



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Centro de Investigación en Tecnologías de la Información y Sistemas

Documento preliminar de tesis:

Automatización y modelado de un proceso de
biodegradación de fenol por biomasa
particulada

Que para obtener el título de Ingeniero en Electrónica y Telecomunicaciones presenta:

María Consuelo Cruz Gómez

Directores:

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez

Dr. Julio Weissman Vilanova

Pachuca de Soto, 26 de marzo de 2008

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de la instrumentación virtual y control de un proceso biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminada con compuestos xenobióticos, en este caso Fenol. El proceso en cuestión utiliza un reactor discontinuo alimentado (*Sequencing Batch Reactor*, SBR) con biomasa granular. Dicho reactor repite cíclicamente las etapas de llenado, aireación-reacción, sedimentación y extracción del efluente tratado. Para esto, se desarrollaron los dispositivos electrónicos y las herramientas informáticas necesarias para asegurar en forma automática los ciclos de operación del proceso en cuestión.

El modelo es una herramienta que permite estudiar el comportamiento del sistema bajo diversas condiciones de operación, sin necesidad de construir el sistema y someterlo a las condiciones de operación real. Se describen los diversos problemas existentes en el diseño de modelos biológicos, los cuales tienen una mayor complejidad ya que los eventos involucrados deben generalizarse. Así mismo, se trataron los aspectos que influyen en el diseño correcto del modelo.

Para la validación del modelo se presenta la aplicación de diversas técnicas estadísticas en las cuales afecta el número de muestras existentes. La metodología de diseño consistió propiamente en búsquedas exhaustivas. Se pueden implementar métodos de búsquedas en los cuales los conocimientos del experto sean utilizados, ya que es necesario contar con un pleno conocimiento del sistema.

A la Virgencita de Guadalupe y el Santo Enmascarado de Plata

AGRADECIMIENTOS

Esta sección se realiza al último, y una vez que se haya liberado la firma de impresión de tesis. Eso es completamente libre y puede ser tan sentimental, cotorra o profunda como se quiera. A diferencia de la dedicatoria aquí se le puede agradecer hasta al perro si se les da la gana.

Igualmente, esta sección es completamente accesorio y si no se tiene la intención de agradecer a nadie, pues simplemente se elimina y no hay ningún problema.

ÍNDICE GENERAL

Introduction	1
1. Instrumentación Virtual de un Reactor tipo SBBR	3
1.1. Introducción	3
1.2. Proceso SBR de biomasa fija	4
1.3. Reactor piloto y funcionamiento	6
1.4. Desarrollo de la interfaz virtual	8
1.4.1. Módulo de encendido/apagado	11
1.4.2. Ciclo automático	11
1.4.3. Simulador Gráfico	12
1.4.4. Control manual	12
1.5. Teleoperación	13
1.6. Conclusiones	16
2. Modelado del Proceso Biotecnológico	19

2.1. Introducción	19
2.2. Principio de funcionamiento de un biorreactor	20
2.3. Modelado general de biorreactores	22
2.4. Modelo de tasas de crecimiento	23
2.5. Consideraciones en el modelado	26
2.6. Conclusiones	27
3. Diseño y análisis del modelo de velocidad de degradación	29
3.1. Introducción	29
3.2. Metodología de análisis químico	30
3.3. Modelado de la cinética de degradación	31
3.4. Validación del modelo	32
3.5. Criterios de selección	34
3.6. Sensibilidad paramétrica	39
3.7. Conclusiones	41
Conclusiones	43
A. Cinéticas	45
B. Velocidad de crecimiento	49
Bibliografía	54

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Ciclos de Trabajo del SBR	4
1.2. Macroestructura de un gránulo	5
1.3. Diagrama esquemático del Reactor	7
1.4. Sistema físico	8
1.5. Diagrama electrico de la interfaz de potencia	9
1.6. Sistema gráfico.	10
1.7. Programación botón inicio/ reset.	11
1.8. Programación gráfica del ciclo de trabajo Automatico	12
1.9. Programación gráfica ciclo manual.	13
1.10. Funcionamiento de un servidor.	14
1.11. Configuración <i>web server</i>	14
1.12. Index	15
2.1. Ley de Monod.	24

2.2. Dinamica de crecimiento Haldane Andrews	25
2.3. Curva de aproximación	26
3.1. Perfiles de consumo.	32
3.2. Velocidad especifica de biodegradación	33
3.3. Velocidad especifica de biodegradación y perfiles de consumo para 245, 356, 481, 700, 921,1171 mg/L de concentración inicial de fenol para el modelo 1	36
3.4. Velocidad especifica de biodegradación y perfiles de consumo para 245, 356, 481, 700, 921,1171 mg/L de concentración inicial de fenol para el modelo 2	37
3.5. Velocidad especifica de biodegradación y perfiles de consumo para 245, 356, 481, 700, 921,1171 mg/L de concentración inicial de fenol para el modelo 3	38
3.6. Sensibilidad paramétrica K_i	39
3.7. Sensibilidad paramétrica K_s	40
3.8. Sensibilidad paramétrica q_{max}	40
3.9. Sensibilidad paramétrica n	40
B.1. Panel gráfico	52

ÍNDICE DE CUADROS

1.1. Ciclo de trabajo	7
2.1. Formas propuestas para la ecuación de velocidad	25
3.1. Modelos de prueba	35
3.2. Constantes obtenidas para la biodegradación del fenol	36

INTRODUCCIÓN

El agua es un compuesto indispensable en las actividades humanas principalmente para uso agrícola y doméstico. Sin embargo, la presencia de materias o sustancias indeseables que provienen de las industrias ha deteriorado de manera importante la calidad del agua superficial, freática y marina.

Este proyecto se enfocó en la biodegradación del fenol, el cual es un contaminante importante del agua debido a sus diversos usos industriales y a que en ocasiones se encuentra en concentraciones elevadas; para ello se emplearon gránulos aerobios cultivados en un SBR (*Sequencing Batch Reactor*).

Los reactores secuenciales discontinuos son sistemas de tratamiento de aguas residuales cuyo funcionamiento se basa en la repetición de ciclos que emplean la oxidación biológica para producir un efluente de calidad aceptable por eliminación en este caso de fenol, Los sistemas SBR tienen un ciclo de trabajo que consta de cinco etapas: llenado, aireación-reacción, sedimentación, extracción y purga-reposo.

La biomasa granular son agregados microbianos con una forma externa esférica que presentan elevadas velocidades de sedimentación y por consiguiente permiten obtener una buena separación sólido-líquido. Además tienen la capacidad de soportar grandes cargas orgánicas.

En este trabajo se realizó la instrumentación de un reactor para granulación y operación de biomasa granular aerobia, ya que pueden obtenerse grandes concentraciones de biomasa activa y capaz de biodegradar fenol.

La automatización del proceso se hizo a partir del diseño de un instrumento virtual que nos permite supervisar y controlar el sistema desde la computadora. Un instrumento virtual es un módulo de software que intenta simular cada uno de los aspectos funcionales de un instrumento real.

Debido a que el proceso funciona continuamente en ciclos que se repiten en forma automatizada, es importante contar con herramientas que permitan monitorear en todo momento el estado de operación del sistema.

Así mismo se trataron los aspectos que influyen en el diseño adecuado del modelo de velocidad de degradación. El modelado es una herramienta que permite estudiar el comportamiento del sistema bajo diversas condiciones reales de operación, sin necesidad de construir el sistema y someterlo a las condiciones de operación real. Una vez que se ha determinado la función del modelo, es necesario decidir qué tipo de modelo se va a construir y su manera de implementación.

Este trabajo se organiza según se describe a continuación. En el capítulo 1 se presenta la automatización de un proceso biológico para la degradación del fenol, utilizando biomasa fija cultivada en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada. Posteriormente en el capítulo 2 se hace referencia a los aspectos generales necesarios para el modelado de tasas de crecimiento y consumo de sustrato. Finalmente en el capítulo 3 se presenta el modelo propuesto para este fenómeno y algunas hipótesis estadísticas que nos permiten validar y establecer la correlación existente.

CAPÍTULO 1

INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL DE UN REACTOR TIPO SBBR

1.1. Introducción

En este capítulo se presenta la automatización de un proceso biológico para la degradación del fenol, utilizando biomasa fija cultivada en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada.

El fenol es un importante intermediario en la síntesis industrial de diversos productos, tales como aspirina, colorantes y principalmente resinas fenólicas utilizadas en plásticos y adhesivos. También se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. Debido a sus múltiples usos, se le encuentra frecuentemente en el medio acuático, donde ejerce efectos negativos.

En virtud de lo anterior, es necesario contar con procesos de tratamiento eficiente, que permitan controlar las emisiones de fenol al medio acuático. Una alternativa eficiente es la de los tratamientos biológicos con biomasa fija, los cuales se han desarrollado principalmente para sistemas aeróbios.

Para que el proceso en cuestión funcione correctamente, es necesario programar ciclos de

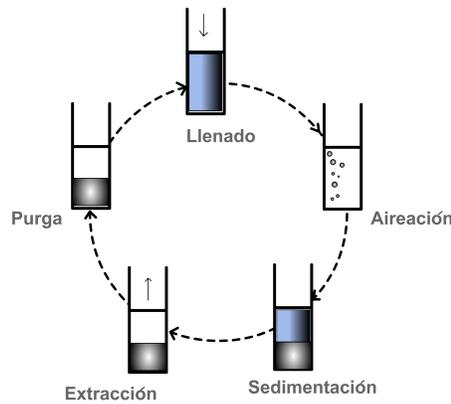


Figura 1.1: Ciclos de Trabajo del SBR

trabajo, lo cuales se repiten continuamente. Con el fin de reducir el trabajo de los operadores del proceso, así como optimizar el proceso de biodegradación, es necesario contar con un sistema automatizado para la conducta del reactor.

Este capítulo muestra el sistema de operación automatizada desarrollado para el reactor piloto. En la sección siguiente se presenta el modo de operación SBR, con el fin de poner de manifiesto las necesidades de instrumentación de este tipo de procesos. Enseguida se presenta el sistema que fue automatizado, tanto sus componentes físicos como la interfase de potencia y de aislamiento con que se cuenta.

La sección siguiente está consagrada al sistema de visualización y automatización virtual que fue realizado en este trabajo de tesis; en esta sección se detallan cada uno de los componentes del sistema virtual que fue desarrollado. Debido a la necesidad de contar con un medio de seguimiento remoto para el sistema, se desarrolló un módulo de teleoperación del proceso que funciona por protocolo TCP/IP. El módulo y su operación se detallan en la sección 1.5. Por último, se presentan las conclusiones del capítulo.

1.2. Proceso SBR de biomasa fija

Un sistema SBR es una variante del proceso de lodos activados tradicional que surgió a principios de la década de los setenta y que emplea una secuencia de ciclos. Tal como se operan hoy en día, todos los sistemas SBR tienen cinco etapas: llenado, aireación-reacción, sedimentación, extracción y purga-reposo, tal como se ilustra en la figura 1.1



Figura 1.2: Macroestructura de un gránulo

La reacción de un reactor SBR opera en modo *batch* una vez que el influente se encuentra en el reactor y se activa la aireación. La diferencia principal entre un SBR y un sistema típico de lodos activados es que mientras el proceso clásico de lodos activados está orientado en el espacio, el proceso SBR se orienta en el tiempo, pudiendo operar en espacios más reducidos.

El SBR presenta algunas ventajas con respecto al proceso convencional de lodos activados. Puesto que en un SBR el influente se puede mantener en el reactor hasta que se trata, esto puede reducir al mínimo la deterioración de la calidad del efluente asociada a cargas puntuales del influente. Así mismo, se evita el lavado de biomasa debido a fluctuaciones en el caudal de entrada.

Los sistemas SBR son típicamente utilizados para caudales iguales o menores a 5 millones de galones por día [9]. Debido a que estos sistemas tienen una superficie relativamente pequeña, son muy útiles en áreas en donde se tienen limitaciones de terreno.

