PO_4}^T \frac{K_1 K_2 K_3}{D_{H_3PO_4}} \quad (35)$$

siendo

$$D_{H_3PO_4} = [C_{H^+}]^3 + [C_{H^+}]^2 K_1 + C_{H^+} K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3 \quad (36)$$

y

$$C_{H_3PO_4}^T = C_{H_3PO_4} + C_{H_2PO_4^-} + C_{HPO_4^{--}} + C_{PO_4^{---}} \quad (37)$$

Las concentraciones de las especies correspondientes al ácido carbónico y amonio se obtienen de manera análoga. Para la disociación del agua se tiene:

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} \quad (38)$$

siendo  $K_w$  el producto iónico del agua ( $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ )

Las concentraciones de las especies iónicas presentes en el medio deben satisfacer el balance de cargas del sistema, que tiene la siguiente expresión:

$$C_{H^+} - (C_{H_2PO_4^-} + 2C_{HPO_4^{--}} + 3C_{PO_4^{---}} + C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{--}} + C_{Ac^-} + C_{Pr^-} + C_{Buir^-} + C_{An^-} + C_{OH^-} - C_{Z^+} - C_{NH_4^+}) = 0 \quad (39)$$

Así, la satisfacción de la ecuación anterior, junto a las relaciones de equilibrio, fijan todas las concentraciones de las especies presentes en el medio, por lo que el cálculo del pH del sistema es directo:

$$pH = -\log_{10}(C_{H^+}) \quad (40)$$

El pH constituye una variable de operación de suma importancia en los sistemas biológicos. Tal como se explicó detalladamente en la sección introductora, el proceso de metanización a partir de un sustrato complejo consiste en una población mixta de microorganismos. Las condiciones ambientales óptimas pueden diferir entre los diferentes grupos bacterianos que componen el consorcio; por tal motivo se torna importante el seguimiento del pH del biorreactor. El modelo debe incluir la posibilidad de corregir el pH del sistema; por esta razón se han incorporado como variables diferenciales la concentración total de “otros aniones” ( $C_{An^-}$ ) y la concentración total de “otros cationes” ( $C_{Z^+}$ ), entendiéndose por los primeros aquéllos que no pertenecen a los sistemas acético, carbonato, etc. tratados anteriormente, sino que hacen referencia a, por ejemplo, ión cloruro, ión sulfato, etc.; mientras que los segundos comprenden a cationes distintos al ión amonio e ión hidrógeno. De esta manera se tienen las dos ecuaciones de balance siguientes:

$$\frac{d}{dt} (VC_{An^-}) = Q_o C_{An^-}^o - Q_s C_{An^-} \quad (41)$$

$$\frac{d}{dt} (VC_{Z^+}) = Q_o C_{Z^+}^o - Q_s C_{Z^+} \quad (42)$$

Las ecuaciones (41) y (42) lucen “simples” debido a que estas especies no intervienen en reacciones químicas, sino que son afectadas solamente por el “efecto dilución”. No obstante, debiera preverse la posibilidad de formación de precipitados, tales como sulfato de calcio, a fin de ganar en rigurosidad.

#### *Fase gaseosa*

Según el modelo propuesto en este capítulo, los productos finales de la fermentación anaeróbica son biogas (metano y dióxido de carbono), agua y biomasa. Tal como se expuso en las hipótesis efectuadas en sección XVIII.2.2. no se considera la transferencia líquido-gas del amoníaco; además, se considera despreciable la fracción molar del agua en la fase gaseosa respecto a la fracción molar del biogas. Así, las ecuaciones que describen la fase gaseosa incluyen solamente metano y dióxido de carbono. Se tratan de ecuaciones algebraicas debido a que la velocidad de producción queda determinada a partir de las concentraciones de los distintos grupos bacterianos

en la fase líquida, de sus velocidades específicas de crecimiento y de los correspondientes coeficientes de rendimiento  $Y_j^k$  para dióxido de carbono y metano. De esta manera se considera al proceso instantáneo con respecto a los previamente discutidos, en los cuales, al emplear una ecuación diferencial, obviamente se involucra la dinámica.

Así la *producción volumétrica molar*  $P$  de metano está dada por:

$$P_{CH_4} = \mu_{prop} Y_{CH_4}^{prop} X_{prop} + \mu_{but} Y_{CH_4}^{but} X_{but} + \mu_{met} Y_{CH_4}^{met} X_{met} \quad (43)$$

Debido a que se considera insolubilidad del metano en la fase líquida, esta expresión, afectada por el volumen de reacción  $V$ , computa su velocidad de transferencia a la fase gaseosa.

Obviamente, una relación análoga se aplica a la *producción volumétrica molar* de dióxido de carbono, pero la *velocidad de transferencia* a la fase gaseosa depende de la solubilidad de éste en el líquido. La velocidad de transferencia del dióxido de carbono está dada por:

$$T_{CO_2} = VK_{t_{CO_2}} \left( C_{CO_2,d} - \frac{P_y y_{CO_2}}{H_{CO_2}} \right) \quad (44)$$

siendo  $T$  la velocidad de transferencia líquido-gas en moles por día.

En la ecuación (44) interviene la fracción molar del dióxido de carbono que, a su vez, depende de la velocidad de transferencia de las especies, que es justamente lo que se quiere determinar; así, se tiene que recurrir a un método iterativo de resolución. Las relaciones que se necesitan son:

$$y_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}^s}{M_{tot}^s} \quad (45a)$$

$$y_{CH_4} = \frac{M_{CH_4}^s}{M_{tot}^s} \quad (45b)$$

siendo:

$$M_{tot}^s = M_{CH_4}^s + M_{CO_2}^s \quad (46)$$

donde M representa caudales molares (mol/d) y  $e$  y  $s$  hacen referencia a entrada y

$$M_{CO_2}^s = M_{CO_2}^e + T_{CO_2} \quad (47)$$

$$M_{CH_4}^s = M_{CH_4}^e + VP_{CH_4} \quad (48)$$

salida, respectivamente. La inclusión de los caudales molares de entrada tendrán su justificación al incorporar el modelo de reactores tanque agitados en serie, dado que las corrientes de salida de un reactor constituyen las corrientes de entrada del siguiente.

#### **XVIII.2.2.2 Esquema de cálculo**

El esquema de cálculo para resolver numéricamente el modelo es el siguiente:

- 1.- De las condiciones iniciales de las variables diferenciales y variables algebraicas (como temperatura y presión total) se determinan las concentraciones de las especies en equilibrio, el pH del sistema y la composición de la fase gas en forma iterativa (variables algebraicas)
- 2.- Con las condiciones iniciales y las variables algebraicas anteriores, junto a parámetros (biológicos y de transferencia) se determinan las velocidades de crecimiento específicas y las velocidades de utilización de sustratos de todos los grupos bacterianos. Además, se obtiene la velocidad de transferencia de materia.
- 3.- Con los valores obtenidos en (2), las condiciones iniciales de las variables diferenciales y las variables algebraicas calculadas quedan determinados los miembros derechos de las ecuaciones diferenciales.
- 4.- A partir del conocimiento de los miembros derechos, el integrador de ecuaciones diferenciales entrega el nuevo valor de las variables diferenciales al siguiente tiempo.
- 5.- Con estos nuevos valores de las variables diferenciales se procede de la misma manera hasta el tiempo final de integración.

