

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

CONTROL DE LA REMOCIÓN BIOLÓGICA DE SULFATOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ELÉCTRICA - CONTROL

P R E S E N T A :

ING. JORGE LENIN RUIZ MEJIA

TUTOR:

DR. JAIME ALBERTO MORENO PÉREZ



2008

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Espinosa Pérez Gerardo René

Secretario: Dr. Buitrón Méndez Germán

Vocal: Dr. Moreno Pérez Jaime Alberto

1^{er}. Suplente: Dr. Alvarez Icaza Longoría Luis Agustín

2^{do}. Suplente: Dr. Vargas Casillas Alejandro

Ciudad Universitaria, México D.F.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Jorge y Clemencia por el apoyo incondicional que me han brindado en el transcurso de mi vida.

A mis amigos y profesores del grupo de Control de la Facultad e Instituto de Ingeniería por su amistad y enseñanzas.

Al grupo de trabajo de Automatización y Bioprocesos Ambientales por su contribución en este trabajo.

Al doctor Jaime Moreno por ser en todo momento un excelente asesor.

Al Instituto de ingeniería por el apoyo con becas PAPIIT durante el desarrollo de esta tesis.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	v
MOTIVACIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
OBJETIVOS	2
ANTECEDENTES	3
APORTES DEL TRABAJO	4
ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	5
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 Tratamientos biológicos	6
1.2 Ciclo biológico del azufre	8
CAPÍTULO 2: MODELADO	
2.1 Modelado matemático en procesos biológicos	14
2.2 Balance de materia	16
2.3 Tasa de crecimiento	17
2.3.1 Tasa de crecimiento Monod	19
2.3.2 Tasa de crecimiento Haldane	19
2.3.3 Tasa de crecimiento Vavilín	20
2.4 Velocidad de reacción	22
2.5 Modelo de la sulfato-reducción	22
2.6 Modelo de la sulfuro-oxidación	25
2.6.1 Modelado de la sulfuro-oxidación sin la presencia de tiosulfato	26
2.6.1 Modelado de la sulfuro-oxidación en presencia de tiosulfato	30
2.7 Simulaciones	
2.7.1 Sulfato-reducción	33
2.7.2 Sulfuro-oxidación	35

CAPÍTULO 3: IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS

3.1 Sulfato-reducción	
3.1.1 Coeficientes de producción	41
3.1.2 Parámetros de tasa de crecimiento	43
3.1.3 Obtención de los parámetros asociados al sulfato	48
3.1.4 Obtención de los parámetros asociados al sulfuro	50
3.1.5 Obtención de los parámetros asociados al lactato	51
3.2 Sulfuro-oxidación	
3.2.1 Identificación de parámetros sin la presencia de tiosulfato	
3.2.1.1 Coeficientes de producción	53
3.2.1.2 Parámetros de tasa de crecimiento	55
3.2.2 Identificación de parámetros con la presencia de tiosulfato	58
3.2.3 Coeficientes de producción en presencia de tiosulfato	58
3.2.4 Parámetros de tasa de crecimiento en presencia de tiosulfato	60

CAPÍTULO 4: OBSERVADOR ASINTÓTICO Y PROPUESTA DE CONTROL

4.1 Observador asintótico	63
4.1.1 Construcción del observador	69
4.2 Propuesta de control	74

CAPÍTULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SIMULACIONES

5.2 Proceso de sulfato-reducción	79
5.3 Proceso de sulfuro-oxidación	89
5.4 Conclusiones	94
5.5 Trabajo futuro	95
APÉNDICE A	97
APÉNDICE B	117
BIBLIOGRAFÍA	118

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Ciclo biológico del azufre	9
1.2. Etapas del ciclo biológico del azufre	9
1.3. Distribución de diferentes especies del sulfuro en agua dependiendo del pH	12
2.1 Simulación del proceso de sulfato-reducción bajo condiciones normales de operación	33
2.2 Simulación en la que en un determinado periodo de tiempo el sulfuro se extrae del sistema	34
2.4 Proceso de sulfuro-oxidación favoreciendo al sulfato	35
2.5 Proceso de sulfuro-oxidación favoreciendo al azufre	36
2.6 Proceso de sulfuro-oxidación con producción de tiosulfato	37
4.1 Esquema <i>control en relación</i>	75
4.2 Control de relación en el proceso de sulfuro-oxidación	76
4.3 Esquema de control en cascada	77
4.4 Control de relación-cascada para el proceso de sulfuro-oxidación	78
5.1 Reactor piloto SBR	80
5.2 Reactor para la aclimatación sulfato-reductor y sulfuro-oxidante	82
5.3 Reactor sulfato-reductor de biomasa suspendida	83
5.4 Cinética en donde el sulfato es el reactivo limitante	83
5.5 Cinética en la que se extrae el sulfuro y el lactato esta a concentraciones elevadas	84
5.6 Comparación entre datos experimentales y de simulación en la sulfato-reducción	86
5.7 Estimación de la biomasa	88
5.8 Simulación del proceso de sulfuro-oxidación	91

5.9 Simulación del proceso de sulfuro-oxidación en la presencia de tiosulfato	92
B.1 Equilibrio de la fase gaseosa de las bacterias con la presión atmosférica	117

ÍNDICE DE TABLAS

2.1 Parámetros para la simulación del proceso de sulfato-reducción	34
2.2 Parámetros para la simulación del proceso de sulfato-reducción extrayendo sulfuro	35
2.3 Parámetros para la simulación de la sulfuro-oxidación favoreciendo al sulfato	36
2.3 Parámetros para la simulación de la sulfuro-oxidación favoreciendo al azufre	37
2.3 Parámetros para la simulación de la sulfuro-oxidación con tiosulfato	38
3.1 Coeficientes de producción	43
3.2 Parámetros de la tasa de crecimiento	47
3.3 Parámetros de la tasa de crecimiento para el primer experimento	49
3.4 Parámetros de la tasa de crecimiento para el segundo experimento	51
3.5 Parámetros de la tasa de crecimiento para el tercer experimento	52
5.1 Parámetros de tasa de crecimiento en sulfato-reducción	85
5.2 Datos de simulación de proceso de sulfuro-oxidación	91
5.3 Parámetros de tasas de crecimiento y coeficientes de producción para la sulfuro-oxidación	92
5.4 Datos de simulación de proceso de sulfuro-oxidación en presencia de tiosulfato	93
5.5 Parámetros de tasas de reacción y coeficientes de producción para la sulfuro-oxidación en presencia de tiosulfato	93

MOTIVACIÓN

Las aguas residuales ricas en sulfato se generan como producto de algunos procesos industriales que usan el ácido sulfúrico y compuestos reducidos del azufre en operaciones industriales contaminando así a las aguas residuales con estos elementos.