Sin embargo, los sistemas de SBR tienen también algunas desventajas, relacionadas generalmente con un nivel más alto de sofisticación del control. Dado que los elementos críticos de un sistema de SBR son los controles, las válvulas automáticas y los interruptores automáticos, estos sistemas pueden necesitar un mayor mantenimiento que los sistemas convencionales de lodos activados [9].

Los gránulos aerobios son un caso especial de desarrollo de biopelículas. Los gránulos pueden ser considerados como agregados microbianos más densos que los lodos activados y con forma externa esferoidal. En la figura 1.2 se muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de un gránulo aerobio con 40 días de formación.

Se ha empleado la tecnología granular aerobia en reactores SBR [4], en cuyo caso el sistema se denomina SBBR (*Sequencing Batch Biofilm Reactor*). El sistema empleado consistía en una columna de burbujeo, en la cual el agua residual es tratada en aerobiosis con biomasa granular. Al comienzo de todos los ciclos se agrega agua residual al reactor, dando inicio a la aireación y a la conversión de la materia orgánica. Al final del ciclo, la aireación se apaga y los gránulos sedimentan en pocos minutos, mientras que el efluente clarificado es removido por la parte superior del reactor. Así, estos autores obtuvieron una alta concentración de biomasa y elevados porcentajes de remoción de materia orgánica en un solo reactor, utilizando un agua residual sintética.

Se ha utilizado un sistema semejante pero a mayor escala para el tratamiento de melazas con buenos resultados [17]. También se ha reportado el uso de la tecnología de granulación aerobia en el tratamiento de aguas residuales con altas cargas de contenido orgánico, nitrógeno y fósforo [15].

1.3. Reactor piloto y funcionamiento

El sistema utilizado consiste en una columna de burbujeo, en el cual el agua residual es tratada en aerobiosis en un ciclo de pocas horas con biomasa que se encuentra en forma de gránulos.

El proceso inicia cuando el líquido influente es bombeado al reactor en forma uniforme para establecer contacto entre los microorganismos y la materia orgánica que contiene. Posteriormente se abre la válvula de aire; en este periodo se produce la biodegradación de fenol, por medio de biomasa fija en forma de gránulos. Los gránulos microbianos consumen la materia orgánica en presencia del oxígeno.

Al interrumpir la aireación empieza la fase de sedimentación, en la cual se separan los gránulos por gravedad. Luego de un tiempo suficiente para producirse una buena separación entre los granulos y el agua sobrenadante, se activa automáticamente la bomba de extracción. En esta etapa se extrae el efluente tratado, logrando excluir los gránulos microbianos sedimentados, evitando el lavado del reactor. En el cuadro 1.1 se muestra el ciclo de trabajo empleado así como los tiempos de operación más utilizados.

En la figura 1.3 se muestra la representación esquemática del sistema. El reactor es de vidrio, tiene una altura de 147 cm y un diámetro interior de 5.4 cm. La alimentación y la extracción se llevan a cabo mediante bombas peristálticas Masterflex, que son operadas desde

Cuadro 1.1: Ciclo de trabajo

Etapa	Tiempo (min)
Adición del influente	2
Aireación	172
Sedimentación	4
Extracción del efluente	2

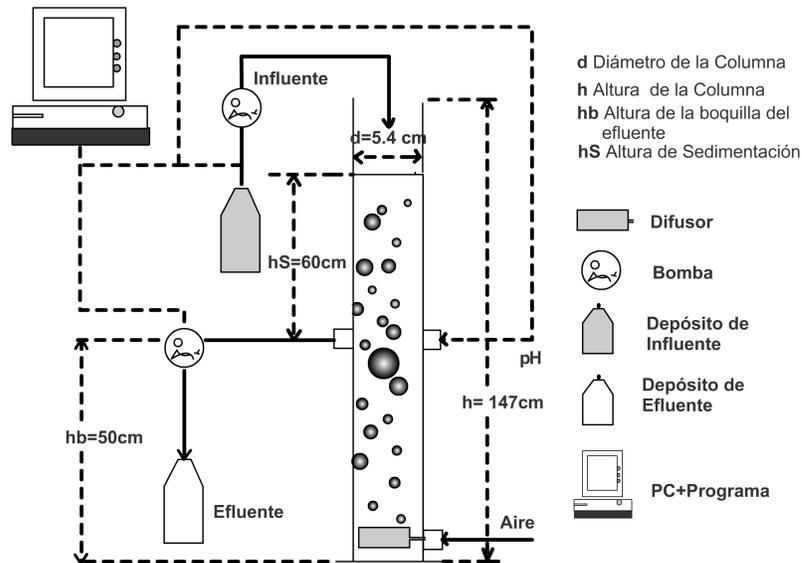


Figura 1.3: Diagrama esquemático del Reactor

una computadora; así mismo, cuenta con un medidor volumétrico de flujo de aire para dosificar la entrada de este. La figura 1.4 es el sistema instalado, con la interfaz de potencia, la bomba de extracción, la bomba de alimentación, la columna de burbujeo, la PC, y el medidor volumétrico de aire.

Para la instrumentación se utilizó la tarjeta de adquisición (DAQ) *National Instruments NI6024-E*, que cuenta con un bus PCI, 16 entradas analógicas con una resolución de entrada de 12 bits y una velocidad de muestreo de $200KS/s$, 2 salidas analógicas, con una resolución de 12 bits, 8 E/S digitales, 2 temporizadores de 24 – bits y un disparador digital [3].

Se requirió de una interfaz que nos permitieran realizar la interconexión entre la tarjeta de adquisición de datos y los dispositivos actuadores del sistema. Para el sistema de aislamiento, requeríamos de salidas digitales a relevador, las cuales permiten encender y apagar los dispositivos de alimentación.



Figura 1.4: Sistema físico

Para este circuito se pensó en utilizar un buffer (74LS245) que funcione como interfaz entre las salidas digitales de 5V de la tarjeta de adquisición de datos y los relevadores que permiten el paso de voltaje de corriente alterna de 120V. Al construir el circuito, se utilizó un transistor NPN en saturación para que funcionara como switch, entregando 5V a los relevadores. De esta forma se logró, a través de las salidas digitales de la tarjeta, controlar el paso de voltaje de corriente alterna de 120V. El esquema de la interfaz desarrollada se muestra en la figura 1.5.

1.4. Desarrollo de la interfaz virtual

El ambiente de desarrollo *LabVIEW* tiene su principal aplicación en sistemas de medición, monitoreo de procesos y aplicaciones de control. Ejemplos de esto pueden ser algunos sistemas de monitoreo en transportación, laboratorios para clases en universidades y en procesos de control industrial [5].

Por su amplia aceptación en la industria, así como por su facilidad de uso, se eligió este programa para el desarrollo del sistema de instrumentación y teleoperación, ya que permite crear el instrumento virtual de una manera rápida y visiblemente atractiva para el usuario [14].

La programación en *LabVIEW* se divide en el diagrama a bloques y la interfaz gráfica.

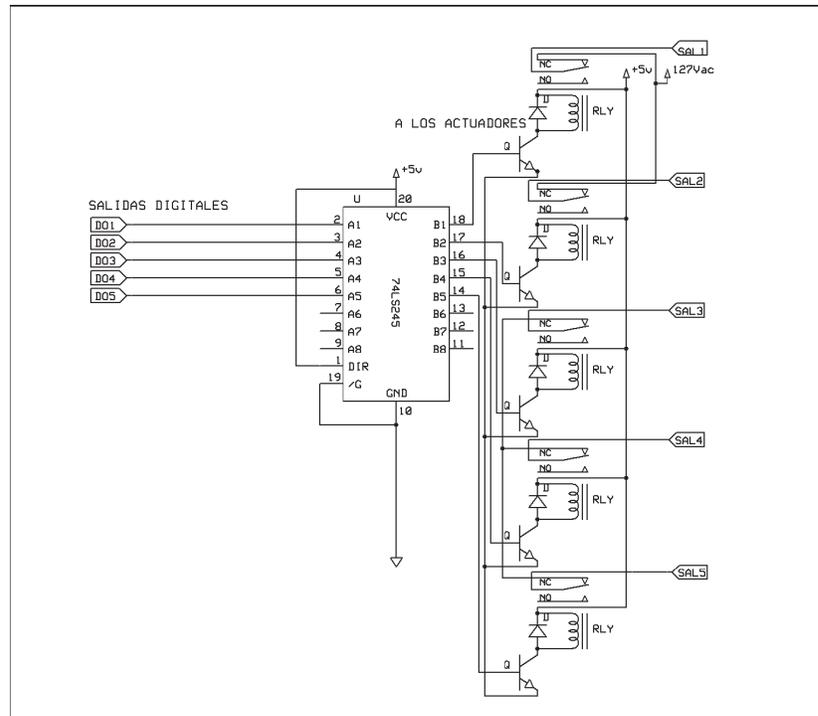


Figura 1.5: Diagrama eléctrico de la interfaz de potencia

Estas dos ventanas interactúan simultáneamente: la primera detalla los algoritmos de trabajo y la segunda se enfoca en el presentación que el usuario final maneja. En la figura 1.6 se muestra la interfaz gráfica del instrumento desarrollado, la cual se subdivide en los siguientes módulos:

- A** Módulo de encendido/apagado del sistema.
- B** Etapa de manejo automático del ciclo diseñado para el ingreso de los tiempos de duración del proceso.
- C** Visualización gráfica del estado de operación del sistema, en el cual se muestra en la parte superior el nombre del proceso actual que desarrolla y los componentes del sistema.
- D** Botones de control manual.

En las secciones siguientes se describe el desarrollo de cada uno de los módulos desarrollados.

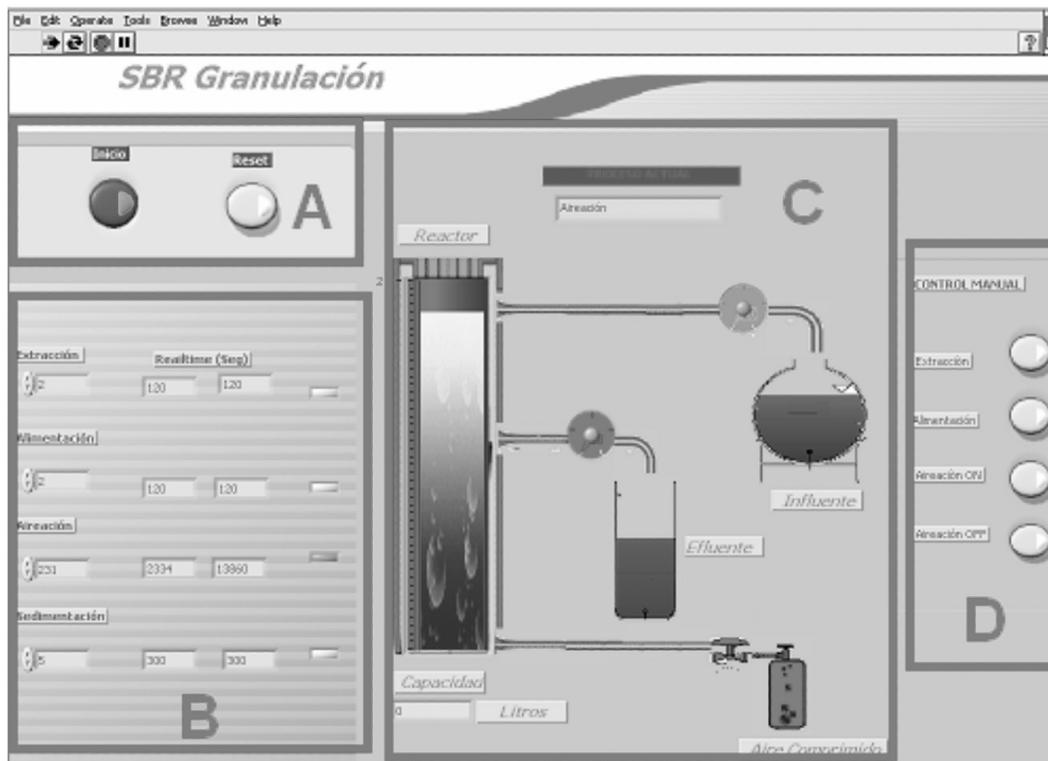


Figura 1.6: Sistema gráfico.