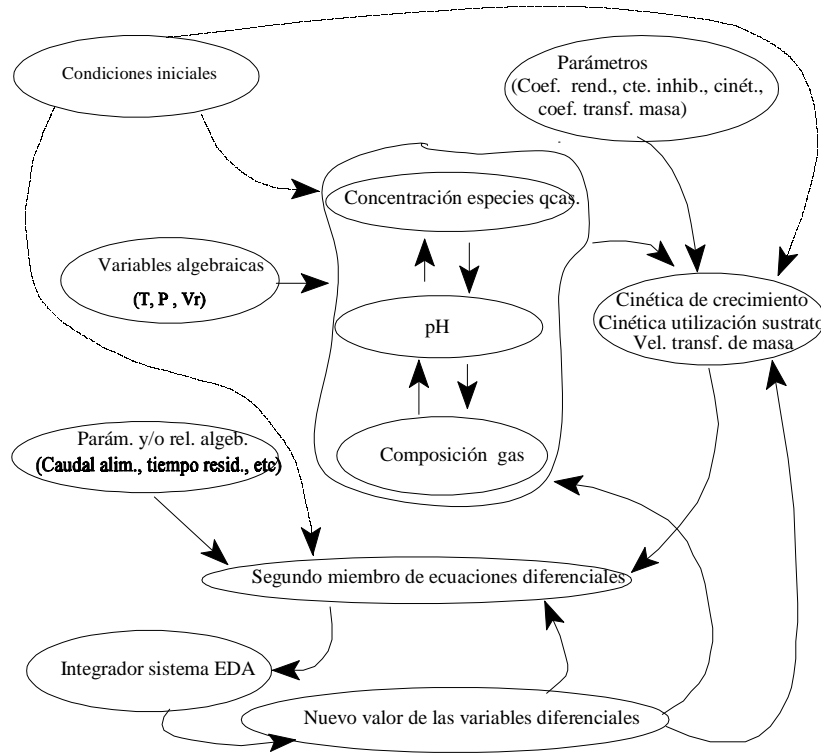


Figura XVIII.3 Esquema de cálculo

Para un mejor entendimiento de la secuencia de cálculo se presenta un esquema del mismo en la Fig. 3. Se entiende que, tanto en el esquema como en el texto, las condiciones iniciales se utilizan para iniciar el cálculo; después se reemplazan por los nuevos valores de las variables. Por esta razón se grafican en línea punteada.

### Ejemplo de aplicación

A modo ilustrativo y para poner de manifiesto el uso que se le puede dar al modelo matemático presentado en este capítulo se toma de la bibliografía (Angelidaki et al., 1993) el siguiente caso: la degradación anaeróbica de residuo de ganado, cuya composición se muestra en la tabla 3. Además de las concentraciones de los distintos componentes, se reportan los parámetros estequiométricos  $Y_e$ ,  $n$  y  $m$  que caracterizan a este sustrato; en tanto que en la tabla 1 se incluyen los coeficientes de rendimiento

de todas las etapas consideradas que resultan de la estequiometría que se presenta en la sección XVIII.2.2.

Se recuerda que el signo (-) indica que tal especie se consume en esa etapa particular. Las constantes cinéticas (velocidades específicas máximas de crecimiento  $\mu_{max}$  y las constantes de saturación  $K_s$  e inhibición  $K_i$ ), al igual que los parámetros  $pK_1$  y  $pK_h$  de la función de inhibición por pH ( $\psi_{pH}$ ) se incluyen en la tabla 4 (misma referencia).

|            | (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>s</sub> | NH <sub>3</sub> | acét. | prop. | but.  | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |
|------------|---|-----------------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|
| Acidog.    | -12.6   | -113            | 16.93 | 25.2  | 28.57 | -               | 18.23           |
| Deg. prop. | -   | -113            | 7.49  | -7.0  | -     | 10.6            | 43.58           |
| Deg. but.  | -   | -113            | 3.90  | -     | -7.38 | 16.57           | -13.31          |
| Metanog.   | -   | -113            | -2.48 | -     | -     | 2.63            | 2.63            |

**Tabla XVIII.1** Coeficientes de rendimiento (g biomasa/mol esp. qca.)

En la tabla 2 se presentan las constantes de equilibrio y solubilidad; más precisamente, se dan los coeficientes que se utilizan en la expresión polinómica en la temperatura T:

$$X_T = X_{T_o} + a(T-T_o) + b(T-T_o)^2 + c(T-T_o)^3 \quad (49)$$



| Prop.   | X(55°C)              | X(T <sub>0</sub> ) | T <sub>0</sub> | a <sup>a</sup> | b                     | c                      |
|---|----------------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------------|------------------------|
| Solub. NH <sub>3</sub>                                      | 17.68                | 52.9               | 0°C            | -1.454         | 0.021                 | -1.13 10 <sup>-4</sup> |
| pK <sub>a</sub> NH <sub>3</sub>                             | 8.416                | 10.05              | 0°C            | -0.0333        | 2.43 10 <sup>-5</sup> | 7.43 10 <sup>-7</sup>  |
| pK <sub>a</sub> Ac.   | 4.76                 | -                  | -              | -              | -                     | -                      |
| pK <sub>aPr</sub> , pK <sub>aBut</sub>                      | 4.89                 | -                  | -              | -              | -                     | -                      |
| Solub. CH <sub>4</sub>                                      | 0.00112 <sup>b</sup> | -                  | -              | -              | -                     | -                      |
| Solub. CO <sub>2</sub>                                      | 0.017                | 0.0697             | 0°C            | -0.002         | 2.56 10 <sup>-5</sup> | -1.12 10 <sup>-7</sup> |
| pK <sub>a1</sub> CO <sub>2</sub>                            | 6.295                | 6.539              | 0°C            | -0.010         | 1.01 10 <sup>-4</sup> | 0                      |
| pK <sub>a2</sub> CO <sub>2</sub>                            | 10.15                | 10.619             | 0°C            | -0.014         | 1.01 10 <sup>-4</sup> | 0                      |
| pK <sub>a</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 7.21                 | -                  | -              | -              | -                     | -                      |