La remoción biológica de sulfatos es un tratamiento económicamente atractivo. Una metodología para la remoción de sulfatos se basa en dos etapas, en la primera etapa (desasimilatoria) el sulfuro es producido por la reducción de compuestos azufrados en condiciones anaerobias, posteriormente el sulfuro producido en la primera etapa es biológicamente oxidado y convertido en azufre elemental, si este se oxida se convierte en sulfato.

La formación de azufre en el proceso de sulfuro-oxidación se prefiere sobre la producción de sulfato, debido a que este (azufre) es insoluble en agua, por lo que se puede separar del líquido en el que está inmerso, la formación de sulfato consume cuatro veces más oxígeno y, como consecuencia, un alto consumo de energía para aireación. El azufre es requerido en la síntesis de proteínas y es liberado en su degradación.

Para asegurar la remoción de sulfatos y evitar que el azufre se oxide convirtiéndose nuevamente en sulfato (el cual se recircula al proceso) es necesario controlar el ciclo biológico del azufre para lo cual es de gran ayuda un modelo que describa cualitativamente los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación con fines de control.

El proceso siempre lleva aunado un grado de incertidumbre en su desarrollo y los parámetros del modelo del proceso suelen no ser constantes para periodos grandes de tiempo, debido a variaciones metabólicas y variaciones fisiológicas. Es por ello que aunado al modelado se requiere de una metodología para la identificación de parámetros de las tasas de crecimiento y los coeficientes de producción de los modelos de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación, los cuales determinan un comportamiento particular para ambos procesos bajo estudio.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Para una adecuada comprensión y análisis de la remoción biológica de sulfatos, es de utilidad un modelo matemático que describa por una parte la etapa desasimilatoria en la que el sulfuro es producido por la reducción de compuestos azufrados en condiciones anaerobias y por otra parte otro modelo matemático que se encargue de describir la oxidación del sulfuro producido en la primera etapa para generar como producto al azufre elemental y algunos compuestos como el sulfato y el tiosulfato.

Dicho modelo se debe de plantear con la finalidad de emplearlo posteriormente para controlar la remoción biológica de sulfatos y favorecer la producción de azufre elemental sobre la formación de otros compuestos como el sulfato.

En los sistemas biológicos existen muchas variables involucradas generalmente con relaciones complejas entre ellas, en las que los parámetros involucrados resultan difíciles de identificar, por lo que se hace indispensable un modelo de estructura matemática no muy compleja (número limitado de estados y descrito por ecuaciones diferenciales ordinarias) que describa adecuadamente los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación.

Una vez modelados los procesos se requiere de la identificación de los parámetros de la tasa de crecimiento y coeficientes de producción de cada proceso, para los cuales se requiere plantear experimentos que ayuden a simplificar la relación compleja que existe entre las variables en los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación formulando una metodología y un proceso de identificación de parámetros para cada caso.

Como etapa final se encuentra la validación del modelo de forma experimental (se consideran las etapas anaerobia y aerobia no acopladas) comparando las cinéticas obtenidas en laboratorio y los resultados de simulación además del planteamiento de estrategias de control que ayuden a favorecer la producción de azufre elemental sobre la producción de tiosulfato y sulfato.

OBJETIVOS

El objetivo en la primera etapa de este trabajo es por un lado, establecer un modelo matemático para describir cualitativamente el proceso de sulfato-reducción, y por otro, la determinación de parámetros en dicho proceso. Posteriormente se abordará el proceso de sulfuro-oxidación con el objeto de generar un modelo matemático que describa su comportamiento además de la obtención de los parámetros del mismo.

Se realizará un análisis de observabilidad del sistema para poder determinar el comportamiento de variables no medibles en el proceso a partir del conocimiento de la medición de variables medibles tales como el sulfato y el sulfuro junto con la dinámica del proceso.

Finalmente, se realizará una propuesta de control con el objetivo de regular la relación oxígeno/sulfuro con la finalidad de favorecer la producción de azufre sobre la producción de sulfato y tiosulfato en el proceso de sulfuro-oxidación.

ANTECEDENTES

Un proceso biológico completo para la remoción de azufre consiste en la producción de sulfuro por la reducción de compuestos azufrados en condiciones sulfato-reductoras, posteriormente el sulfuro producido es parcialmente oxidado a azufre elemental (Lens et al., 2001).

Los modelos matemáticos anaerobios para la estimación de utilización de sustrato o formación de productos han sido desarrollados por varias décadas, pero solo en recientes años se han propuesto modelos que incorporan la sulfato-reducción y solo algunos consideran los efectos de inhibición en el proceso (Anthony et al., 2001).

Gupta et al., (1994) desarrollaron el modelo de un reactor anaerobio alimentado con sulfato. El principal logro de este modelo es la descripción del subsistema químico implicado, el cual fue modelado por la incorporación de varios sistemas buffer, ácido-base y equilibrio gas-líquido, interacción iónica y precipitación metálica. Contrariamente, el subsistema biológico fue representado en una forma simple, usando la ecuación de Monod para dos grupos de bacterias sin la modulación de pH y sin tomar en cuenta la inhibición por sulfuro.

Un modelo más complejo de un reactor completamente agitado alimentado con sulfato fue propuesto por Vavilin et al., (1994). El modelo del subsistema químico fue similar a Gupta et al., (1994). La representación del subsistema biológico incluyó la relación de Monod para dos grupos de bacterias (acetotróficas y bacterias sulfato-reductoras) incluyendo el pH y la sulfuro inhibición.