1.4.1. Módulo de encendido/apagado

Esta sección fue diseñada para la activación del programa. Como se ilustra en la figura 1.6 se cuenta con un botón de inicio, así como con un reset en caso de emergencia, que permite abortar cualquier acción que se esté realizando, poniendo las salidas digitales en 0.

En la figura 1.7 se detalla el diagrama a bloques de la sección de inicio/reset. En la sección 1 se visualiza el botón de inicio, que actúa en el ciclo *FOR*, el botón reset actúa dentro del ciclo *WHILE* en la sección 2, activándose y abortando toda acción del ciclo automático.

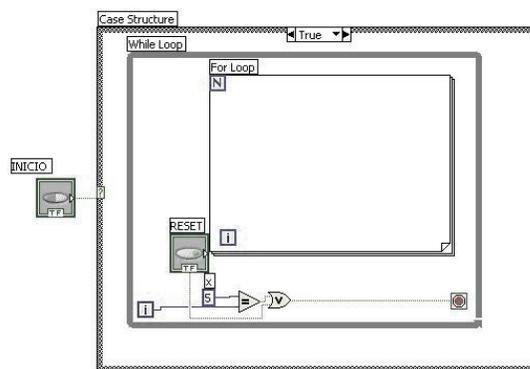


Figura 1.7: Programación botón inicio/ reset.

1.4.2. Ciclo automático

Una de las características principales de los SBR es su funcionamiento en ciclos de trabajo que se repiten continuamente para óptimos resultados. La figura 1.6 muestra la etapa de programación automática del ciclo de trabajo; estos datos son introducidos en los cuadros de texto o combo, utilizando minutos; al estar activado, el indicador luminoso cambia de color, de gris a azul celeste; de igual forma, se indica el tiempo en segundos de proceso activo y el número de segundos al término del ciclo en los combos continuos.

En la figura 1.8 se muestra una parte del diagrama de bloques de la etapa de aireación. En la zona A se muestra una salida digital de la DAQ por el canal 0. La región B es donde se ubica el botón de paro del ciclo de trabajo y puede ser activado por el botón de reset o cuando se termina el tiempo programado por el usuario. En el área C se indica el tiempo, en segundos, de duración total de esa etapa, tal como previamente fue introducido por el usuario. En la zona

D se muestra el tiempo en segundos que ha transcurrido desde el inicio del ciclo. En la zona E se muestra la activación del indicador luminoso (LED). La región F representa un retardo de 100 ms, el cual evita que el sistema se sature, permitiendo el desempeño de múltiples tareas a la vez. Por último en la zona G se encuentra el control de tiempo de duración del ciclo indicado en minutos; éste es comparado con el indicador de la zona D, al coincidir ambos el ciclo concluye y se inicia el siguiente.

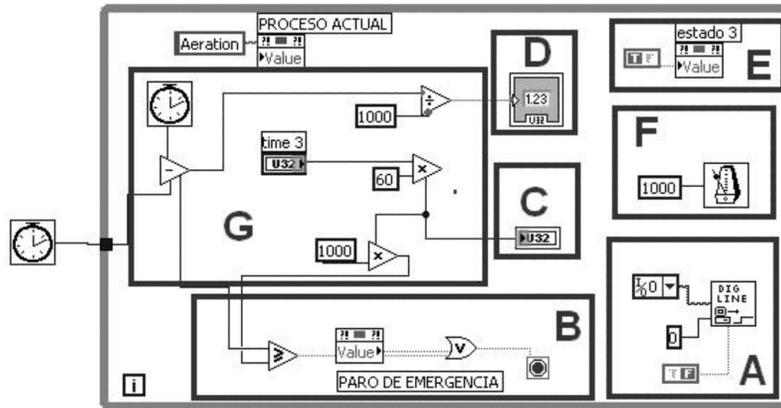


Figura 1.8: Programación gráfica del ciclo de trabajo Automático

1.4.3. Simulador Gráfico

El sistema cuenta con un diseño gráfico, una modalidad interactiva del SBR, plasmando el influente, el efluente, la válvula de aire, la columna de aireación y el indicador de estado actual. Este último se muestra en un combo de texto en la parte superior de la sección como se indica en la figura 1.6

1.4.4. Control manual

Esta etapa, diseñada para la experimentación o emergencias, no afecta los ciclos automatizados de operación. El usuario accede al control de las bombas y la válvula de aireación en un orden aleatorio (Figura 1.6).

En la figura 1.9 se manipulan directamente las salidas digitales de la tarjeta: alimentación 1, extracción 2, aireación 3 y sedimentación 4.

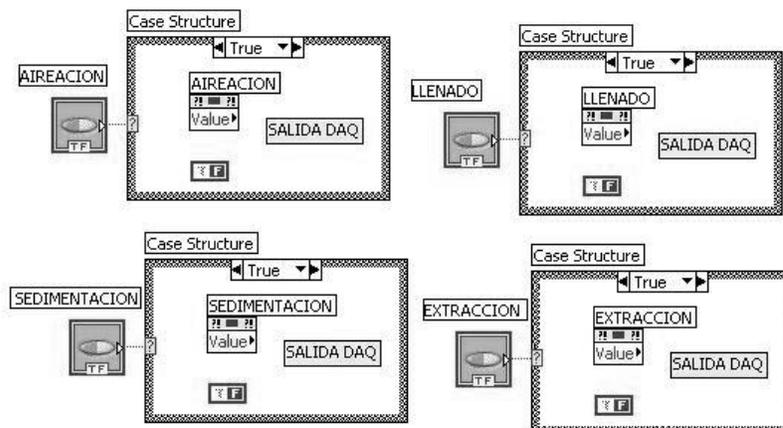


Figura 1.9: Programación gráfica ciclo manual.

1.5. Teleoperación

Para la puesta en marcha en línea de este modelo, es necesario el funcionamiento de un servidor web que controle dispositivos capaces de modificar la operación de planta. El programa de instrumentación y teleoperación operará sobre el reactor piloto, esperando conseguir las reacciones bioquímicas necesarias y lograr el ahorro de tiempo, dinero y esfuerzo humano para la operación del proceso, debido a que no se tendrá la necesidad de una presencia física para la supervisión del mismo.

En la figura 1.10 se muestra la exploración Web, así como el servidor manejado por el administrador y que controla el sistema. El cliente debe contar con un explorador para visualizar el programa y cumplir con los términos de seguridad para acceder al control del proceso.

Un explorador se comunica con un servidor Web a través de un Protocolo de Transferencia de Hipertexto (HTTP, *HiperText Transfer Protocol*). Aparte de Labview, se requirió de un programa adecuado para el manejo dinámico de etiquetas de marcado y contenido ejecutable. En el contenido del texto descriptivo y en las diferentes etapas del sitio Web. Macromedia Flash cuenta con elementos de diseño capaces de crear películas y aplicaciones interactivas.

Un servidor está definido como una aplicación informática o programa que realiza algunas

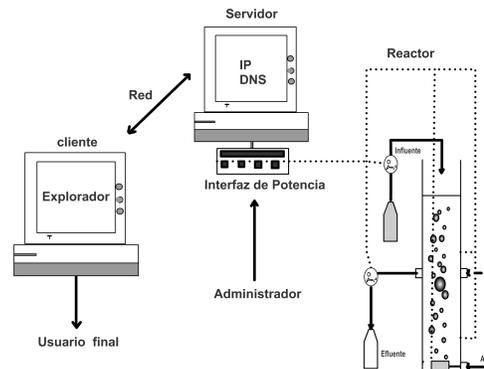


Figura 1.10: Funcionamiento de un servidor.

tareas en beneficio de otras aplicaciones llamadas clientes [19]. Labview cuenta con un modulo de servidor web en el cual compila las configuraciones básicas de este servicio. La primera configuración para este servicio necesita contar con el direccionamiento IP adecuado.

Algunos servicios habituales son los servicios de archivos, que permiten a los usuarios almacenar y acceder a los archivos de una computadora y los servicios de aplicaciones, que realizan tareas en beneficio directo del usuario final. Este es el significado original del término. Es posible que una computadora cumpla simultáneamente las funciones de cliente y de servidor. En la figura 1.11 muestra la configuración de las funciones básicas del servidor, archivo raíz y puerto de salida.

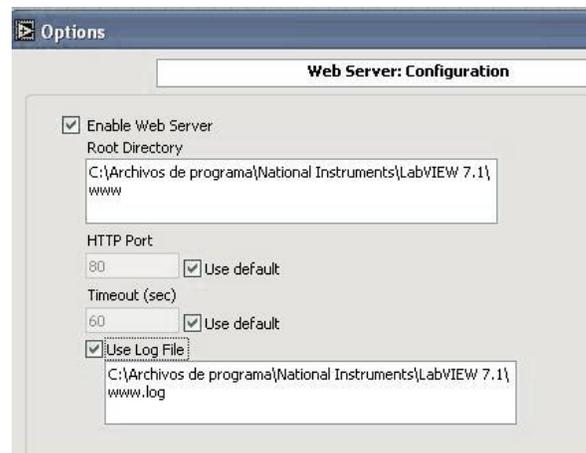


Figura 1.11: Configuración *web server*.

El index, la página principal del servidor, se desarrolló en *Macromedia Flash*; contiene una

introducción y descripción detallada del proceso (Figura 1.12).



Figura 1.12: Index

Las acciones básicas del sistema de instrumentación y teleoperación son las siguientes: el proceso inicia cuando el usuario accede a la página principal o Index o página principal, como se ilustra en la figura 1.6, en este caso se tiene un dominio local y se procede a accionar el menú de teleoperación; ahí se refiere al panel principal de la instrumentación, que da inicio al ciclo de trabajo con el bombeo del líquido influente al reactor en forma uniforme para establecer contacto entre los microorganismos y la materia orgánica que contiene. Posteriormente se abre la válvula de aire; en este periodo se produce la biodegradación de fenol ya que los gránulos microbianos consumen la materia orgánica en presencia de oxígeno. Al interrumpir la aireación empieza la fase de sedimentación, en la cual se separan los gránulos por gravedad. Estas acciones se realizan en periodos de tiempo predefinidos y en ciclos, los cuales pueden ser modificados fácilmente por el operador. Por otra parte también pueden realizarse acciones manuales desde el panel de control virtual sin que se requiera presencia física del operador. Es necesario mantener el proceso en operación continua durante varias semanas, especialmente en la etapa de granulación de la biomasa.

El sistema de teleoperación, si bien es funcional, en este momento no se encuentra en operación debido a que no se cuenta con un permiso por parte de Telecomunicaciones de la UAEH para publicar el sitio.

1.6. Conclusiones

El sistema desarrollado se encuentra en operación continua desde septiembre del 2005. Cumple con todos los requerimientos para su buen funcionamiento, ya que permite llegar a las metas establecidas y facilita al usuario la operación del sistema en el proceso de experimentación y sin necesidad de la presencia física.

En la fase inicial se requería de una bitácora para detallar el inicio del ciclo de trabajo y en caso de haber algún problema saber, la hora exacta a la cual se produjo. Esto presentaba algunos problemas con la memoria, debido a que constantemente se accedía a ella, saturando el procesador. Dado el buen funcionamiento del sistema, la bitácora ya no fue necesaria ya que los tiempos de trabajo coincidían con los programados.

En el tiempo de operación transcurrido han surgido algunos problemas tales como las constantes fallas de electricidad del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ). Estas llevaron a programar una salida digital del programa para activar el buffer, de modo que las sobrecargas nunca llegaran a los dispositivos actuadores si el programa no estaba en operación. Cuando esto sucedió se dio la pérdida de la comunidad microbiana, así como de un tiempo de experimentación.