<sup>a</sup> En el rango 30-60°C; <sup>b</sup> M/atm

**Tabla XVIII.2** Constantes de equilibrio usadas en el modelo

| Componente  | Concentración           |
|---|-------------------------|
| Materia orgánica insoluble  | 30.6 g/l                |
| (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> · n NH <sub>3</sub> ) <sub>is</sub> , Y <sub>e</sub> = 0.55, n = 0.454, m = 0.34 |                         |
| Materia orgánica soluble  |                         |
| (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>s</sub>   | 5.4 g/l                 |
| Acetato   | 4.5 g/l                 |
| Propionato  | 2.3 g/l                 |
| Butirato  | 0.2 g/l                 |
| Orgánicos totales   | 43.0 g/l                |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N disuelto   | 2.5 g N/l               |
| NH <sub>3</sub> - N orgánico ligado   | 1.2 g N/l               |
| Fósforo   | 0.55 g P/l              |
| Z <sup>+</sup>  | 5.45 g K/l <sup>a</sup> |

**Tabla XVIII.3** Composición del estiércol de ganado utilizada en las simulaciones

**Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

| Grupo                  | Constantes cinéticas            |                 |                            | Depend. con T                         |                  |                  | Inhib. pH |        |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|-----------|--------|
|                        | $\mu_{\max}$ a $T_{\text{opt}}$ | $K_s$           | $K_i$                      | a                                     | $T_{\text{opt}}$ | $T_{\text{max}}$ | $pK_1$    | $pK_2$ |
|                        | $d^{-1}$                        | g/l             | g/l                        | $d^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{C}$ |           |        |
| Hidrolit. <sup>#</sup> | 1.0*                            | -               | 0.33<br>(VFA) <sup>a</sup> | 0.0                                   | 55               | 65               | -         | -      |
| Acidog.                | 5.0                             | 0.500<br>(glc)  | -                          | 0.0                                   | 55               | 65               | -         | -      |
| A. Prop.               | 0.54                            | 0.259<br>(HPr)  | 0.96<br>(HAc)              | $1.7 \cdot 10^{-4}$                   | 53               | 65               | 6.0       | 8.5    |
| A. But.                | 0.68                            | 0.176<br>(HBut) | 0.72<br>(HAc)              | $1.8 \cdot 10^{-4}$                   | 60               | 70               | 6.0       | 8.5    |
| Metanog                | 0.60                            | 0.120<br>(HAc)  | 0.26<br>(NH <sub>3</sub> ) | $1.7 \cdot 10^{-4}$                   | 55               | 65               | 6.0       | 8.5    |

<sup>#</sup> Enzimas del grupo acidog. / \* Entiéndase por  $k_{\text{HID}}$ . <sup>a</sup> AGV (Ácidos Grasos Volátiles) como acetato.

**Tabla XVIII.4** Constantes cinéticas utilizadas en el modelo

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones efectuadas a partir del estado inicial del sistema que se detalla en la tabla 5. Las condiciones iniciales para la biomasa representan las concentraciones de las especies biológicas después de la inoculación del reactor, referidas al volumen de reacción total, mientras que las otras condiciones iniciales son las concentraciones de los componentes que “acompañan” a las poblaciones inoculadas. Se debe destacar que los inóculos de estos sistemas son barros extraídos de otros digestores en operación. En la tabla 6 se incluyen los principales parámetros de operación y diseño para este caso.

En la Fig. 4 se presenta la evolución de la materia orgánica insoluble, no biodegradable, y la fracción soluble (la proveniente de la hidrólisis más la que ingresa en la alimentación). La evolución de los cuatro grupos bacterianos se muestra en la Fig. 5 y la de los ácidos grasos volátiles (AGV), el pH y composición del gas en las Fig. 6a, 7a y 8, respectivamente.

| Componente  | Concent.   | Componente             | Concent.              |                       |
|---|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Org. Insolub.   | 30.6 g/l   |                        | mol/l                 |                       |
| (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>s</sub> | 0.0325 g/l | Fosfato <sup>a</sup>   | 7.24 10 <sup>-2</sup> |                       |
| No biodeg.  | 0          | Carbonato <sup>a</sup> | 7.23 10 <sup>-2</sup> |                       |
| AGV <sup>b</sup>  | mol/l      | Amoníaco <sup>a</sup>  | 7.24 10 <sup>-2</sup> |                       |
|   | HAc        | 5.4610 <sup>-4</sup>   | Cationes              | 2.86 10 <sup>-1</sup> |
|   | HPr        | 7.7410 <sup>-4</sup>   | Aniones               | 1.8 10 <sup>-1</sup>  |
|   | HBut       | 3.6610 <sup>-4</sup>   |                       |                       |
| Biomasa   | g/l        |                        |                       |                       |
|   | Acidog.    | 8.8 10 <sup>-2</sup>   |                       |                       |
|   | A. Prop.   | 2.15 10 <sup>-1</sup>  |                       |                       |
|   | A. But.    | 8.01 10 <sup>-2</sup>  |                       |                       |
|   | Metanog    | 2.92 10 <sup>-1</sup>  |                       |                       |

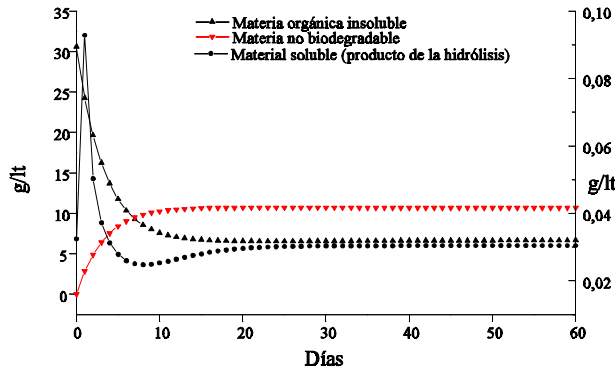
<sup>a</sup>Total

<sup>b</sup>Ácidos grasos volátiles

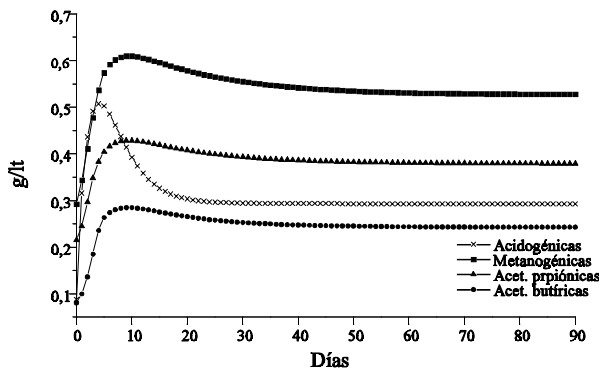
**Tabla XVIII.5** Condiciones iniciales

| Parámetro                       | Valor   |
|---------------------------------|---------|
| Volumen de reacción             | 10 l    |
| Tiempo de residencia hidráulico | 15 días |
| Temperatura                     | 55°C    |