Anthony *et al.*, (2001) desarrollaron un modelo matemático para describir el tratamiento anaerobio de aguas residuales ricas en sulfatos. Los requerimientos particulares son que el modelo deba ser aplicado a un número de fuentes de carbono (simples y complejas), se debe tomar en cuenta la inhibición por pH, sulfuro, hidrógeno y ácidos grasos; y debe ser válido por un gran número de tipos de reactores.

La sulfuro-oxidación ha sido estudiada en años recientes. Muchos de los estudios se han enfocado a controlar la toxicidad del sulfuro para las bacterias metanogénicas. El sulfuro se oxida a azufre elemental bajo condiciones limitadas de oxígeno (debajo de 0.1 mg/l) por bacterias sulfuro oxidantes (Burguess y Stuetz, 2002).

Janssen et al., (1995) estudiaron la oxidación biológica del sulfuro en un reactor semicontinuo encontrando la formación de sulfato y azufre como productos finales de dicha oxidación. Observaron que en biorreactores altamente cargados no todo el sulfuro puede convertirse en azufre debido a una limitación en la actividad biológica. Bajo esas circunstancias, la auto-oxidación química del sulfuro genera un nuevo subproducto conocido como tiosulfato.

Janssen et al., (1998) encontraron que la formación de azufre elemental de la oxidación biológica del sulfuro, puede ser optimizada por control del estado redox de la solución. Observaron que al suministrar oxígeno casi en relaciones estequiométricas, la formación de sulfato es casi minimizada.

La determinación de los parámetros de las tasas de crecimiento y coeficientes de producción se realizan por medio de experimentos en los que se usan reactores a escala de laboratorio, el procedimiento usual consiste en hacer funcionar los reactores dentro de un intervalo de concentraciones de sustrato del efluente y utilizando datos en condiciones estacionarias para obtener los parámetros (Metcalf y Eddy, 2003).

Se emplea un quimiostato para obtener los coeficientes de producción y las tasas de crecimiento, estos pueden determinarse por mediciones de turbidez del efluente, sin embargo esto se emplea para determinaciones en cultivos puros.

Los parámetros de las constantes de afinidad pueden obtenerse de manera gráfica por medio de la pendiente de la recta (coeficiente de producción) que pasa por los puntos correspondientes a los datos experimentales (sustrato medido) cuya ordenada al origen es igual a la constante de afinidad, sin embargo este método tiene un alto grado de incertidumbre.

APORTES DEL TRABAJO

Este trabajo contribuye con los siguientes aportes:

1.-Se plantea un modelo matemático que describe el proceso de sulfato-reducción, considerando el consumo de lactato y sulfato para la producción de sulfuro y biomasa.

2.- Se plantea un modelo matemático que describe el proceso de sulfuro-oxidación, tomando en cuenta la oxidación del sulfuro para la producción de azufre elemental, biomasa y sulfato. También se considera el caso en el que se produce tiosulfato.

3.- Se desarrolla un proceso para la identificación de parámetros de los coeficientes de producción y las tasas de crecimiento de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación.

4.- Se realiza una propuesta de control con la finalidad de favorecer la producción de azufre elemental en el proceso de sulfuro-oxidación.

ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

En esta tesis se muestra el proceso de modelado, obtención de parámetros y simulación de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación así como una propuesta de control con el propósito primordial de favorecer la producción de azufre como producto final, además de la validación experimental del modelo de sulfato-reducción.

En el capítulo 1 se describe el proceso y se tocan temas como el tratamiento de aguas residuales, el ciclo biológico del azufre en sus etapas de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación.

En el capítulo 2 se muestra un panorama general del modelado en sistemas biológicos y se describe el proceso de modelado de la sulfato-reducción y la sulfuro-oxidación por medio de balances de materia.

En el capítulo 3 se desarrolla un método para la identificación de parámetros tanto de las tasas de crecimiento como de los coeficientes de producción de los procesos de sulfato-reducción y de sulfuro-oxidación.

En el capítulo 4 se genera una propuesta de control con el objetivo de favorecer la producción de azufre elemental y un análisis de observabilidad.

En el capítulo 5 se muestran los resultados del proceso de identificación de parámetros de la sulfato-reducción y sulfuro-oxidación.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se muestran los fundamentos más representativos de los tratamientos de aguas residuales, se describen los biorreactores (tanque o depósito en donde se realiza el tratamiento biológico) comúnmente empleados en tratamiento de aguas y se explica el ciclo biológico del azufre, enfatizando los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación debido a que son los procesos a estudiar.

1.1 Tratamientos biológicos

Algunos efluentes de desecho industrial pueden contener sustancias tóxicas que alteran significativamente al medio ambiente, por lo cual se hace necesario eliminar dichas sustancias de los efluentes de aguas residuales de desecho.

Los compuestos azufrados están presentes en muchos efluentes industriales que si no son tratados adecuadamente se convierten en sulfuro de hidrógeno y posteriormente en ácido sulfúrico. El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable y venenoso y puede ser oxidado biológicamente a ácido sulfúrico el cual es altamente tóxico y corrosivo. Cabe destacar que a concentraciones elevadas (770 ppm de H_2S) puede causar la muerte.

Los contaminantes presentes en aguas residuales pueden removerse por medios físicos (operaciones unitarias físicas) o eliminarse mediante procesos unitarios químicos o biológicos, e incluso combinaciones de los métodos anteriores.

Los tratamientos biológicos de aguas residuales se utilizan principalmente para remover los materiales orgánicos carbonosos de las aguas residuales en los procesos de nitrificación, desnitrificación y estabilización.

En los métodos biológicos la degradación de materia nociva se realiza por medio de microorganismos especializados, los cuales mineralizan dicha materia en sustancia inocua para transformarla posteriormente en materia celular.

Los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales pueden clasificarse en anaerobios (se dan en ausencia de oxígeno) y aerobios (se dan en presencia de oxígeno). Los procesos de tratamiento de aguas residuales se pueden realizar en reactores biológicos.

Un biorreactor (reactor biológico) generalmente es un tanque en el cual ocurren varias reacciones biológicas en un medio líquido. Las reacciones biológicas pueden ser de crecimiento microbiano (reacciones microbiológicas) o reacciones enzimo-catalizadas (reacciones bioquímicas o biotransformaciones).

Los reactores biológicos pueden operar en modo continuo, semicontinuo o por lotes, y pueden ser reactores de mezcla completa, de flujo tubular, reactor de lecho fijo y reactor de lecho fluidizado.