Cabe destacar que el sistema ha sido modificado de acuerdo a los percances surgidos. Así mismo se capacitó a los usuarios para un manejo adecuado, la conexión adecuada de los dispositivos y para resolver los problemas surgidos en el sistema. En dado caso que se presente un problema en los dispositivos de potencia o la computadora, se procede al ciclo manual, en espera del experto.

Para la interfaz de teleoperación, se procedió a realizar diversas pruebas con un cliente interno, la PC de la encargada directa del proceso químico (Dr. Gabriela Vázquez); durante un periodo de 6 meses pudo acceder al proceso y se comprobó su efectividad.

El espacio para publicar consistía en un apartado en la página universitaria; entre los requerimientos solicitados están la conexión a la red universitaria, el puerto liberado y estándares de seguridad.

El principal problema para dicha publicación fue que no existe ninguna roseta posible para su conexión. Así comenzó una búsqueda para posibles soluciones y una de ellas fue trabajar con la red inalámbrica universitaria. En el CIQ no se cuenta con esta opción, dado que existe un aparato de resonancia magnética que restringe este sistema. Así, en espera de una solución el departamento de telecomunicaciones propuso equipo más robusto para la conexión, el cual se espera.

CAPÍTULO 2

MODELADO DEL PROCESO BIOTECNOLÓGICO

2.1. Introducción

Un modelo puede definirse como una representación cuantitativa o cualitativa de un sistema. Este sistema debe mostrar las relaciones entre los diversos factores que son de interés para el análisis que se lleva a cabo [11]. Un modelo es de importancia porque permite estudiar el comportamiento de un sistema bajo diversas condiciones, sin necesidad de construir el sistema y someterlo a las condiciones reales de operación.

En ocasiones, se aplica la metodología del modelado al estudio de sistemas reales, con el objeto de determinar cuál será el futuro estado del sistema o bien a procesos de diseño. Un ejemplo de esta aplicación son los modelos de procesos biotecnológicos.

Los modelos de comportamiento son generalmente de naturaleza cuantitativa. De ellos se pueden obtener características del sistema, tales como exactitud o rapidez de respuesta, tomando en cuenta las características de los componentes y su interacción.

Esta etapa de diseño es complicada cuando el sistema consiste en organismos vivos. A

diferencia de las leyes de la física conocidas, la mayoría de los modelos biológicos confían en expresiones matemáticas empíricas.

En este capítulo se describe de forma general el modelado de la cinética microbiana para procesos biotecnológicos que permite la descripción matemática de la velocidad de biodegradación o la velocidad de consumo del sustrato. La sección 2.2 presenta las ideas básicas de operación de un reactor. En la sección 2.3 se muestra un modelo general para reactores, asumiendo que se trata de un tanque perfectamente mezclado y el análisis en un pequeño volumen de éste es equivalente en cualquier parte del reactor. La parte fundamental son las expresiones para tasas específicas de crecimiento, las cuales se discuten en la sección 2.4. Por último, en la sección 2.5 se presentan algunos de los problemas existentes en el modelado de bioprocesos, basados en experimentos efectuados en modo *batch*.

2.2. Principio de funcionamiento de un biorreactor

El principio de los procesos biotecnológicos consiste en aprovechar las reacciones metabólicas de los microorganismos para consumir un cierto sustrato o bien obtener algún tipo de producto. Para el modelado de biorreactores podemos resaltar las variables de estados principales que son:

Sustrato (S) Se refiere en general a los nutrientes que se introducen al reactor y específicamente a aquél que sirve como fuente de energía para el crecimiento microbiano. En general estos elementos son monitoreados en la etapa de cultivo.

Biomasa (X) Son los microorganismos que se encuentran en el biorreactor; estos pueden ser de una sola especie, ó una población mixta.

Producto (P) Es el componente resultante de la reacción bioquímica. Estos productos pueden ser variados y en algunos casos indeseables. En los procesos de biodegradación, los productos deben ser menos tóxicos que el sustrato. Estos productos a su vez pueden ser consumidos por alguno de los microorganismos del sistema; en este caso se dice que el producto es un intermediario.

Dependiendo de los objetivos del bioproceso y los microorganismos, el objetivo del proceso puede ser la producción de biomasa; por ejemplo, en el caso de producción de levadura. Así mismo, el objetivo del biorreactor puede ser la biosíntesis de componentes particulares (etanol)

en el caso de la fermentación alcohólica. Por último, el objetivo de un bioreactor puede ser el consumo de un sustrato; tal como ocurre en procesos de degradación de contaminantes.

De acuerdo al tipo de microorganismos, estos pueden encontrarse suspendidos o tener un soporte homogéneo [3].

Los diversos modos de operación de los reactores están en función de la escala de la operación y la cinética de la reacción. Su análisis, sin embargo, se efectúa según los principios de diseño de reactores químicos convencionales. Se distinguen tres modos de operación principales:

Batch: Sistema por lotes que contiene un volumen constante desde la alimentación y durante todo el proceso. Al inicio se introducen los microorganismos, los nutrientes y el sustrato al reactor. La biomasa o el producto final se obtienen al final de la operación. Este sistema proporciona gran flexibilidad, especialmente si el proceso en cuestión implica una amplia variedad de productos que se elaboran a escala relativamente pequeña [8].

Fedbatch: Trabaja como el modo *batch*, con la única diferencia de que el volumen durante el proceso no es constante con un flujo de entrada variable y sin flujo de salida. Esta forma de operación permite un mejor control del crecimiento de la biomasa.

Chemostat: Modo de trabajo continuo caracterizado por un flujo de entrada igual al flujo de salida, presenta las siguientes ventajas: un menor costo de mano de obra debido a la eliminación de operaciones tales como el repetido llenado y vaciado del reactor, una mayor constancia en las condiciones de reacción y, por lo tanto, mayor constancia en la calidad del producto.

El reactor de tanque con agitación continua (RTAC) consiste en un tanque con buena agitación. Una primera aproximación que describe más apropiadamente su funcionamiento se basa en la suposición de que su contenido está perfectamente mezclado. Como consecuencia de ello, el efluente tiene la misma composición que el contenido. Los reactores sin concentraciones homogéneas en los cuales se distinguen los componentes son utilizados en los procesos donde una agitación sería imposible o innecesaria según los objetivos del proceso. Cuando se asume que el proceso es homogéneo, entonces puede ser descrito por ecuaciones diferenciales. En caso contrario se plantean ecuaciones parciales.

2.3. Modelado general de biorreactores

El principio de funcionamiento de los reactores involucra la transformación del sustrato. Las reacciones biológicas que están involucradas pueden clasificarse en dos categorías: reacciones de crecimiento microbiano y reacciones catalizadas por enzimas (también llamadas reacciones bioquímicas o biotransformaciones).

Considerando un pequeño elemento de volumen en un reactor, y lo que en éste sucede en un intervalo de tiempo, puede establecerse un balance de materia. El procedimiento general es el siguiente:

$$\text{variación} = \text{entrada} - \text{salida} + \text{producción} - \text{consumo}. \quad (2.1)$$

Estos cuatro términos constituyen el balance de materia. En este caso se considera el consumo de sustrato, el crecimiento de la biomasa, así como la producción y consumo de metabolitos intermediarios. Esto puede ser expresado en forma de ecuaciones diferenciales.

Las consideraciones específicas del sistema bajo estudio (descrito en el capítulo 1), nos indican que, al ser un reactor discontinuo no hay flujos de entrada ni de salida. El tanque inicialmente se alimenta con el sustrato y la biomasa. Ningún elemento se introduce durante la reacción, la cual se detiene cuando todo el sustrato ha sido consumido. El volumen del medio es constante.

La dinámica de crecimiento de la población de microorganismos con un sustrato limitante en un reactor agitado en modo *batch* se describe con las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dX(t)}{dt} = \mu(t)X(t), \quad (2.2)$$

el consumo de un sustrato S_i :

$$\frac{dS_i(t)}{dt} = -q_i X(t), \quad (2.3)$$

la producción y consumo de metabolitos I_j :

$$\frac{dI_j(t)}{dt} = -q_j(t)X(t) + \nu_j(t)X(t), \quad (2.4)$$

donde $X(t)$ es la concentración de la población de microorganismos (biomasa) en el reactor, $\mu(t)$ es la tasa de crecimiento microbiana específica, $q_i(t)$ es el coeficiente de consumo del sustrato $S_i(t)$ por la biomasa, y $\nu_j(t)$ es la tasa específica de producción del metabolito $I_j(t)$.

2.4. Modelo de tasas de crecimiento

Las características bioquímicas de un microorganismo incluyen un gran número de componentes y vías de reacción de complejidad considerable. La aproximación más común a un modelo cinético microbiano es suponer que las propiedades de la biomasa son características invariables del sistema sustrato-microorganismo. Estos modelos se consideran no estructurados o de caja negra, debido a que se busca ajustar una ecuación al comportamiento general del bioproceso, sin describir las vías metabólicas que ocurren dentro de los microorganismos.

Los productos se generan conforme al sustrato se consume y en estas circunstancias se adapta la velocidad de crecimiento microbiano como la base del procedimiento. Lo anterior está asociado con la posibilidad de considerar la eliminación de sustrato del medio y su subsiguiente metabolismo obedece a leyes más simples.

Como puede esperarse desde el punto de vista microbiológico, el interés predominante ha estado en el crecimiento de los microorganismos, y consecuentemente las ecuaciones que describen esta cinética. Los objetivos en el desarrollo de cualquier ecuación de velocidad incluyen [2]:

1. La separación de los parámetros físicos, principalmente de aquéllos que implican concentraciones y factores geométricos, de aquéllos de naturaleza bioquímica y microbiana.
2. Simplicidad en lo concerniente a forma funcional.
3. Un número pequeño de coeficientes cinéticos.
4. Universalidad en el sentido de que la misma forma funcional de ecuación sea aplicable a más de un sistema sustrato-microbio.

Es altamente deseable que las ecuaciones de velocidad sean similares algebraicamente. No puede esperarse que dos ecuaciones totalmente diferentes se apliquen al mismo sistema sustrato-microbio en disposiciones geométricas diferentes.

Algunas características de las reacciones microbiológicas que describen una cinética adecuada incluyen fases líquidas y sólidas, su falta de selectividad y el hecho de que son autocatalíticas; es decir la velocidad de reacción global depende de la cantidad de masa microbiana presente en el biorreactor.

Un microorganismo expuesto a condiciones dadas de temperatura, pH y nutrientes, tiende a sobrevivir y reproducirse. Esto supone un proceso de adaptación y metabolismo. Especies variadas de microorganismos, aunque difieren en tamaño y forma, tienen básicamente una organización celular similar.

Sobre la base de un análisis teórico y de la experimentación adecuada, Monod propuso que el mecanismo corresponde a la ecuación siguiente :

$$\mu S(t) = \frac{\mu_{max} S(t)}{K_s + S(t)} \quad (2.5)$$

donde $\mu(S(t))$ es la tasa específica del crecimiento microbiano, la cual depende del sustrato, μ_{max} es la tasa de crecimiento máxima y K_s es la constante de afinidad de Monod. En la Figura 2.1 se muestra la tasa de crecimiento contra la concentración del sustrato, donde K_s determina la velocidad de crecimiento y μ_{max} el valor máximo a donde tiende la curva.

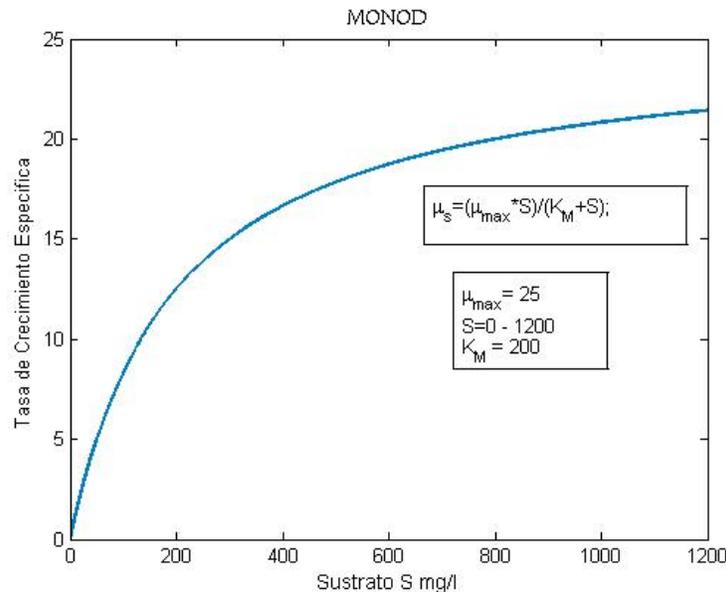


Figura 2.1: Ley de Monod.