**Tabla XVIII.6** Otros parámetros de entrada



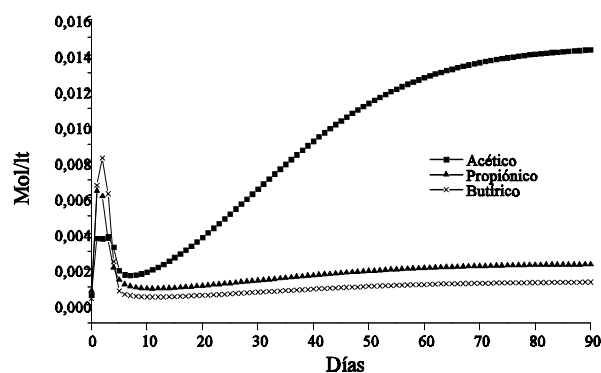
**Figura XVIII.4.** Comportamiento transiente de material insoluble, no biodegradable y soluble a partir del estado inicial dado en Tabla XVIII.5



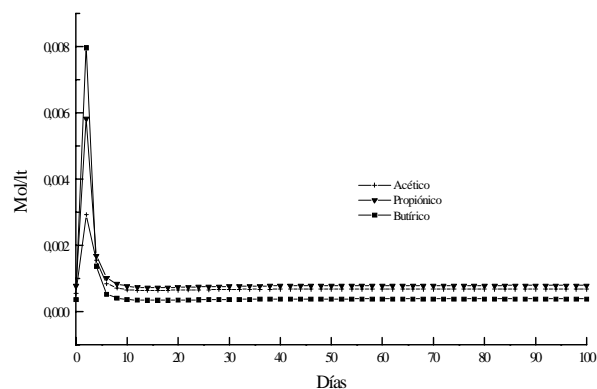
**Figura XVIII.5** Comportamiento transiente de la biomasa.(a partir del estado inicial dado en Tabla XVIII.5

El pico en la concentración de la materia soluble que exhibe la Fig. 4 se debe a que su concentración en la corriente de alimentación es superior a la presente en el biorreactor al tiempo cero; además la hidrólisis del material insoluble contribuye en aumentar la concentración de la fracción soluble. Esto se debe a la baja velocidad de utilización de este “componente” por las bacterias acidogénicas dada su baja concentración inicial. Tal como se observa en la Fig. 5, a medida que transcurre el

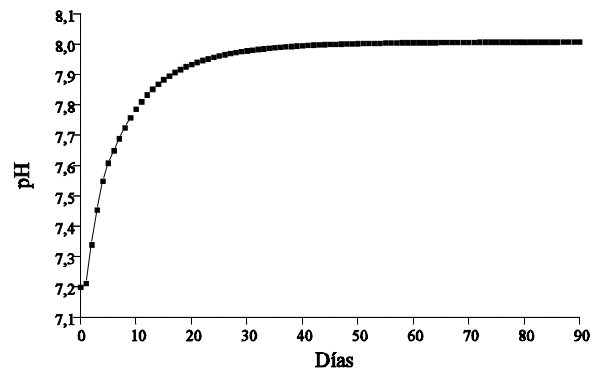
tiempo aumenta la concentración de este grupo bacteriano haciendo que la concentración residual de la fracción soluble tienda a su valor estacionario. A diferencia de lo que ocurre con la fracción soluble, se tiene la misma concentración de la fracción orgánica insoluble en la corriente de alimentación y en el medio de reacción, tal como se observa en las tablas 3 y 5; de ahí que no haya pico en la evolución de la concentración, sino que, por el contrario, se observa una disminución exponencial de la misma hasta su valor estacionario, debido a que la concentración de enzimas aumenta con la concentración del grupo bacteriano que las produce, esto es, la concentración de bacterias acidogénicas.



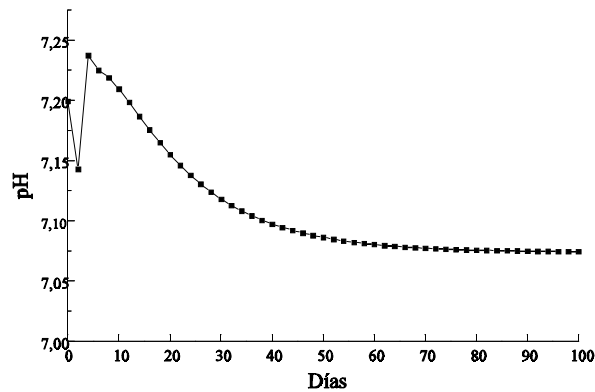
**Figura XVIII.6a**  
Comportamiento transiente de los ácidos grasos volátiles a partir del estado inicial dado en Tabla XVIII.5



**Figura XVIII.6b**  
Comportamiento transiente de los AGV a partir del estado inicial de Tabla XVIII.5. Concentración de "otros aniones" en la alimentación: 0.2M



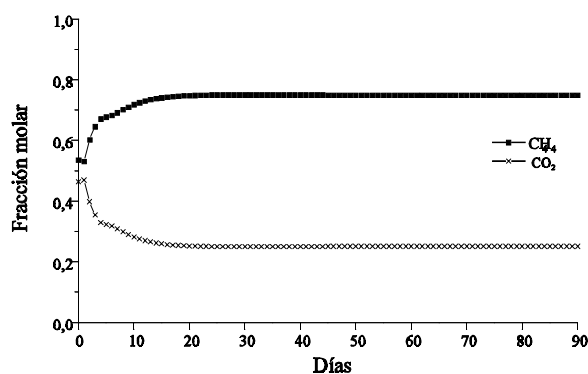
**Figura XVIII.7a**  
Evolución del pH a partir del estado inicial dado en Tabla XVIII.5



**Figura XVIII.7b.**  
Evolución del pH a partir del estado inicial de Tabla XVIII.5. Concentración de "otros aniones" en la alimentación: 0.2M

El análisis de los sustratos intermedios, fundamentalmente ácidos volátiles (Fig. 6a) debe efectuarse tomando en consideración que, por un lado, estos componentes intervienen en ciertas etapas del proceso de degradación como sustratos

y en otras como productos, y, por otro lado, la influencia de los efectos inhibitorios del proceso total. Tal como se vió anteriormente, el pH óptimo del sistema es aproximadamente 7.2. En la Fig. 7a se observa que el sistema se estabiliza en un pH de 8. En la Fig. 6a se observa que a este pH la concentración de ácido acético en el estado estacionario es relativamente alta. Si bien hay varios factores que determinan estos altos niveles de ácido acético, tiene peso el factor de inhibición por pH  $\psi_{pH}$  (ec. 16). En efecto, en las Fig. 7b y 6b se representa la evolución del pH y de los ácidos grasos volátiles, respectivamente, cuando se incluye en la alimentación una concentración de ácido fuerte (0.20 Mol/l). Como el pH se estabiliza en un valor más próximo al óptimo, la concentración de ácido acético y la de los demás ácidos disminuye, esto es, el reactor opera más eficientemente. Finalmente, en la Fig. 8 se observa la evolución de la composición del biogas a partir del estado inicial indicado en la tabla 5.