En los reactores por lotes el flujo no entra ni sale del reactor, el contenido del líquido se encuentra completamente mezclado, el reactor se llena inicialmente con una gran cantidad de sustrato y una pequeña cantidad de biomasa (inóculo), ningún sustrato se introduce durante el proceso (se realiza a volumen constante), el cual se detiene cuando se ha consumido el sustrato suficiente, la cantidad total de biomasa producida es entonces recolectada.

En los reactores semicontinuos el tanque inicialmente contiene una pequeña cantidad de sustrato y biomasa, es progresivamente llenado con el sustrato de entrada. En los reactores continuos el sustrato de entrada es continuamente alimentado, la tasa de salida del flujo es igual a la tasa de entrada. Los reactores de flujo en pistón, de mezcla completa y de flujo arbitrario son los tipos más frecuentemente utilizados en el campo de tratamiento de aguas residuales.

En los reactores de flujo tubular (flujo de pistón) las partículas del fluido pasan a través del tanque y salen con la misma secuencia con la que entran, las partículas conservan su identidad y permanecen en el tanque por un tiempo específico. Este tipo de flujo puede aproximarse al que existe en un tanque de gran longitud con una relación longitud/anchura elevada, en el cual la dispersión longitudinal es mínima o nula.

En el reactor de mezcla completa (tanque agitado de flujo continuo) la mezcla completa se produce cuando las partículas que entran en el tanque se dispersan inmediatamente por todo el volumen del mismo, las partículas salen del tanque en proporción a su población estadística. La mezcla completa puede obtenerse en tanques circulares o cuadrados en caso de que el contenido del tanque se distribuya uniforme y continuamente.

El flujo arbitrario es cualquier grado de mezcla parcial comprendido entre el flujo de pistón y la mezcla completa. Los procesos unitarios biológicos pueden ser en lecho fijo o en lecho fluidizado. Los reactores de lecho fijo se llenan con materiales (algún tipo de medio) tales como piedras, escoria, cerámica o plástico. Con respecto al flujo, los reactores pueden estar completamente llenos (filtro anaerobio) o dosificados intermitentemente (filtro precolador).

El proceso de lodos activados es uno de los procesos biológicos más representativos en tratamiento de aguas residuales. En él una mezcla de aguas residuales y microorganismos se mezclan y se airean (oxigenan), el lodo es separado del agua residual tratada en un clarificador secundario y se regresa al tanque de aireación tanto como sea necesario.

El reactor de lecho fluidizado es similar al reactor de lecho fijo en muchos aspectos, pero el medio se expande por el movimiento ascendente del fluido (aire o agua) a través del lecho, la porosidad del medio puede variarse controlando el caudal del fluido. El reactor empleado en la etapa experimental de la tesis es un reactor discontinuo secuencial piloto.

1.2 Ciclo biológico del azufre

Dentro de los contaminantes de importancia en el ámbito mundial se encuentran los compuestos azufrados, debido al impacto ambiental que provocan en la naturaleza. Su emisión al ambiente se asocia a la lluvia ácida, fenómenos de corrosión y daños a la salud, debido a la toxicidad de algunos de estos compuestos (Manion 1992).

El azufre se encuentra presente en muchos de los combustibles fósiles, estos al ser quemados producen compuestos indeseables que contaminan la atmósfera. Las aguas residuales ricas en sulfato se generan como producto de algunos procesos industriales que usan el ácido sulfúrico y compuestos reducidos del azufre en procesos industriales contaminando así a las aguas residuales con estos elementos.

Las emisiones de sulfato no son una amenaza directa para el ambiente debido a que el sulfato es químicamente inerte, no volátil y no tóxico. Sin embargo a altas concentraciones pueden provocar un desequilibrio en el ciclo natural del azufre. Las oxidaciones y reducciones bioquímicas de compuestos de azufre constituyen el ciclo biológico de azufre ilustrado en la figura 1.1 en la que se muestran las distintas etapas y vías del ciclo biológico del azufre(S).

En el ciclo microbiano del azufre(S) se pueden distinguir dos etapas, de acuerdo al tipo de reacciones de oxidación-reducción que intervienen en el mismo: una es la etapa reductiva y la otra la etapa oxidativa tal como se puede observar en la figura 1.1.

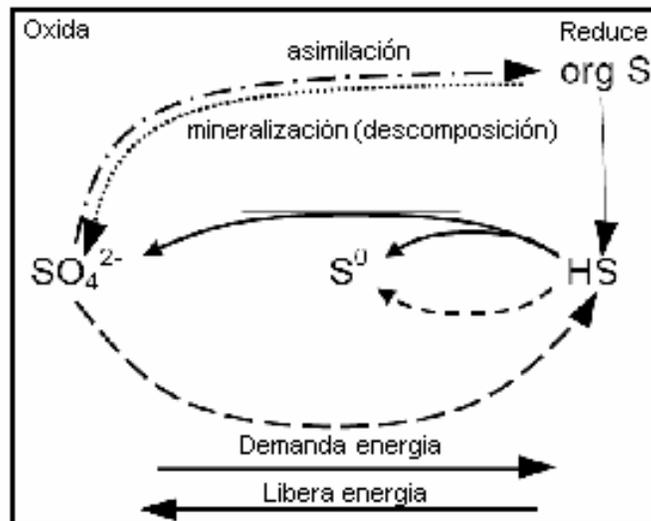


Figura 1.1- Ciclo Biológico del azufre.

En el ciclo biológico del azufre (S) se puede presentar la reducción asimilativa (se usa al sulfato como fuente de azufre en la biosíntesis) o desasimilativa (el sulfuro es excretado como resultado del metabolismo de las bacterias sulfato-reductoras) bioquímica de los compuestos de azufre tal como se puede observar en la figura 1.2. La primera (asimilativa) la presentan tanto eucariotes como procariotes y en esta, el sulfato (SO_4) es reducido a sulfuro (HS) para la biosíntesis de compuestos que contienen azufre necesario para el crecimiento celular. La reducción desasimilativa la presentan principalmente los procariotes y en ella el sulfato (SO_4) es reducido a sulfuro (HS) por microorganismos sulfato-reductores en condiciones anóxicas.