La inhibición por sustrato es contemplada por la expresión Haldane- Andrews, que fue inicialmente utilizada para describir la inhibición en reacciones enzima-sustrato.

$$\mu S(t) = \frac{\mu_{max} S(t)}{K_s + S(t) + \frac{S(t)^2}{K_i}} \quad (2.6)$$

donde: $\mu S(t)$ el crecimiento microbiano, μ_{max} es la tasa de crecimiento máxima, $S(t)$ el Sustrato, K_s la constante de afinidad y K_i la constante de inhibición debida al sustrato. Esto

Cuadro 2.1: Formas propuestas para la ecuación de velocidad

Autor	Ecuación
Tessier(1942)	$\mu S = \mu_{max} (1 - e^{-\frac{S}{n}})$
Monod(1949)	$\mu S = \mu_{max} \frac{\kappa_3 S}{1 + \kappa_3 S}$
Moser(1958)	$\mu S = \mu_{max} \frac{(\kappa_3 S)^n}{1 + (\kappa_3 S)^n}$
Contois(1959)	$\mu S = \mu_{max} \frac{\kappa_3 S}{g(M) + \kappa_3 S}$
Powell(1967)	$\mu S = \frac{\mu_{max}}{2\kappa_i^2} [[1 + (\kappa_i)^2 + \kappa_3 S] - [1 + (\kappa_i)^2 + \kappa_3 S^2 + 4\kappa_3 S^{\frac{1}{2}}]]$

donde κ_3 es un coeficiente cinético.

significa que los microorganismos disminuyen su velocidad de crecimiento a concentraciones elevadas del sustrato, pero si estas es bajas, pueden consumir el sustrato a velocidades cercanas a la máxima.

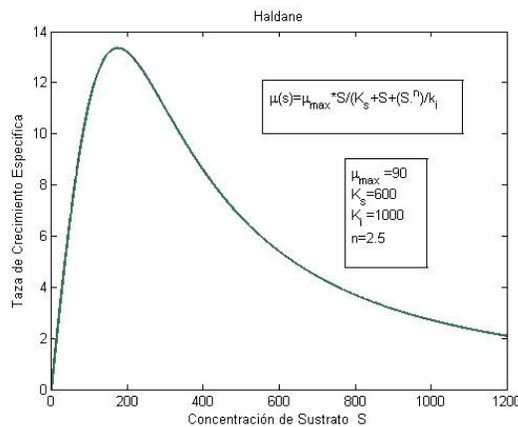


Figura 2.2: Dinamica de crecimiento Haldane Andrews

Si la inhibición por el sustrato se desprecia, la ley Haldane se reduce a la ley Monod. En la Figura 2.2 la rapidez con que aumenta la tasa de crecimiento a concentraciones de sustrato reducidas depende del valor de K_s , la tasa máxima depende del valor de μ_{max} y la velocidad en que decrece al final está dada por la constante K_i .

No sólo existen estas dos ecuaciones para describir la tasa de crecimiento microbiano, pero por su sencillez son las más utilizadas. La tabla 2.1 resume algunas ecuaciones de velocidad de crecimiento que existen en la literatura.

En general, las tasas de consumo de sustrato (q_i) y de producción (q_j) y consumo de

metabolitos intermediarios (ν_j), se consideran proporcionales a la tasa de crecimiento microbiano. Las constantes proporcionales se conocen como *rendimientos* y se denotan típicamente por la letra Y . Por ejemplo, el consumo específico de sustrato se podría representar de la forma $q_i(t) = Y_{S/X}\mu(t)$.

Sin embargo, en ciertos tipos de bioprocesos, el crecimiento de la biomasa es muy pequeño, tales como los procesos de biodegradación con biomasa fija. En estos sistemas suele suponerse que no existe un crecimiento de biomasa, por lo que se modelan directamente las tasas de consumo específico de sustrato sin tomar en cuenta el crecimiento microbiano. Esto es posible debido a que se asume que la tasa específica de consumo de sustrato es proporcional al crecimiento microbiano.

Al asumir estas consideraciones, se pueden utilizar las ecuaciones de tasas de crecimiento microbiano para describir el consumo de sustrato, sustituyendo μ_{max} por q_{max} , velocidad específica máxima de biodegradación, en las ecuaciones presentadas anteriormente.

2.5. Consideraciones en el modelado

La ecuación de la velocidad de crecimiento microbiano es de naturaleza general, es decir, se puede aplicar tanto a flóculos como a películas biológicas. La forma más conveniente de determinar valores numéricos aproximados de μ_{max} y K_i es trazar una curva con los datos experimentales como en la figura B.1.

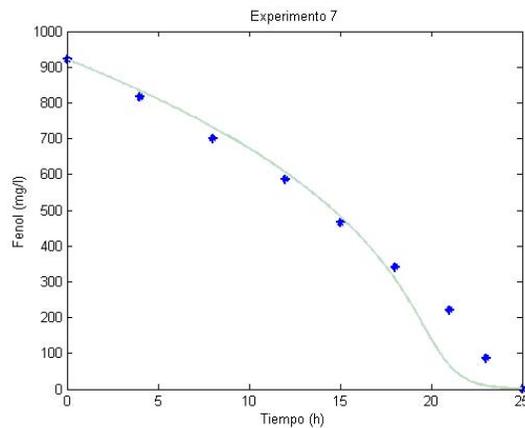


Figura 2.3: Curva de aproximación

Los coeficientes mencionados puede, determinarse de una manera empírica. Aunque un

experimento discontinuo es relativamente fácil de realizar en comparación con un experimento continuo, con el análisis de los datos resultantes ocurre al contrario. Esto puede apreciarse en la gráfica B.1, la cual precisa una diferenciación gráfica o numérica de los datos experimentales. Estos datos pueden ser escasos o dispersos, factores que conducen a inexactitudes substanciales en cada uno de los procedimientos.

Una de las principales limitaciones de los experimentos *batch* radica en la dificultad para extenderlos a la determinación de K_i . Para la determinación de cualquiera de los coeficientes de un sistema biológico, el experimento *batch* tiene una desventaja fundamental relacionada con la acumulación de productos durante el periodo del experimento. Por tal motivo se utilizan las velocidades iniciales de reacción, pues sólo bajo estas condiciones puede ser completamente predeterminante el entorno de la reacción.

Desafortunadamente, con reacciones microbianas es difícil una organización similar del procedimiento experimental sobre todo si se presenta una fase de latencia (*lagtime*), que existe tras la inoculación. La variación de los coeficientes de rendimiento y los conocidos cambios de las características bioquímicas de los microorganismos a lo largo de la fase de crecimiento muestran una complicación, también complican la determinación de los coeficientes cinéticos.

2.6. Conclusiones

En este capítulo se presentó la importancia de realizar un modelo en un sistema para predicción o diseño, según sea el caso. Se describieron los diversos problemas que pueden presentarse en el diseño de modelos biológicos, los cuales tienen una mayor complejidad debido a que los eventos involucrados deben generalizarse.

Al realizar consideraciones generales estamos suponiendo que el comportamiento de la población es única; sin embargo para la consideración de variables biológicas se tiene una desventaja en cuanto a la formación de residuos. No obstante los resultados arrojados aún en estas condiciones son aceptables.

En algunos casos se supone que no existe un crecimiento apreciable en la biomasa, por lo que se utiliza una expresión basada en la velocidad de consumo del substrato. Al tener estas consideraciones se pueden utilizar las ecuaciones de tasas de crecimiento para describir este fenómeno, sustituyendo μ_{max} (velocidad máxima de crecimiento) por q_{max} (velocidad específica máxima de biodegradación).

Si partimos de este criterio se puede establecer un modelo a partir de los existentes para tasas de crecimiento en función del consumo de fenol. Este estudio permitiría establecer los coeficientes relativos a la inhibición por parte del substrato a partir de una serie de estudios cinéticos.

En el capítulo siguiente se utilizaran los conceptos presentados en éste para el desarrollo del modelo de consumo de fenol del proceso bajo estudio.

CAPÍTULO 3

DISEÑO Y ANÁLISIS DEL MODELO DE VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN

3.1. Introducción

Una vez que se ha determinado la función del modelo, es necesario decidir qué tipo de modelo se va a construir y su manera de implementación. Para tomar esta decisión, es necesario conocer la naturaleza del proceso que se va a modelar, por lo cual en la sección 3.2 se indican las condiciones específicas de trabajo a partir de las cuales se determinaron las muestras.

Debido a la utilización de poblaciones microbianas mixtas, es necesario realizar una aclimatación previa de los microorganismos para que el sistema se pueda considerar invariante en el tiempo. Para ello, se prepara una solución de nutrientes acondicionada con fenol y se inocula con una pequeña cantidad de los microorganismos considerados; le sigue el periodo de aclimatación conocido como fase latente, tras el cual se forman microorganismos adicionales y productos bioquímicos a velocidades variables que son debidas a la desaparición del sustrato. El agotamiento del sustrato al final produce una situación en la que la velocidad de respiración endógena está en exceso respecto a la velocidad de creación de nuevas células viables. Este procedimiento debe repetirse hasta que la fase de latencia desaparece.

Al plantear el modelo es muy importante establecer que variables son manipulable y las medidas de comportamiento. Los metodos analíticos utilizados para medir las variables de estado del proceso se presentan en la sección 3.2. Al inicial el estudio se suelen usar modelos sumamente sencillos haciendo referencia a la sección 3.3 en la cual se muestra el modelo de partida, en base análisis planteado en el capítulo anterior.

La validación de un modelo consiste en verificar si este opera como ha sido concebido que deba hacerlo. La validación del modelo depende del tipo de este; este trabajo se describe en la sección 3.4.

En esta etapa se ajustan los parámetros del modelo, y se comparan las respuestas obtenidas empleando el modelo con los datos obtenidos del sistema real. Un paso importante en el análisis es establecer la relación que existe entre las variables. El problema central del análisis de correlación es determinar índices, que indiquen hasta que grado dos o mas variables están relacionadas.

Si bien la correlación es un estudio cuantitativo, es muy importante mantener la interpretabilidad de los modelos, por lo que los parámetros del modelo deben estar acotados dentro de un rango de valores aceptados en la literatura. Por este motivo, en la sección 3.5 se realiza un estudio de los resultados cuantitativos en relación con la interpretabilidad del modelo y se selecciona el conjunto de parámetros mejor adaptado para representar el proceso bajo estudio.

Para tener una idea clara de la influencia de cada uno de los parámetros del modelo, se realiza un análisis paramétrico mostrado en la sección 3.6 mostrando la variabilidad de cada parámetro según el rango permisible reportado por [18].

3.2. Metodología de análisis químico

Una de las principales limitaciones para observar y optimizar un bioreactor es la dificultad de mediciones y variables biológicas. En esta sección se reportan las técnicas utilizadas para dicho análisis las cuales fueron realizadas en el Centro de Investigaciones Químicas perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por Claudia Calvario y Gabriela Vazquez [6].

Cultivos microbianos Los gránulos aerobios se cultivaron en el reactor descrito anteriormente. Para el arranque se utilizo 1.1L de agua residual sintética y 200 mL de sobrenadante de lodos activados obtenidos después de que hubieron sedimentados 45 min. El

reactor funciona con distintos ciclos de operación.