**Figura XVIII.8**  
Evolución de la composición de la fase gaseosa a partir del estado inicial dado en Tabla XVIII.5.

El estado estacionario que se alcanza a partir de los parámetros y/o datos de entrada de las tablas 1 a 6 se reporta en la tabla 7.

Las estrategias de control y puesta en marcha en sistemas biológicos es sumamente importante, y por tal razón se necesitan modelos como los presentados en este capítulo. En efecto, las respuestas del sistema ante distintas perturbaciones permiten estudiar los efectos de las variables de operación sobre la performance del reactor. Si bien los mecanismos inhibitorio-regulatorios son fáciles de entender “individualmente”, es decir, los efectos inhibitorios de un componente en una determinada etapa de degradación, cuando se intenta analizar el proceso “completo” la

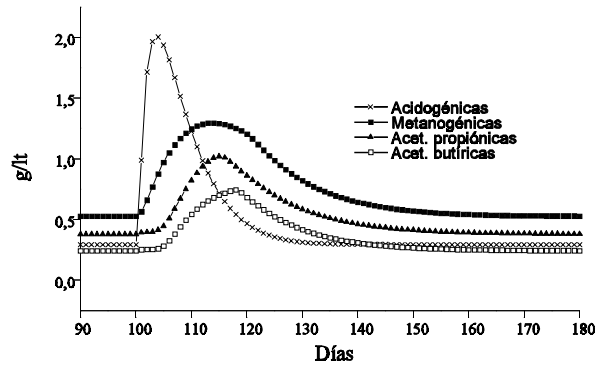
situación se torna compleja debido a la alta interdependencia de las especies biológicas entre sí, y de éstas con sus sustratos y agentes inhibidores.

| Comp.              | Conc.                | Comp.        | Conc.                |
|--------------------|----------------------|--------------|----------------------|
| Org.Insol.         | 6.71 g/l             | Fosfato      | mol/l                |
| $(C_6H_{10}O_5)_s$ | 0.031 g/l            | $H_3PO_4$    | $2.29 \cdot 10^{-7}$ |
| AGV                | mol/l                | $H_2PO_4^-$  | $2.44 \cdot 10^{-3}$ |
| HAc                | $8.2 \cdot 10^{-6}$  | $HPO_4^{-2}$ | $1.53 \cdot 10^{-2}$ |
| Ac <sup>-</sup>    | $1.45 \cdot 10^{-2}$ | $PO_4^{-3}$  | $7.47 \cdot 10^{-7}$ |
| HPr                | $1.75 \cdot 10^{-6}$ | Carbonato    | mol/l                |
| Pr <sup>-</sup>    | $2.3 \cdot 10^{-3}$  | $CO_2d$      | $4.35 \cdot 10^{-3}$ |
| HBut               | $9.8 \cdot 10^{-7}$  | $HCO_3^-$    | 0.22                 |
| But <sup>-</sup>   | $1.3 \cdot 10^{-3}$  | $CO_3^{-2}$  | $1.6 \cdot 10^{-3}$  |
| Biomasa            | g/l                  | Amonio       | mol/l                |
| Acidog             | 0.29                 | $NH_3d$      | $5.45 \cdot 10^{-2}$ |
| A. Prop.           | 0.38                 | $NH_4^+$     | 0.14                 |
| A. But.            | 0.24                 | Cationes     | 0.14 mol/l           |
| Metanog..          | 0.53                 | Aniones      | 0.0                  |
| pH                 | 8.01                 |              |                      |
| Comp. gas          | fracción             |              |                      |
| $CH_4$             | 0.75                 |              |                      |
| $CO_2$             | 0.25                 |              |                      |

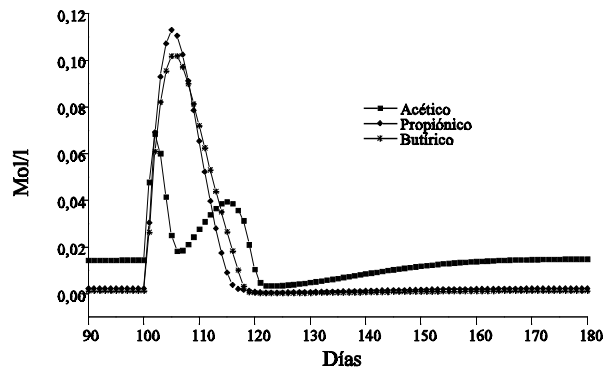
**Tabla XVIII.7** Estado estacionario obtenido a partir de datos de tablas XVIII.1, 2 y 3.

A modo de ejemplo, se presentan las respuestas del sistema ante dos tipos de perturbaciones: un pulso y un escalón en la concentración de materia insoluble. El escalón consistió en aumentar tres veces la concentración de materia insoluble en la alimentación, y el pulso en aumentar diez veces la concentración de tal "especie". La respuesta al pulso se muestra en las Fig 9, 10 y 11, y la respuesta al escalón en las tres siguientes.





**Figura XVIII.9**  
 Respuesta de la biomasa a un pulso de materia orgánica insoluble (diez veces la concentración de entrada).

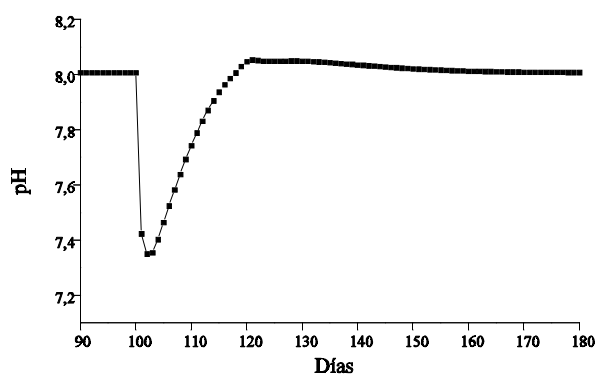


**Figura XVIII.10**  
 Respuesta de ácidos grasos volátiles a un pulso en materia orgánica insoluble (diez veces la concentración de entrada)

Estas figuras ponen de manifiesto una característica que distingue a los procesos biológicos anaeróbicos cuando se trabaja con sustratos complejos como el utilizado en el presente ejemplo: los largos períodos que transcurren entre dos estados estacionarios cuando se introduce una perturbación en el sistema. Así, las Fig. 9 y 10 muestran que se necesitan aproximadamente 50-60 días para que el sistema retorne

a su estado estacionario. Por esta razón el trabajo experimental con sistemas de estas características se torna algo complicado y tedioso, haciendo que la simulación se constituya en una herramienta complementaria de suma importancia.