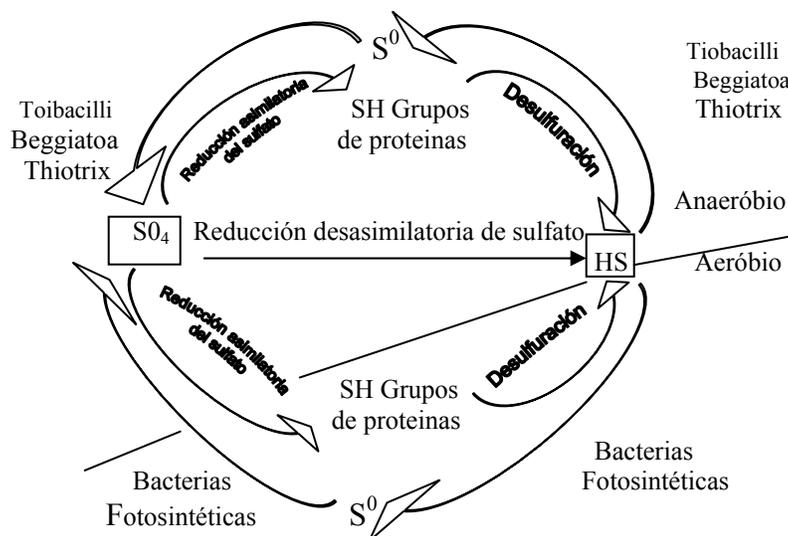
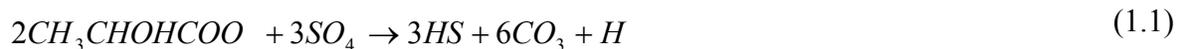


Figura 1.2 Etapas del ciclo Biológico del azufre.

En el proceso de sulfato-reducción bajo estudio, la reducción analizada es en donde el sulfato (SO_4) es convertido a sulfuro (HS) por la bacteria sulfato-reductora por una vía desasimilatoria. Este proceso de la respiración bacteriana ocurre bajo estrictas condiciones anaerobias y usa al sulfato (SO_4) como un agente reductor (acepta electrones), los donadores de electrones (compuestos que se oxidan) son usualmente compuestos orgánicos o hidrogeno (H). Posteriormente el sulfuro (HS) es convertido a azufre(S) bajo condiciones aerobias.

La segunda etapa del ciclo la constituyen las reacciones de oxidación de los compuestos reducidos del azufre, la cual se puede llevar a cabo de formas diferentes: cuando no está presente el oxígeno se lleva a cabo por medio de microorganismos fototrófos que utilizan la radiación solar como fuente energética para la oxidación del sulfuro y asimilación del dióxido de carbono (Cork 1986); bajo condiciones anóxicas se lleva a cabo con ayuda de nitrato (NO_3), donde bacterias sulfuro-oxidantes (género Thiobacillus) oxidan el sulfuro liberando electrones con el objetivo de reducir el nitrato a nitrógeno molecular (Lens y Kuenen, 2001).

En ambientes controlados el sulfuro, producto de la sulfato-reducción, puede ser oxidado con oxígeno, para producir azufre o sulfato, dependiendo de la cantidad de oxígeno suministrado, y utilizando el CO_2 como fuente principal de carbono (Smet 1998). Lo anterior tiene algunas ventajas tales como: la eliminación de químicos costosos, no se necesita el tratamiento de lodos con contenido excesivo de reactivos, mejora la remoción de materia orgánica y el proceso puede ser estable. Las más importantes bioconversiones de un sistema anaerobio/aerobio son:



En la sulfato-reducción bajo condiciones anaerobias (ecuación 1.1) el sulfato (SO_4) al interactuar con el lactato ($CH_3CHOHCOO^-$) produce sulfuro (HS) por medio de las bacterias sulfato-reductoras, en la etapa aerobia (ecuaciones 1.2 y 1.3) el sulfuro (HS) al oxidarse produce azufre (S) como se puede observar en la ecuación 1.2, o sulfato (ecuación 1.3) dependiendo de la cantidad de oxígeno usado y los parámetros de la tasa de crecimiento.

Uno de los problemas asociados con el tratamiento anaerobio de aguas residuales ricas en sulfato es la producción de sulfuro. El sulfuro de hidrógeno puede distribuirse sobre la fase gaseosa y la fase líquida de acuerdo a la ecuación (1.4), en donde la concentración de sulfuro (HS) en la fase líquida se iguala a la concentración de sulfuro en fase gaseosa multiplicado por el coeficiente de absorción de H₂S (α). De esta manera la remoción de sulfuro (H₂S) del biogás producido puede disminuir significativamente la concentración de sulfuro (H₂S) en la fase líquida.

$$[H_2S]_l = \alpha [H_2S]_g \quad (1.4)$$

Dónde:

$[H_2S]_l$ = Concentración de H₂S en la fase líquida (mol/m³).

$[H_2S]_g$ = Concentración de H₂S en la fase gaseosa (mol/m³).

α = Coeficiente de absorción de H₂S.

La disociación del sulfuro de hidrógeno en agua está de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Como se puede observar en estas ecuaciones, en la fase líquida el sulfuro puede presentarse en forma ionizada (no disociada) H₂S y como HS⁻. Como el valor de pH (potencial de hidrógeno) de este equilibrio ácido-base está cerca de 7, pequeñas variaciones en el pH en el intervalo de 6-8 afectarán significativamente la concentración de sulfuro libre no disociado (H₂S). A valores de pH neutro, el H₂S representa el 50% del sulfuro total, mientras que a pH 8 es solo del 10% (Cervantes et al., 2006) tal como se observa en la figura 1.3.