Cultivo en matraces agitados La cinética de biodegradación de fenol se estudio en matraces agitados provistos de baffles y mantenidos en un baño de agua (PolyScience 20L B/S/C, E.U.A.) a 120 rpm y una temperatura de $25^{\circ}C$. en cada uno de los matraces se colocaron 400 mL de agua residual sintética (sin etanol) como medio de cultivo, diversas concentraciones de fenol y un inóculo de gránulos aerobios de aproximadamente 2g.

Aclimatación de los gránulos aerobios a 500 mg/L de fenol Una vez cultivados los gránulos empleando etanol como única fuente de carbono, se procedió a la aclimatación, utilizando agua residual sintética acondicionada con fenol, lo anterior se llevo a cabo agregando 100 mg/g de fenol cada vez hasta llegar a 500 mg/L.

Cinética de degradación de fenol en matraces agitados El estudio del efecto inhibitor del fenol en los gránulos aclimatados a 500 mg/L se llevo a cabo en matraces agitados, utilizando cantidades equivalentes de gránulos y concentraciones iniciales de fenol comprendidas entre 42 y 1172 mg/L. Para cada ensayo se estimo, mediante regresión lineal, la velocidad especifica q_s inicial de la biodegradación.

3.3. Modelado de la cinética de degradación

En el capitulo anterior se mostraron algunas formas clásicas para modelar las tasas específicas de crecimiento microbiano $\mu(t)$ o de consumo de sustrato $q(t)$. Es importante mantenerse lo más cercano posible a las estructuras más clásicas de modelado para mantener la interpretabilidad de dicho modelo, por lo que se busca modificar lo menos posible estos modelos. Debido a que el proceso bajo estudio presenta una inhibición por sustrato (consecuente a la toxicidad del fenol), se describe adecuadamente por una versión modificada del modelo tipo Haldane-Andrews:

$$q(s) = \frac{q_{max}S}{K_s + S + \frac{S^n}{K_i}} \quad (3.1)$$

donde q_{max} es la velocidad especifica maxima de biodegradación de fenol, S el Sustrato, K_s la constante de afinidad de Monod y K_i la constante de Haldane-Andrews. La constante n es una variable adicional que permite modelar la velocidad de la inhibición por sustrato, la cuál ha sido estudiada previamente en [18].

Con la finalidad de validar el modelo cinético propuesto, se llevo a cabo una simulación de la evolución de la concentración para cada ensayo en matraz agitado. El comportamiento de la concentración de fenol durante estos cultivos se simulo con ayuda de **MATLAB** (*Matrix*

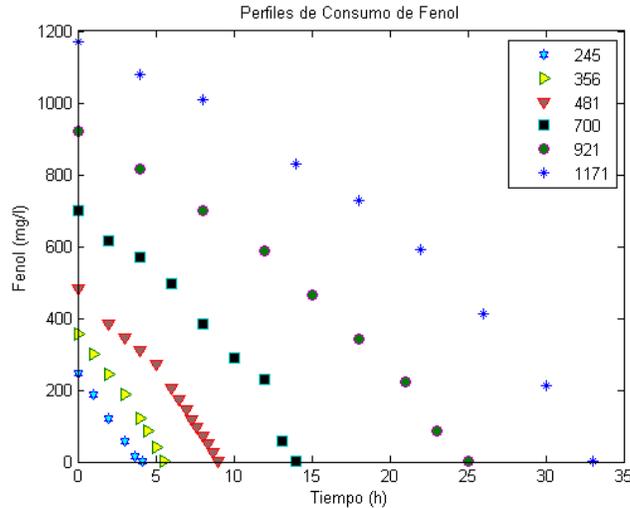


Figura 3.1: Perfiles de consumo.

Laboratory.). Véase los apéndices A y B para encontrar los programas necesarios para simular el sistema dinámico, así como para estudiar la tasa específica de consumo.

Como resultado de las cinéticas se presentan las siguientes gráficas donde la figura 3.1 representa el perfil de consumo con 245, 356, 481, 700, 921 y 1171 mg/l, siguiendo con la metodología se realizó una regresión lineal para determinar la velocidad de degradación ilustrada en la figura 3.2.

3.4. Validación del modelo

Una de las etapas de diseño de modelos matemáticos, es la verificación del mismo modelo, para ello es necesario contar de diversas técnicas auxiliares, por lo cual se realiza un análisis de correlación el cual es un indicador de predicción entre las muestras y la función propuesta.

La correlación es un método estadístico utilizado para determinar una relación específica entre dos variables, y poder predecir el valor de una variable dado un valor determinado de la otra variable o el valor de concordancia entre los valores de las variables [10].

La cuantificación de la correlación lineal de dos variables se estudia por medio de la relación de *Pearson*. Dicho coeficiente toma valores entre -1 y $+1$. Un valor de -1 indica una relación lineal o línea recta positiva perfecta. Una correlación próxima a cero indica que no hay relación lineal [16].

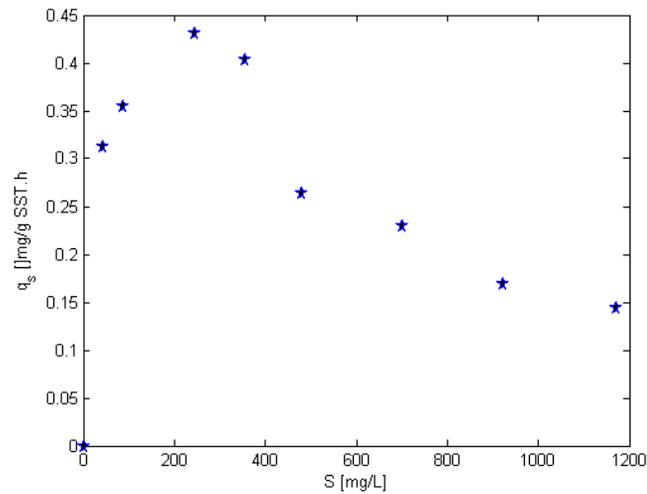


Figura 3.2: Velocidad específica de biodegradación

Se debe realizar la representación gráfica de los datos para demostrar la relación entre el valor de coeficiente de correlación y la forma de la gráfica. Esto es fundamental ya que existen relaciones no lineales. El coeficiente de correlación posee las siguientes características [1] :

- A** El valor del coeficiente de correlación es independiente de cualquier unidad usada para medir las variables.
- B** El valor del coeficiente se altera de forma importante ante la presencia de un valor extremo, como sucede con la desviación típica. Ante estas situaciones conviene realizar una transformación de datos que cambia la escala de medición y modela el efecto de valores extremos (como la transformación logarítmica).
- C** El coeficiente de correlación mide solo la relación con una línea recta, dos variables pueden tener una relación curvilínea fuerte, a pesar de que su correlación sea pequeña. Por tanto cuando analicemos la relación entre dos variables debemos representar gráficamente y posteriormente calcular el coeficiente de correlación.
- D** El coeficiente de correlación no se debe extrapolar mas allá del rango de valores observados en las variables de estudios ya que la relación que existe entre X y Y puede cambiar fuera de dicho rango.
- E** La correlación no implica causalidad. La casualidad es un juicio de valor que requiere mas información que un simple valor de un coeficiente de correlación.

El coeficiente de correlación de Pearson r puede calcularse en cualquier grupo de datos, sin embargo la validez del test de hipótesis sobre la correlación entre las variables requiere dos condiciones: las dos variables procedan de una muestra aleatoria, y al menos una de las variables tenga una distribución normal [7].

Para el calculo valido de un intervalo de confianza del coeficiente de correlación de r ambas variables deben tener una distribución normal. Si los datos no tienen una distribución normal una o ambas variables se pueden transformar (transformación logarítmica) o si no se calcularía un coeficiente de correlación no paramétrico (coeficiente de correlación de Spearman) que tiene el mismo significado que el coeficiente de correlación de Pearson y se calcula usando el rango de las observaciones. Es evidente que el hecho de la correlación sea fuerte no implica causalidad. Si elevamos al cuadrado el coeficiente de correlación obtenemos el coeficiente de determinación r^2 que nos indica el porcentaje de la variabilidad.

Para calcular el coeficiente de *Pearson* entre dos variables X y y , se utiliza la formula:

$$r = \frac{\text{Covarianza}}{S_x * S_y},$$

donde

$$\text{Covarianza} = \sum_1^n \frac{(X - \bar{X}) * (Y - \bar{Y})}{n - 1},$$

para lo cual, S_x es la desviación estándar de X , S_y la desviación estándar de Y , \bar{X} la media de X , \bar{Y} la media de Y y n número de muestras.

3.5. Criterios de selección

Para establecer algún parámetro de partida se reviso la literatura existente en la cual se reporta un modelo de degradación de fenol para gránulos aclimatados a 100 mg/L. En el modelo reportado por [12], se obtuvieron los siguientes valores: q_{max} 29.73 mg/g SST.h, K_s 77.55 mg/L, K_i 738.61 mg/L y n 2.276. También se han reportado gran variedad de valores para los valores cinéticos de la ecuación de Haldane, cuyos rangos varían para q_{max} de 137 a 1027 mg/g.h, para K_s de 1 a 481 mg/L y para K_i de 72.45 a 934.5 mg/L [18].

Asi mismo, en [13] se han hecho propuesto valores de estos parámetros cinéticos para gránulos aerobios degradados de fenol con K_i a 212 mg/L, q_{max} a 233 mg/g.h y K_s a 481 mg/L. Los valores encontrados en dicho trabajo para K_s y K_i se encuentran en los intervalos anteriores; sin embargo, el valor calculado para q_{max} es muy inferior al rango aceptado en la

Cuadro 3.1: Modelos de prueba

Valores	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
q_{max}	60	60	90
K_s	350	250	500
K_i	1800	938	900
n	2.45	2.4	2.52
r	0.9530	0.9548	0.9327
r^2	0.9081	0.9116	0.8699

literatura, lo que puede deberse a una acumulación de biomasa inactiva en los gránulos o a diferencias en los mecanismos de transferencia de masa [6].

Es evidente que los valores propuestos para una aclimatación de la biomasa a $500\text{mg}/L$ de fenol tienen que explicar un mayor crecimiento en comparación con los gránulos aclimatados a $100\text{mg}/l$ de fenol. A partir de este criterio se obtuvieron los valores iniciales de pruebas.

El coeficiente de correlación como previamente se indicó oscila entre -1 y $+1$ encontrándose en medio del valor 0 que indica que no existe asociación lineal entre las dos variables de estudio. Se pueden presentar casos en los que presente una correlación de 1 o superior y su concordancia sea nula, este factor no fue decisivo para la elección del modelo óptimo pero sirvió de partida para el mismo.

Para ilustrar este fenómeno presentamos diversos modelos, en la tabla (3.1) se presentan los valores de los parámetros de los tres modelos, así como los índices r y r^2 entre los valores reales de fenol en el sistema y los valores simulados con el modelo propuesto.

Los resultados de simulación del modelo 1 se muestran en la figura 3.3. En la subfigura superior se muestra la velocidad específica de biodegradación y en la subfigura inferior es presentada la correspondencia de los perfiles de consumo con relación a los datos experimentales para diferentes concentraciones iniciales de fenol. Así mismo, los resultados de simulación para el modelo 2 se muestran en la figura 3.4 y en la figura 3.5 para el modelo 3.

La correspondencia gráfica es mejor en el modelo 1 que en el modelo 2 de forma cualitativa. Si se utilizara solamente el criterio de inspección visual para la elección del modelo final, se descartaría el modelo 2. Sin embargo, el modelo 2 está dentro del rango reportado en la bibliografía, como se muestra en la tabla 3.2 y el coeficiente de *Person* (r) y de determinación (r^2) es mayor en el modelo 2.