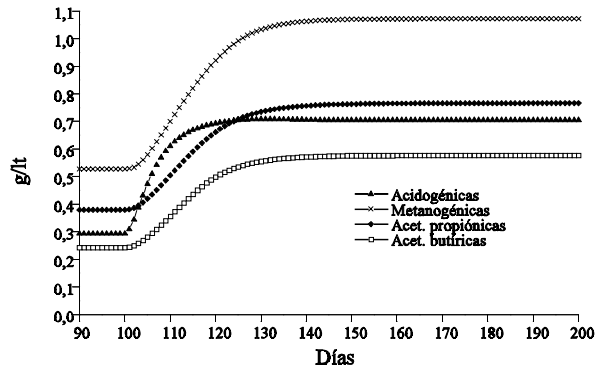
La Fig. 11 revela otra característica de estos procesos, pero fundamentalmente de aquéllos que poseen un elevado contenido de material nitrogenado: la alta estabilidad del sistema, esto es, aunque la perturbación introducida causa efectos prolongados, el sistema no experimenta la “ruptura”. Esta característica fue oportunamente resaltada al explicar el esquema inhibitorio-regulatorio del modelo.



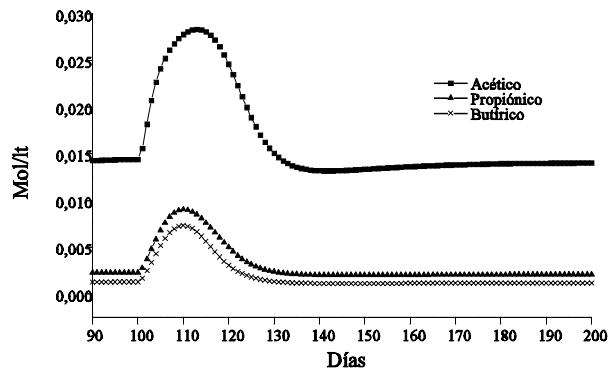
**Figura XVIII.11**  
Respuesta del pH a un pulso en materia orgánica insoluble (diez veces la concentración de entrada)

En las Fig. 12, 13 y 14 se presenta la respuesta del sistema ante la perturbación tipo escalón.

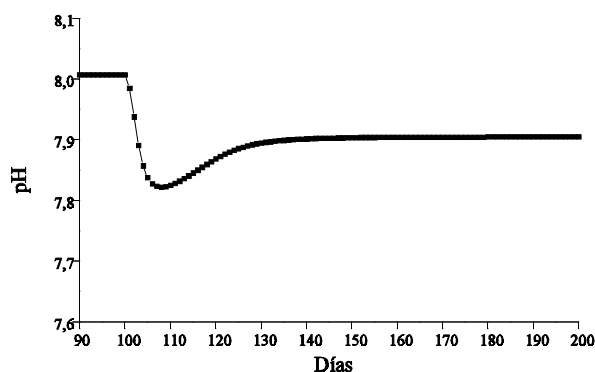
De las figuras se puede observar que, además del efecto auto estabilizante del sistema ante importantes perturbaciones en la carga, el estado estacionario que se alcanza presenta valores de concentración de ácidos volátiles muy próximos a los que tenía el sistema antes de la perturbación; mientras que la biomasa aumenta significativamente. Esto se debe a que el sistema opera a un pH más próximo al pH óptimo, con lo cual aumenta la eficiencia del sistema. En la Fig. 14 se muestra la evolución del pH.



**Figura XVIII.12**  
Respuesta de la biomasa a un escalón en materia orgánica insoluble (tres veces la concentración inicial)



**Figura XVIII.13**  
Respuesta de ácidos grasos volátiles a un escalón en materia orgánica insoluble (tres veces la concentración inicial)



**Figura XVIII.14**  
Respuesta del pH a un escalón en materia orgánica insoluble (tres veces la concentración inicial)

### XVIII.3 MODELO DE REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO NO IDEAL

Hay situaciones donde las aproximaciones a las condiciones de mezcla perfecta y flujo pistón no son válidas. Esto puede deberse a las características propias del equipo que determinan no-uniformidades en las líneas de corriente, resultando, por ejemplo, en un "bypass" de fluido. En tales circunstancias, el interés se centra en implementar pruebas para determinar la exacta no-idealidad del patrón de flujo, y remediarla si fuera posible. Las mayores aplicaciones tienen lugar en aquellos reactores con configuraciones inherentemente complejas, tales como columnas de burbujeo, lecho fluidizados, reactores "slurry", etc..

Las técnicas que se han desarrollado para abordar estas cuestiones utilizan nociones de distribución de propiedades de los fluidos reaccionantes, en el sentido de la teoría de probabilidad. Cuando la propiedad es el tiempo de residencia de los elementos de los fluidos circulantes se trata del estudio de la distribución de los tiempos de residencia (DTR); en tanto que cuando la propiedad es, por ejemplo, la actividad catalítica de las partículas o el tamaño del cristal en un cristizador, se recurre al "balance poblacional de partículas". Si bien esta última es más general porque se puede aplicar a otras propiedades distintas al tiempo de residencia, los métodos DTR están más ampliamente difundidos.

La aplicación directa de la distribución de tiempos de residencia para predecir el comportamiento de un reactor químico se basa en considerar la extensión de la

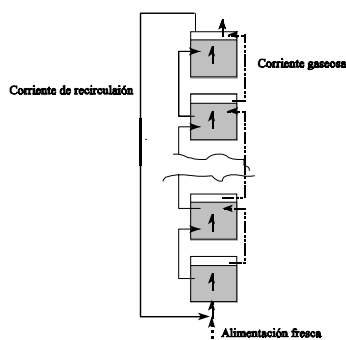
reacción química en los elementos de fluido y luego sumar sobre todos los elementos cuando abandonan el reactor. En otras palabras, cada elemento del fluido se considera como un pequeño reactor batch, y la conversión total del reactor es el "promedio" sobre los elementos de fluido.

Hay varios modelos para representar patrones de flujo que han encontrado aplicaciones útiles. Cuando su aplicación representa adecuadamente la situación física, los dos más difundidos son el modelo de dispersión axial y el modelo de tanques agitados de mezcla perfecta en serie; este último modelo se introduce en este capítulo para abordar el modelado de flujo no-ideal. Para mayores detalles ver Levenspiel (1972) y Froment y Bischoff (1990).

### XVIII.3.1 Modelo de reactores tanques agitados en serie con recirculación externa.

El sistema hipotético de infinitos tanques sin recirculación permite modelar un reactor de flujo pistón ideal, mientras que a medida que se aumenta la relación de recirculación el sistema se aproxima a un reactor de mezcla completa. Se entiende por relación de recirculación  $R$  al cociente entre la corriente de recirculación y la corriente de salida del sistema. Para tasas de recirculación intermedias se pueden modelar situaciones de interés práctico.