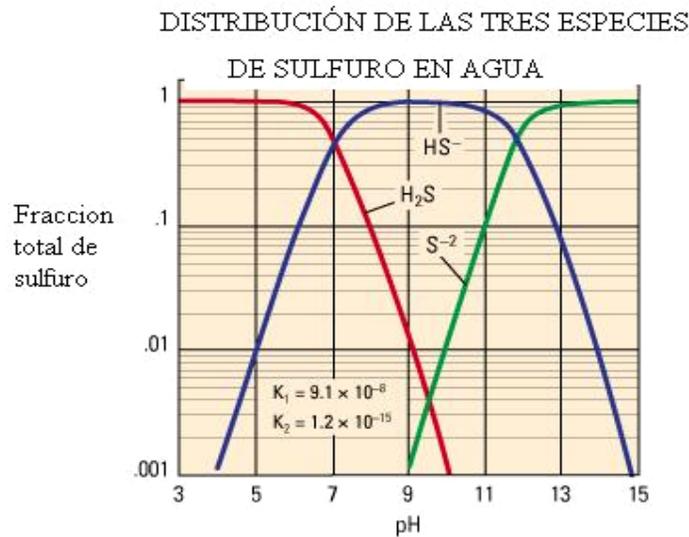


Figura 1.3- Distribución de las diferentes especies de sulfuro en agua dependiendo del pH.

El Ion sulfato (SO_4) está presente en forma natural en muchas aguas de abastecimiento y en aguas residuales. El sulfato es la forma más oxidada del azufre, lo usan las bacterias sulfato- reductoras y el producto final es el sulfuro (H_2S).

La presencia de sulfato en aguas residuales incrementa considerablemente la complejidad de las rutas de biodegradación (Widdel 1998): en la presencia de sulfato, bacterias ácido-génicas, acetanogénicas y metano-génicas, compiten con las bacterias sulfato-reductoras por los sustratos disponibles.

El resultado de esta competencia es importante debido a que determinarán la cantidad de sulfuro y de metano, que son los productos finales de los procesos de la mineralización anaerobia, que pueden producirse.

La importancia de esta competición incrementa con la disminución de la relación DQO/sulfato del agua residual. Cuando la relación es superior a 0.67 existe teóricamente materia orgánica suficiente (DQO disponible) para la reducción del sulfato presente (Rinzema & Lettinga 1998). Para relaciones más bajas que este valor, la cantidad de materia orgánica es insuficiente para completar la reducción de sulfato.

Muchos organismos usan el sulfato como fuente de azufre en la biosíntesis, pero la capacidad de utilizar sulfato como agente reductor (aceptor de electrones) para procesos que generan energía implica una reducción de sulfato (SO_4), actividad que en gran escala está limitada por las bacterias sulfato-reductoras, que principalmente son anaerobios estrictos que obtienen energía para crecimiento por oxidación orgánica de sustratos.

El resultado del metabolismo de las bacterias sulfato-reductoras (BSR) es la formación de sulfuro, el cual es la forma más estable del azufre bajo condiciones anaerobias. El sulfuro es inhibitorio de las bacterias sulfato-reductoras, las concentraciones inhibitorias del sulfuro para las bacterias sulfuro-oxidantes se reportan entre 0.15 y 1mM (Steffes, 1996). Investigaciones recientes reportan inhibición por sulfuro hasta una concentración de 18.75mM, en células en suspensión obtenidas en un reactor operando a una concentración de 2.96mM de sulfuro (Buisman, 1990) y como consecuencia de un fuerte estrés iónico a concentraciones de 208 y 260Mm (Sublette, 1998), se observan efectos inhibitorios a diferentes concentraciones debido al tipo e historial del inóculo.

El sulfuro es tóxico a altas concentraciones y para algunas bacterias su acumulación puede provocar una alta inhibición en el proceso, el sulfuro (HS^-) puede interferir con el metabolismo asimilatorio del azufre.

La formación de azufre en el proceso de sulfuro-oxidación se prefiere sobre la producción de sulfato (SO_4) o tiosulfato (S_2O_3) debido a que este (azufre) es insoluble en agua, por lo que se puede separar del líquido en el que está inmerso, la formación de sulfato consume cuatro veces más oxígeno y, como consecuencia, un alto consumo de energía para aireación. El azufre es requerido en la síntesis de proteínas y es liberado en su degradación.

Janssen (1995) reporta que bajo condiciones limitantes de oxígeno, generalmente debajo de 0.1 mg/L, el azufre es el mejor producto final de la oxidación de sulfuro, mientras que el sulfato se forma bajo condiciones de limitación de sulfuro.

Conocer el proceso adecuadamente es fundamental para propósitos de modelado, identificación y control de un sistema, el modelo de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación (descritos en el siguiente capítulo) deben describir cualitativamente el proceso, estableciendo un equilibrio entre la complejidad del modelo y la capacidad de predecir adecuadamente al proceso.

Para propósitos de control es de gran ayuda tener un modelo que describa adecuadamente la dinámica del proceso sin la presencia de expresiones matemáticas complicadas que hagan tedioso el desarrollo de leyes de control.

CAPÍTULO 2: MODELADO

En este capítulo, en primera instancia, se describe de manera general el modelado de procesos biológicos, el balance de materia y las tasas de crecimiento típicas en sistemas biológicos (Monod y Haldane). Posteriormente, se aborda el desarrollo de los modelos de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación, partiendo de las ecuaciones químicas y bioquímicas de los procesos, considerando los fenómenos de inhibición, velocidad y tasas de crecimiento.

2.1 Modelado matemático en procesos biológicos

El modelado matemático del tratamiento biológico de aguas residuales ofrece un número de beneficios potenciales relacionados con el diseño. Los modelos en estado estable se usan normalmente para el diseño de varios procesos biológicos y pueden usarse para predecir su ejecución.

Debido a la naturaleza dinámica de los procesos biológicos, los modelos variantes en el tiempo son necesarios, por lo cual los modelos dinámicos se usan para describir la operación de los procesos de tratamiento de aguas residuales y para establecer la más efectiva estrategia de control en tiempo real.

Los bioprocesos involucran organismos vivos por lo que su dinámica no es trivial de predecir y siempre existe el fenómeno aleatorio sobre su comportamiento y desarrollo dentro del proceso, generalmente las ecuaciones que describen su comportamiento son altamente no lineales y dinámicas.

La óptima ejecución de un proceso biológico de tratamiento de aguas residuales consiste en producir un efluente específico con un consumo mínimo de energía y materiales, por lo que la ventaja del modelado matemático del tratamiento biológico de aguas residuales radica en la mejora del desempeño y el potencial de ahorro en la construcción y costos de operación (minimización de materiales y consumo de energía).