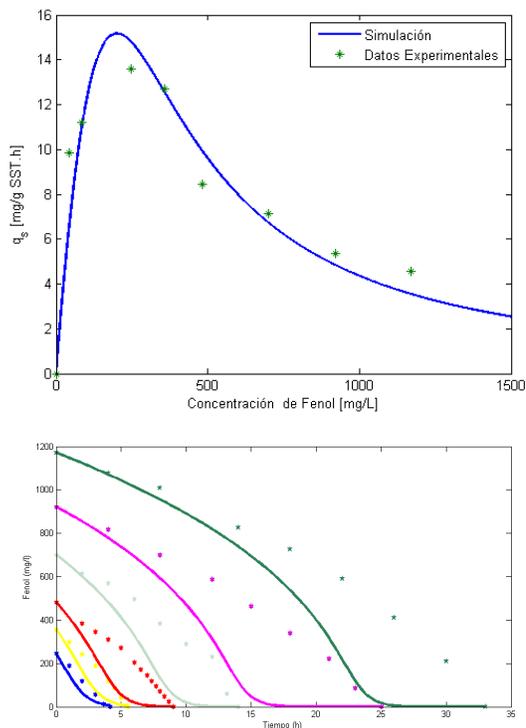


Figura 3.3: Velocidad específica de biodegradación y perfiles de consumo para 245, 356, 481, 700, 921, 1171 mg/L de concentración inicial de fenol para el modelo 1

Cuadro 3.2: Constantes obtenidas para la biodegradación del fenol

Microorganismo	$\mu_{max}(h^{-1})$	$K_s(gl^{-1})$	$K_i(gl^{-1})$	$qs(gg^{-1})$
P. Puntida $F1^a$	0.11 ± 0.01	0.032	—	0.80 ± 0.07
P. Puntida MTCC 1194	0.305	0.036	0.129	0.65
P. Puntida ATCC 17484	0.534	< 0.001	0.470	0.52 ± 0.08
<i>Ralstonia eutropha</i>	0.410	0.002	0.350	0.68
Lodos activados	0.143	0.087	0.107	0.60
Lodos activados	0.246	0.027	0.524	—
Lodos activados	0.131 – 0.363	0.005-0.266	0.142-1.199	—
Lodos activados	0.260	0.025	0.173	0.545-0.616

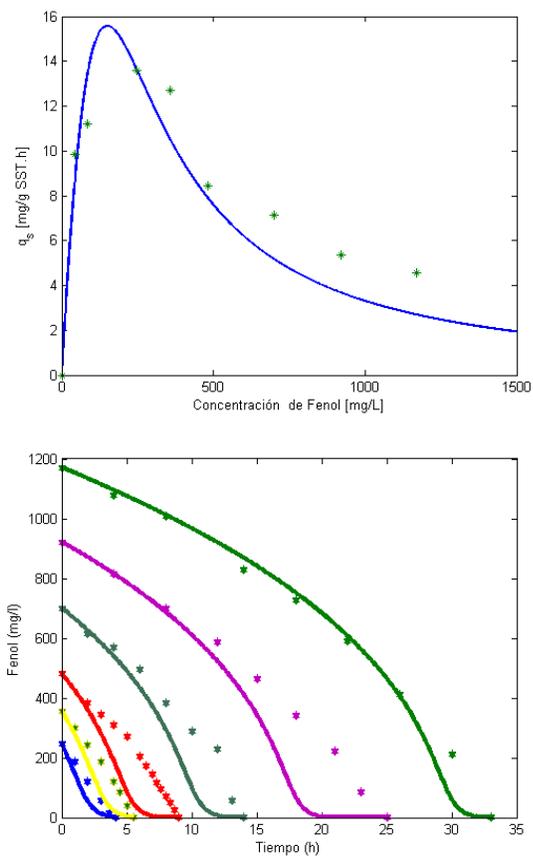


Figura 3.4: Velocidad específica de biodegradación y perfiles de consumo para 245, 356, 481, 700, 921, 1171 mg/L de concentración inicial de fenol para el modelo 2

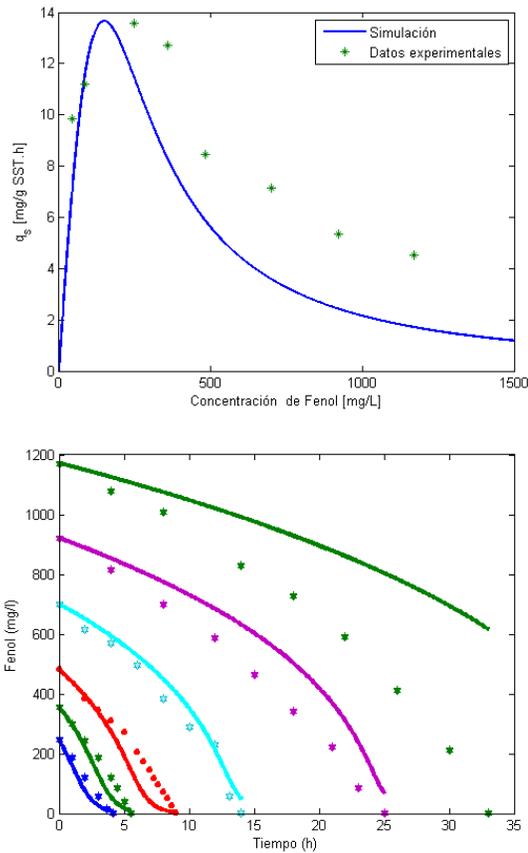


Figura 3.5: Velocidad específica de biodegradación y perfiles de consumo para 245, 356, 481, 700, 921,1171 mg/L de concentración inicial de fenol para el modelo 3

El modelo 3, en comparación con el modelo 2, presenta una menor correlación. La valoración gráfica en el modelo 3 es menor que en el modelo 2. Sin embargo, cumple con una mayor predicción en las cinéticas.

Para la elección de un modelo, se debe tener en cuenta tanto el significado estadístico del coeficiente r^2 como la relevancia biológica de los parámetros que describen el consumo de fenol. Dentro de los modelos estudiados, el modelo 1, donde $K_i = 1800$, no se encuentra en los parámetros conocidos. Para los modelos 2 y 3, todos los valores están dentro del rango reportado.

Por lo cual, a pesar de que el primer modelo mostraba mejores resultados de predicción para la velocidad de degradación en las diferentes concentraciones iniciales de fenol de los datos reales, sus rangos de valores no se encuentran en su totalidad en los rangos establecidos. Entre el modelo 2 y 3, se seleccionó al que presenta el mayor índice de determinación, así como

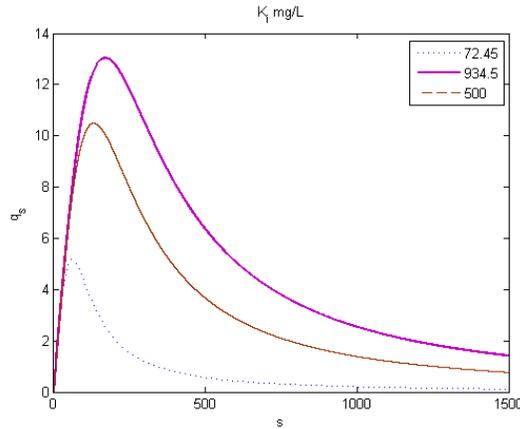


Figura 3.6: Sensibilidad paramétrica K_i

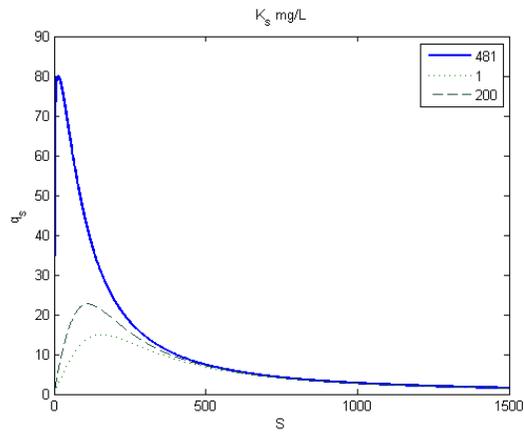
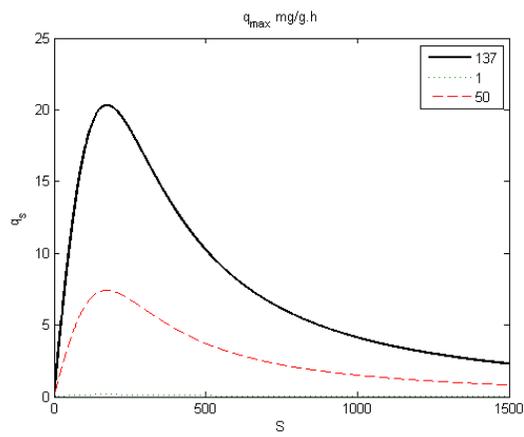
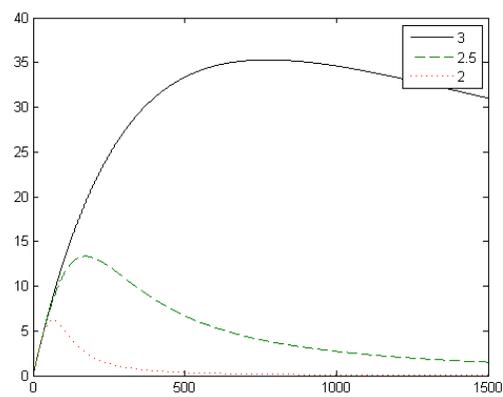
la valoración gráfica del mismo. De esta manera, se retuvo el modelo 2.

Es importante mencionar que estos modelos no son los únicos con los cuales se realizaron las pruebas para la obtención un modelo óptimo, pero sirven para establecer las condiciones de trabajo y el criterio empleado para lograr el objetivo planteado.

3.6. Sensibilidad paramétrica

Para identificar los parámetros que tienen más influencia sobre la capacidad de predicción de un modelo, se efectúa el análisis de sensibilidad paramétrica sobre q_{max} , K_s , K_i y n . En este análisis se mantienen fijos todos los parámetros y se varía uno a uno cada parámetro, en función de los valores mínimos y máximos de la literatura. Esto permite ver que parámetro afecta más a la calidad de predicción del modelo y en que regiones de operación. De la figura (3.6) a la figura (3.9) se muestran las simulaciones con la variación de cada parámetro, así como la simulación del modelo con los valores nominales.

Según los resultados de análisis reportados por [6] q_{max} y n son los que más impactan la capacidad de predicción del modelo. Este es un proceso sensible a cambios de K_s lo que nos indica que el fenómeno más importante es la inhibición. La variable n , como puede observarse en la figura 3.9, representa un importante factor de adaptación sin afectar las variables biológicas representativas. Por otra parte, k_i (figura 3.6) hace más amplio y k_s (figura 3.7) más corto el rango de concentraciones de $S(t)$ en las cuales la inhibición todavía no es importante. A su vez la figura ilustra 3.8 como q_{max} establece la tasa máxima de crecimiento, sin modificar

Figura 3.7: Sensibilidad paramétrica K_s Figura 3.8: Sensibilidad paramétrica q_{max} Figura 3.9: Sensibilidad paramétrica n

la dinámica de inhibición o limitación. Esto es, el parámetro q_{max} actúa como una ganancia proporcional.

3.7. Conclusiones

En este capítulo se propuso un modelo analítico para un proceso de degradación de fenol por gránulos aclimatados 500 mg/L. El estudio de la cinética degradación se llevo a cabo en matraces agitados utilizando cantidades equivalentes de gránulos y concentraciones iniciales de fenol comprendidas entre 42 y 1172 mg/L

Se ajustaron 3 modelos que presentaran una predicción en los datos reales del proceso aceptable. Para la selección de los parámetros, se realizó tanto un estudio estadístico, como un estudio cualitativo, basado en una inspección visual de la capacidad de predicción del modelo, así como la interpretabilidad de los valores de los parámetros.

Al final se decidió mantener al modelo que, si bien no fue el que mejores capacidades de predicción presentaba, el compromiso entre predicción e interpretabilidad fue el mejor entre los modelos seleccionados.

Con el fin de analizar la influencia de cada parámetro en el modelo, así como de interpretar estas, se realizó un estudio de sensibilidad, el cual muestra que el fenómeno más importante en el proceso es la inhibición, el parámetro que mayor afecta la calidad de predicción del modelo y las regiones de operación.

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio completo de un reactor SBR: desde su Instrumentación para una mejor operación y la obtención de mejores resultados, hasta un análisis numérico de estos resultados.