Si bien disponer de un modelo para un reactor tanque agitado continuo (TAC) hace que el modelado de una serie de éstos sea relativamente sencillo, el conjunto de ecuaciones que se debe resolver aumenta notablemente con el número de reactores conectados, a la vez que crece la complejidad matemática subyacente debido a la alta no-linealidad del sistema de ecuaciones.



**Figura XVIII.15.** Cascada de reactores tanques agitados continuos

El modelo que se presenta en esta sección permite, entre otras cosas, determinar cuál es el número de reactores adecuado para representar el flujo pistón

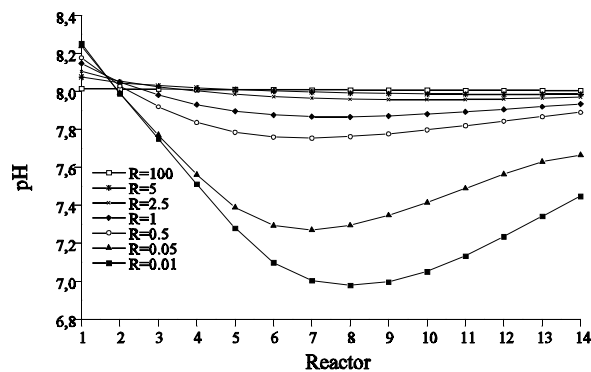
ideal y la relación de recirculación a la cual no se presentan perfiles de concentración en el sistema.

En la Fig. 15 se presenta un esquema del sistema planteado.

Una presentación del modelo matemático completo del sistema agrega las ecuaciones del modelo del mezclador M, del divisor de flujo D y las de conectividad entre las distintas unidades, a las ecuaciones presentadas anteriormente para resolver el modelo de un sólo reactor tanque agitado continuo ideal.

Brevemente, según las hipótesis planteadas, una configuración con 14 unidades con recirculación requiere la resolución de 210 ecuaciones diferenciales y más de 1000 ecuaciones algebraicas y condiciones iniciales.

Las simulaciones en estado estacionario permiten concluir sobre los perfiles de concentración, fundamentalmente de sustrato y pH, a lo largo del reactor. Tanto altas como bajas concentraciones de sustrato, producto e ión hidrógeno en ciertas regiones del reactor pueden disminuir su performance, ya sea por insuficiente disponibilidad de sustrato, inhibiciones por producto y/o sustrato o inhibición por pH de grupos bacterianos específicos que desbalancea la composición de la población microbiana.



**Figura XVIII.16**  
Efecto de la relación de recirculación R sobre perfiles estacionarios de pH

A modo de ejemplo y para poner de relieve la importancia de disponer de modelos como el que se presenta en esta sección se incluye la Fig. 16, en la que se muestran los perfiles de pH que se obtienen para un sistema con 14 unidades cuando se adoptan distintas relaciones de recirculación R.

Se puede apreciar que la adopción de una relación de recirculación superior a 5 es adecuada para modelar la situación de mezcla perfecta. Nótese que para una  $R$  menor a 5 se produce una variación del pH en los reactores; ahora bien, como cada reactor debe asociarse con un “segmento o porción” de un reactor tubular, este perfil está indicando una variación en la coordenada longitudinal del reactor. Queda claro que las variaciones en la coordenada radial no son tenidas en cuenta por este modelo; si fuera necesario hacerlo se debe recurrir a ecuaciones diferenciales a derivadas parciales. Nótese, además, que la adopción de 14 unidades para modelar un sistema tubular de 7 metros de longitud implica una segmentación de éste de 50 cm por unidad, que a los fines prácticos, es aceptable.

A partir del análisis realizado en el capítulo XIV para destilación reactiva, en el capítulo XVII para un desalador de aguas de mar y aquí, para una serie de reactores conectados en serie (o “etapas” del reactor real), se concluye que la “discretización” de un sistema continuo en etapas es una estrategia muy común y eficiente para el modelado que tiene aplicación no solamente en la ingeniería química, ya que, por ejemplo, en mecánica de estructuras se recurre a la discretización en las tres direcciones.

#### **XVIII.4 INTRODUCCIÓN AL MODELADO DE REACTORES DE BIOFILM**

Como se ha mencionado, los reactores de biofilm son más eficientes debido a que permiten una mayor eficiencia por unidad de volumen de reactor. El modelado de los mismos es más complejo debido a que se debe considerar la dinámica del desarrollo del biofilm, además de los fenómenos de transporte de nutrientes desde y hacia el mismo, al igual que el crecimiento de los microorganismos soportados. En general se pueden considerar dos casos característicos. En uno de ellos, cuando el régimen de operación es turbulento, se puede suponer que la resistencia al flujo de materiales por parte de la película que rodea al biofilm es despreciable. En el caso opuesto, existirá resistencia a dicho transporte, por lo que el crecimiento y metabolismo de los microorganismos, y por lo tanto la eficiencia del reactor, estará limitada por el flujo y no por la cinética. Para un análisis más profundo debe calcularse el módulo de Thiele, en función del cual se puede determinar la situación operante en cualquier caso particular. Por lo general industrialmente se trata de operar de tal forma de lograr un estado limitado por cinética.

A modo de ejemplo, a continuación se considera un conjunto de hipótesis que permiten plantear un modelo sencillo de reactor con microorganismos soportados:

- Uniformidad en la fase biofilm.
- La densidad del biofilm es uniforme.
- Las expresiones cinéticas correspondientes para crecimiento suspendido son aplicables para crecimiento soportado.
- No se consideran limitaciones difusionales en el biofilm.

Generalmente los modelos matemáticos que describen la acumulación de

---

#### **Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

biofilm suponen frecuentemente una distribución uniforme de microorganismos sobre el soporte inerte como condición inicial para resolver el sistema de ecuaciones resultante (Characklis et al, 1990). No obstante, en muchos casos el interés se centra en simular la puesta en marcha biológica (colonización) del soporte “limpio”, por lo que se deben incluir los denominados “eventos iniciales”. Desafortunadamente, son escasos los trabajos que informen sobre datos experimentales y/o presenten modelos con sus parámetros para el fenómeno de colonización en sistemas anaeróbicos. En este capítulo, se incluye un modelo para la “cinética” de biofilm que considera una expresión de primer orden en la concentración de biomasa en el biofilm para la velocidad de pérdida “combinada” por esfuerzo de corte-decaimiento (Rittmann, 1982), y una expresión de primer orden en la concentración de biomasa en el “bulk” líquido para el fenómeno de adsorción- adherencia.