Para poder realizar el modelado de un sistema biológico es necesario tener un conocimiento profundo del sistema, conocer la composición del agua residual, el ambiente bajo el cual se lleva a cabo el proceso y las variables disponibles para medición. Para describir formalmente un sistema que involucra un modelo idealizado del sistema, las variables internas y los parámetros externos deben de estar bien definidos.

El diseño adecuado de un modelo para describir un proceso particular, puede ser solamente efectivo si el problema que debe ser resuelto a través del modelo está bien definido (los parámetros del modelo y las variables son claramente especificadas), la solución obtenida con la ayuda del modelo da la respuesta al problema. Los parámetros y las variables del sistema se ven afectados por el ambiente en el que se lleva a cabo el proceso y su influencia debe incorporarse en el modelo.

Los modelos dinámicos son una herramienta muy poderosa para mejorar, monitorear y controlar plantas de tratamiento de aguas residuales. Estos se pueden usar para analizar y predecir la ejecución de una planta bajo diferentes condiciones de operación. Los modelos matemáticos ayudan a comprender el proceso desde un punto de vista global y entrenar a los operadores de proceso. Los modelos pueden usarse directamente en el lazo de control para mejorar la operación del proceso.

La utilidad de los modelos matemáticos es cada vez mayor conforme los sistemas tratados son más complejos. La complejidad de interacción en esos sistemas es muy alta; por ejemplo la concentración de algunos productos gaseosos finales como el H_2 y el CO_2 interviene indirectamente a través del pH las vías metabólicas y la tasa de crecimiento de algunos microorganismos anaerobios.

Los estudios en modelado son importantes debido a que el tiempo de experimentación en ciertos procesos es considerable, los experimentos en algunos casos son complicados y costosos. La simulación en computadora reduce considerablemente los riesgos de operación en el uso de estrategias de control ineficientes. Por medio de un modelo matemático es posible representar un fenómeno de manera unívoca sin importar su naturaleza o funcionalidad.

Un modelo es una descripción del proceso que se genera bajo diversas condiciones. Generalmente un modelo se expresa de forma matemática por medio de ecuaciones y relaciona las variables que describen el comportamiento del sistema (comportamiento del fenómeno específico en un proceso) y los parámetros del sistema, con los cuales es posible predecir el comportamiento del sistema en un instante dado. Estas expresiones matemáticas (ecuaciones) se basan en balances de materia y energía, pueden ser algebraicas, diferenciales, en derivadas parciales, ordinarias, lineales o no lineales, determinísticas o estocásticas. Las ecuaciones diferenciales no lineales se pueden usar para simular interacciones complejas entre las variables del sistema.

Después de que un modelo se ha desarrollado para un proceso, las ecuaciones que componen al modelo deben de resolverse para predecir el comportamiento del proceso con respecto al tiempo (simulación), para la solución de estas ecuaciones existen diversos métodos de aproximación numérica.

2.2 Balance de materia

La metodología fundamentalmente utilizada para describir los cambios que tienen lugar cuando se produce una reacción en un contenedor (reactor), o en alguna porción definida de una masa de un líquido, es el análisis de balance de materia.

Cuando se diseña o se analiza un proceso deben de tomarse en cuenta ciertas restricciones impuestas por la naturaleza. Debido a que la materia no se crea ni se destruye, el balance de materia proporciona una vía adecuada para definir lo que ocurre en un reactor en función del tiempo.

El diseño o análisis de un proceso no está completo hasta que se establece que las entradas y las salidas de todo proceso y de cada unidad individual satisfacen las ecuaciones de balance aplicadas a cada sustancia del proceso.

El balance de masa de un componente involucrado en la reacción y caracterizado por una concentración C en el reactor (W. Rousseau et al., 1986) puede escribirse como sigue:

Velocidad de Acumulación = Flujo de entrada - Flujo de salida + velocidad de Producción (generado o consumido)

En un sistema biológico la descripción matemática del balance es la siguiente:

$$\frac{dS}{dt} = DS_{in} - DS_{out} - \frac{1}{Y} \mu X \quad (2.1)$$

Acumulación Entrada Salida Producción

Dónde:

D = Tasa de dilución, [L/h⁻¹].

Y = Coeficiente de producción, [masa células formadas / masa sustrato consumido].

μ = Tasa de crecimiento, [masa/unidad de volumen tiempo].

S = Concentración de sustrato, [masa/unidad de volumen].

X = Concentración de Biomasa, [masa/unidad de volumen].

2.3 Tasa de crecimiento

El crecimiento de los microorganismos se realiza por el adecuado consumo de nutrientes y sustratos (involucra carbón, nitrógeno y oxígeno) bajo condiciones ambientales adecuadas (temperatura, pH, presión, etc.) y favorables para su desarrollo. La masa de los microorganismos vivos o células vivas se llama Biomasa.

Asociado con el crecimiento celular pero a diferentes tasas de crecimiento las reacciones bioquímicas se llevan a cabo. En estas, algunos reactantes se transforman en productos a través de la acción catalítica de las enzimas intracelulares o extracelulares.

En el modelado de procesos de tratamiento de aguas residuales es muy importante determinar matemáticamente la tasa de crecimiento de los microorganismos. La tasa de crecimiento es el término usado para el cambio (disminución o aumento) de microorganismos o sustancias reaccionantes por unidad de tiempo y por unidad de volumen (en reacciones homogéneas).

La tasa de crecimiento específica es el parámetro clave para la descripción del crecimiento de la biomasa, el consumo de sustratos y la formación de productos. El parámetro de la tasa de crecimiento varía con el tiempo y se ve influenciado por factores ambientales físico-químicos y biológicos, dentro de los cuales están: la concentración de sustrato, la concentración de biomasa, la concentración de productos, pH, temperatura, concentración de oxígeno disuelto y varios factores inhibitorios del crecimiento microbiano.

A fin de asegurar que los microorganismos crezcan, se les debe permitir que permanezcan en el sistema el tiempo suficiente para que se reproduzcan. Este periodo depende de su tasa de crecimiento, la cual está en relación directa con la tasa a la que metabolizan o utilizan el residuo. Suponiendo que las condiciones ambientales estén debidamente controladas, se puede asegurar una estabilización eficaz mediante el control de la tasa de crecimiento de los microorganismos.