El sistema desarrollado se encuentra en operación continua desde septiembre del 2005. Cumple con todos los requerimientos para su buen funcionamiento y permite alcanzar las metas establecidas facilitando al usuario la operación del sistema durante el proceso de experimentación y operación continua y esto sin necesidad de la presencia física de los operadores.

Se presentó la importancia de modelar el sistema, ya sea para predicción o sustentación. Se describen los diversos problemas existentes en el diseño de modelos biológicos, los cuales tienen una mayor complejidad debido a los eventos involucrados se tienen que generalizar. deben generalizarse.

Se realizó un estudio detallado de las condiciones químico-biológicas existentes dentro del reactor, y se presentaron los elementos de catálisis, substrato y comunidad microbiana que interactúan.

Al realizar consideraciones generales estamos suponiendo que el comportamiento de la población es único. Para la consideración de variables biológicas se tiene una desventaja en cuanto a la formación de residuos. Sin embargo, los resultados arrojados en estas condiciones son aceptables.

Típicamente se supone que no existe un crecimiento en la biomasa, por lo que la velocidad

de consumo está en función del sustrato. En este caso se pueden utilizar las ecuaciones de tasas de crecimiento para describir este fenómeno, sustituyendo μ_{max} por q_{max}

Se obtuvo un modelo cinético basado en la expresión de Haldane que permite describir adecuadamente la relación existente entre la velocidad específica de degradación (q_s) y la concentración de fenol (S). Dicho modelo podría ser utilizado como herramienta de predicción y control del proceso de granulación, y en la optimización del tratamiento biológico de aguas residuales fenólicas. Así mismo, el análisis de sensibilidad permitió identificar los parámetros que más influyen en el modelo obtenido, lo que indicó que el fenómeno más importante del proceso es la inhibición ejercida por el sustrato.

APÉNDICE A

CINÉTICAS

En este apéndice se presenta el código en *Matlab* para simular el consumo de fenol en el tiempo y poder compararlo con los resultados experimentales.

```
%% Simula el sistema dinámico para los experimentos seleccionados
close all
clear all
clc

%% Recupera datos experimentales
M = experim;

%% Inicialización

% Los parametros estan dados por [q_max, K_s, K_i, n]
q_max = 90;
K_s = 481;
K_i = 938;
n = 2.47;
```

```
par = [q_max, K_s, K_i, n];

% Experimentos a simular
exper = [1 2 3 4 5 6 7 8];

%Intervalo de los puntos a gráficar de simulación
inc = .1;

%Forma de presentar las graficas
ventana = 0;      %Todos los experimentos en una sola figura
%ventana = 1;    %Una figura por cada grafica

%% Simulación

for i = exper

    %Condiciones iniciales
    t0 = M(i).t(1);
    tf = M(i).t(end);
    S0 = M(i).S(1);
    X0 = M(i).X;

    %Simulación (utiliza la función Modelo
    [t,y] = ode45( @Modelo, t0:inc:tf , S0 , [] , par, X0 );

    %Recuperación
    MS(i).t = t;
    MS(i).S = y;
end

%% Gráfica funciones y datos experimentales y los guarda en archivo

if ventana == 1 %Una figura por experimento
    for i = exper
        figure(i);
        plot(M(i).t, M(i).S, 'ob', MS(i).t, MS(i).S, '-r');
```

```
        title(['Experimento ',int2str(i)]);
        xlabel('Tiempo (h)');
        ylabel('Fenol (mg/l)');
    end
elseif ventana == 0
    A = ceil(length(exper)/2); %Para hacer dos columnas
    for i = 1:length(exper)
        subplot(A,2,i);
        plot(M(exper(i)).t, M(exper(i)).S, 'ob', MS(exper(i)).t, MS(exper(i)).S, '-r');
        title(['Experimento ',int2str(exper(i))]);
        xlabel('Tiempo (h)');
        ylabel('Fenol (mg/l)');
    end
end

%% Guarda los datos en un archivo

for i = exper
    %Datos experimentales
    lugar = ['datos\exp_',int2str(i),'.txt'];
    D = [M(i).t M(i).S];
    save(lugar, 'D', '-ASCII');

    %Datos simulados
    lugar = ['datos\sim_',int2str(i),'.txt'];
    D = [MS(i).t MS(i).S];
    save(lugar, 'D', '-ASCII');
end
```

APÉNDICE B

VELOCIDAD DE CRECIMIENTO

En este apéndice se muestra el código necesario para crear una interfase gráfica bajo *Matlab* que permita modelar la tasa específica de consumo de substrato y compararlo con datos experimentales.

```
%% El siguiente programa muestra los datos obtenidos por minimos
%% cuadrados para la realización de una aproximación a la curva
%% de velocidad de degradación.

%% Nombre de la función y características de diseño para la interfaz gráfica.
function varargout = Aproximacion(varargin)

gui_Singleton = 1; gui_State = struct('gui_Name',mfilename, ...
    'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
    'gui_OpeningFcn', @Aproximacion_OpeningFcn, ...
    'gui_OutputFcn', @Aproximacion_OutputFcn, ...
    'gui_LayoutFcn', [] , ...
    'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
```

```
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end
if nargin
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end

function Aproximacion_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
handles.output = hObject;
guidata(hObject, handles);

function varargout = Aproximacion_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
varargout{1} = handles.output;

function edit1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
else
    set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
end

function edit2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
else
    set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
end

function edit3_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
else
    set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
end
```

```
function edit4_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
else
    set(hObject,'BackgroundColor',get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'));
end
```

```
function butgraficar_Callback(hObject, eventdata, handles)
dat=load('datos.m');
dat1=load('datos1.m');
plot(dat(:,1),dat(:,2),'o');
hold on
S    = [0:.01:1500];
qmax = str2double(get(handles.EDqmax,'String'));
ks   = str2double(get(handles.ks,'String'));
n    = str2double(get(handles.n,'String'));
ki   = str2double(get(handles.ki,'String'));
q    = (qmax*S)./(ks+S+(S.^n)./ki);
plot(S,q,'b'); hold off
```

```
function butcargardatos_Callback(hObject, eventdata, handles)
dat=load('datos.m'); plot(dat(:,1),dat(:,2),'o');
hold off;
```

En la figura (B.1) se muestra la captura de pantalla del programa, donde se pueden observar las partes siguientes:

- A Introducción de los datos.
- B Botones de análisis (carga y graficación de datos).
- C Gráfica resultante.

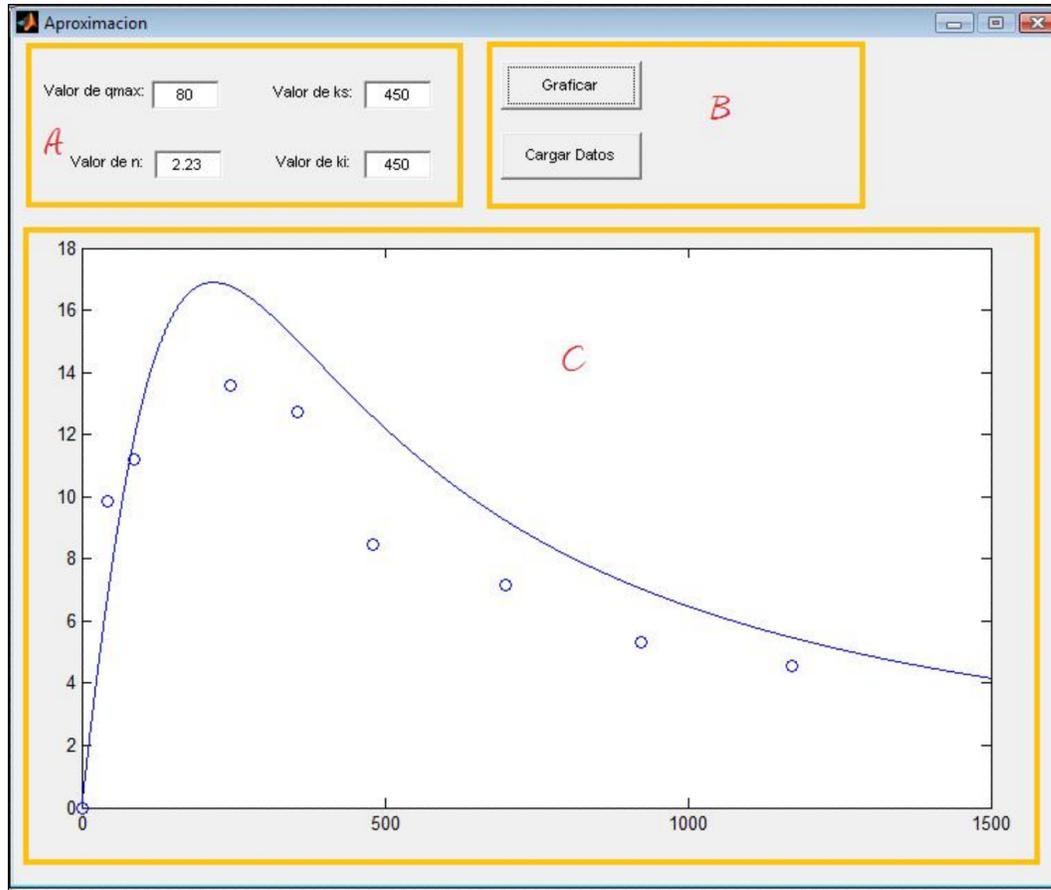


Figura B.1: Panel gráfico

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. A. Altman. *Practical statics for medical research*. Chapman & Hall, Londres, 1997.
- [2] B. Atrinson. *Reactores Bioquimicos*. Reverté, Barcelona, 1986.
- [3] J. E. Bailey and D. F. Ollis. *Biochemical Engineering Fundame.* Mac-Graw Hill, Nueva York, 1986.
- [4] J. J. Beun, A. Hendricks, M. C. M. van Loosdrecht, E. Morgeroth, P. Wilderer, and J. J. Heijnen. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Res.*, 33(10):2283–2290, 1999.
- [5] J. F. Bretti Mandarano. *Sistema de Tratamiento SBR*. Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, 2002.
- [6] C. Calvario. Biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada (sbr) con biomasa granular aerobia. *Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo*, 2007.
- [7] W. J. Conover. *Practical no parametric statics*. John Wiley & Sons, Nueva York, 1998.
- [8] K.G. Denbighy and J. C. R. Torner. *Introducción a la teoría de los reactores químicos*. Limusa, México, 1990.
- [9] EPA. *Folleto informativo de tecnología de aguas residuales Reactores secuenciales por tandas*. EPA, 1999.
- [10] P. Fernandez. Correlación frente a causalidad. *JANO*, 1174:59–60, 1996.
- [11] M. Gerez, V. y Grijalva. *El enfoque de sistemas*. LIMUSA, México, 1988.

-
- [12] R. Hooke and T. A. Jeeves. *Direct search solution of numerical and statistical problems*. Assoc. Comp. Machinery, 1961.
- [13] H. L. Jiang, J. H. Tay, Y. Liu, and S. T. L. Tay. Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol. *Letts. Appl. Microbiol.*, 35:439–445, 2002.
- [14] A. M. Lazaro. *LabVIEW 6i*. Thomson Learning, Madrid, 2001.
- [15] Y. Liu and J. H. Tay. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnol. Adv.*, 22:533–563., 2004.
- [16] A. Martin Andres and J. D. Luna del Castillo. *Bioestadística para ciencias de la salud*. ORMA, Madrid, 1993.
- [17] E. Morgenroth, T. Sherden, M. C. M. Van Loosdrecht, J. J. Heijnen, and P. A. Wilderer. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. *Water Res.*, 31:3191–3194, 1997.
- [18] G. Vazquez-Rodríguez, C. Ben Youssef, and J. Weissman-Vilanova. Two-step modeling of the biodegradation of phenol by an acclimated activated sludge. *Chem. Eng.*, 117:245–252, 2006.
- [19] P. S. Wang. *Java con programación orientada a objetos y aplicaciones en la www*. Thomson Learning, Madrid, 2000.