Para lograr el modelo que se busca, se deben incorporar las ecuaciones del modelo de biofilm y las correspondientes ecuaciones diferenciales para todas las especies biológicas relacionadas al mismo al modelo ya discutido de biomasa suspendida. La introducción de la función indicadora de presencia de biofilm  $\xi$  (FIPB) en las ecuaciones de balance para la biomasa en el modelo de reactor tanque agitado ideal hace posible el “switch” entre el modelo de crecimiento suspendido y el de crecimiento soportado mediante la asignación  $\xi=1$ . En efecto, la activación de la FIPB permite computar tanto los fenómenos inherentes a la biomasa suspendida necesarios para la colonización del reactor como el consumo de sustrato por las bacterias suspendidas y soportadas. Se considera oportuno incluir nuevamente las ecuaciones ya presentadas en la sección XVIII.2.2.1 (ec. 14 y 18) a los efectos de facilitar el seguimiento:

$$\frac{d}{dt}(VC_j) = Q_o C_j^o - Q_s C_j + \sum_{k=1}^{k=4} V Y_j^k \mu_k (X_k + \xi X_k^f)$$

$$\frac{d}{dt}(VX_k) = Q_o X_k^o - Q_s X_k + V(\mu_k - u_k)X_k - \xi V(K_{nd} X_k - K_{dd} X_k^f)$$

Con respecto a las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento de las especies biológicas soportadas se tiene, para una especie genérica:

$$\frac{d}{dt}(VX_k^f) = VK_{nd} X_k + V\mu_k X_k^f - VK_{dd} X_k^f \quad (50)$$

siendo  $K_{dd}$  el coeficiente global de “desprendimiento-decaimiento” de biofilm y  $K_{nd}$



el coeficiente de deposición neta; ambos en  $d^{-1}$ . Por ejemplo, para un caso específico se puede adoptar:

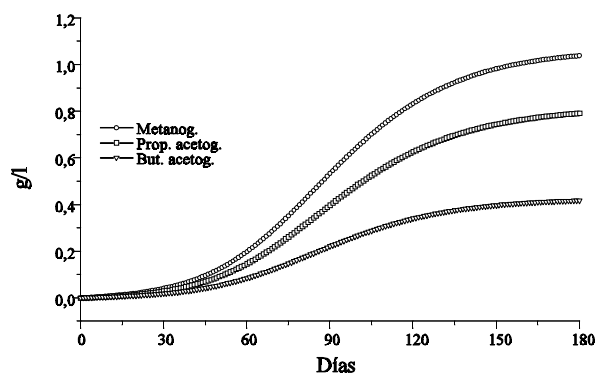
$$K_{dd} = \beta K_k = 1.4 \quad (51)$$

$$K_{nd} = 0.01d^{-1} \quad (52)$$

Si se incorporan las ecuaciones citadas, y se utilizan las constantes del ejemplo anterior, además de las últimamente referenciadas para el biofilm, se obtiene un modelo que al ser resuelto en forma similar a lo explicado para el caso anterior brinda la evolución de todas las variables en el tiempo. Por ejemplo, en la Fig. 17 se muestra el fenómeno de acumulación de biofilm en un CSTR. Un ejemplo de este tipo de análisis, reportado para sistemas aeróbicos con *P. aeruginosa*, puede verse en Characklis (1990).

#### BIBLIOGRAFÍA CITADA

- Andrews J. F., *Journal. Sanitary Engineering Division, Am. Soc. Civ. Eng.*, **95**, N° SA1, p. 95 (1969).



**Figura XVIII.17**  
Progresión de la acumulación de biofilm

- Andrews J. F., "Dynamic model of the anaerobic digestion process", *J. San. Engng Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng SA* **1**, 95-116 (1971).
- Angelidaki I, L. Ellegaard and B. Ahring, "A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition, *Biotechnology and Bioengineering*, **42**, 159-166 (1993).
- Burh H. O. and J. F. Andrews, "The thermophilic anaerobic digestion process", *Water Research*, **11**, 129-143 (1977).
- Characklis, W.G.; K.C. Marshall (Ed), *Biofilms*, Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc. (1990).
- Froment G. and K. Bischoff; *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
- Heyes, R. H. and Hall R. J.; *Biotechnology Letters*; **3**, (8),431-436 (1981).
- Hill D. T.; "A Comprehensive Dynamic Model for Animal Waste Methanogenesis"; *Transactions of the ASAE*; American Society of Agricultural Engineers; 0001-2351/82/2505, pp.1374 (1982).
- Hill D. T. and C. L. Barth; "A fundamental approach to anaerobic lagoon analysis. *In: Procesing and management of agricultural waste*. Cornell Agricultural Waste Management Conference Proceedings (1974).
- Hill D. T and C. L Barth, "A dynamic model for simulation of animal waste digestion", *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **10**, 2119-2143 (1977).
- Ierusalimsky, N. D.; "Bottle-necks" in metabolism as growth rate controlling factors", in *Microbial Physiology and continuous culture: Third International Symposium*, E. O. Powell, C.G.T. Evans, R. E. Strange and D.W. Tempest, Eds. (Her Majesty's Stationery Office, London), pp. 23-33. (1967).
- Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
- Lawrence, A. L. and McCarty P. L.: *Water Pollution Control Federation*; **41**, 2, R1-R7 (1969).
- Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York (1972).
- Loehr, R. C.; *Agricultural waste management*; *Academic Press*, New York (1974).
- McInerney, M.; Bryant P. and Stafford D. A.; *Anaerobic Digestion*, Proceedings of the First International Symposium on Anaerobic Digestion; University College, Cardiff; Applied Science Publishers; London, 91-98 (1971).
- Michaelis, L; Menten M. L.; *Biochemie*, **49**, 333-369 (1913).

---

**Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- Monod, J.; Recherches sur la Croissance des Cultures Bacteriennes, Hermann, Paris, 1942.
- Monod, J.; *Ann. Rev. Microbiol.*, **3**, 371-394 (1949)
- Mosey F. E.; "Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose"; *Wat. Sci. Tech.*; **15**, pp. 209-232 (1983).
- Rittmann B. E., "The effect of shear stress on biofilm loss rate", *Biotechnology and Bioengineering*, **24**, 501-506 (1982).
- Smith, P. H.; Studies of methanogenic bacteria in sludge. Completion Report N° EPA-600/2-80-093. National Technical Information Service, Springfield, VA 22161 (1980).
- te Boekhorst R. H; Ogilvie J. R.; Pos, J.; An overview of current simulation models for anaerobic digesters. *In: Livestock waste: A renewable resource*. R. J. Smith, ed. ASAE Publication N° 2-81. ASAE, St. Joseph, MI 49085 (1981).
- Wolfe, R. S.; Microbial biochemistry of methane - a study in contrasts. *In: Microbial Biochemistry*. J.R. Quayle, ed., **21**, University Park Press, Baltimore (1974).