Las bacterias aumentan en proporción a su masa en la fase de crecimiento logarítmico. La tasa de crecimiento para esta fase se define por la siguiente ecuación:

$$r_g = \mu X \quad (2.2)$$

dónde:

r_g = Tasa de crecimiento bacteriano, [masa/unidad de volumen tiempo].

μ = Tasa de crecimiento específico, [tiempo⁻¹].

X = Concentración de microorganismos, [masa/unidad de volumen].

Cuando el crecimiento se produce en un sistema de alimentación discontinua (batch) y la biomasa (X) es variante en el tiempo se tiene:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2.3)$$

Existen sistemas de cultivo de alimentación discontinua en los que una parte del sustrato se transforma en nuevas células y la otra parte se oxida y da origen a productos inorgánicos y orgánicos, la cantidad de nuevas células producidas es la misma para un sustrato determinado, se obtiene la siguiente relación entre el grado de utilización del sustrato y su grado de crecimiento:

$$r_g = -Y r_{su} \quad (2.4)$$

dónde:

r_g = Tasa de crecimiento bacteriano, [masa/unidad de volumen/tiempo].

Y = Coeficiente de producción máxima medido durante cualquier periodo finito de la fase de crecimiento logarítmica, definido como la relación entre la masa de células formadas y la masa de sustrato consumido, [masa/masa].

r_{su} = Grado de utilización del sustrato, [masa/unidad de volumen-tiempo].

La tasa de crecimiento específico se expresa comúnmente por la multiplicación de términos individuales, cada uno de los cuales representa a uno de los factores que tienen influencia en el proceso.

Existen varias representaciones de la tasa de crecimiento específico, tales como la representación tipo Monod, Haldane o expresiones desarrolladas específicamente para un proceso particular tales como la sulfato-reducción y la sulfuro-oxidación.

2.3.1 Tasa de crecimiento Monod

Una de las expresiones analíticas más utilizadas para describir el crecimiento específico es la ley de Michaelis-Menten, comúnmente llamada ley de Monod, que expresa la dependencia de la tasa de crecimiento específica con la concentración de sustrato.

Si uno de los elementos esenciales (sustrato y nutrientes) para el crecimiento estuvieran presentes solo en cantidades limitadas, el mismo sería agotado en primer lugar y cesaría el crecimiento. En un cultivo continuo el crecimiento está limitado. Experimentalmente se ha encontrado que el efecto de un sustrato o nutriente limitante puede definirse adecuadamente por medio de la expresión propuesta por Monod:

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

Dónde:

μ = Tasa de crecimiento específico, [tiempo⁻¹].

μ_{\max} = Tasa de crecimiento específico máxima, [tiempo⁻¹].

S = Concentración del sustrato limitante del crecimiento en dilución, [masa/unidad de Volumen].

K_s = Constante de velocidad media, concentración del sustrato para la mitad de la tasa máxima de crecimiento, [masa/unidad de volumen].

2.3.2 Tasa de crecimiento Haldane

Cuando se presentan altas concentraciones de sustrato de algunos compuestos, tales como el sulfuro, se inhibe el crecimiento de los microorganismos. Este efecto puede describirse mediante la relación de Haldane, cuya expresión matemática es la siguiente:

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

Dónde:

μ =Tasa de crecimiento específico, [tiempo⁻¹].

μ_{\max} =Tasa de crecimiento específico máxima, [tiempo⁻¹].

S = Concentración del sustrato limitante del crecimiento en dilución, [masa/unidad de Volumen].

K_s = Constante de velocidad media, concentración del sustrato para la mitad de la tasa máxima de crecimiento, [masa/unidad de volumen].

K_i = Constante de inhibición.

Si la inhibición de sustrato se desprecia (cuando $K_i \rightarrow \infty$), la ley de Haldane se reduce a la ley de Monod.

2.3.3 Tasa de crecimiento tipo Vavilin.

Un modelo de la tasa de crecimiento para reactores con alimentación de sulfato fue propuesto por Vavilin et al, (1994). La representación del subsistema biológico incluye la relación Monod para dos grupos bacteriales (bacteria metanogénica y la bacteria sulfato-reductora) con una inclusión de la inhibición por sulfuro (HS).

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_F(HS)}{K_s + S} \quad (2.7)$$

El término inhibitorio tiene la siguiente representación:

$$S_F (HS) = \frac{1}{\left(1 + \frac{I}{K_{HS}}\right)^{\frac{\ln 99}{\ln\left(\frac{K_{100HS}}{K_{2HS}}\right)}}} \quad (2.8)$$

Dónde:

K_{HS} = Constante de afinidad del sulfuro (HS).

K_2 = Concentración de HS a la cual la tasa de crecimiento se decrementa dos veces.

K_{100} = Concentración de HS a la cual la tasa de crecimiento se decrementa 100 veces.

En este modelo se observa que cada grupo bacterial se comporta de acuerdo a la cinética de Monod con inhibición simultánea por sulfuro (HS) disociado. Se asume que la reacción cinética para el dióxido de carbono fue de orden cero en su concentración. Una forma de sustrato dual de la ecuación de Monod está postulada por la bacteria sulfato-reductora para su limitación de crecimiento bajo tratamiento de aguas residuales deficientes en sulfato.

La inhibición desasociada de HS evoluciona de acuerdo a la inhibición de cinética de primer orden para todos los grupos bacteriales por lo que está expresada por:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S^* \left(\frac{1-HS}{K_i}\right)}{K_S + S} \quad (2.9)$$

En particular para la bacteria sulfato-reductora:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S^* S_{SO_4}^* \left(\frac{1-HS}{K_i}\right)}{(K_S + S) * (K_n + SO_4)} \quad (2.10)$$

Todas las reacciones son realizadas efectivamente, los efectos de limitaciones de difusión de biomasa agregada son constantes e incorporados en el término cinético.

2.4 Velocidad de reacción

En reacciones homogéneas, en donde los reactivos se distribuyen uniformemente en todo el fluido, de manera que el potencial de reacción es el mismo en cualquier punto, la velocidad de reacción r viene dada por:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(VX)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{VdX + XdV}{dt} \quad (2.11)$$

Si el volumen permanece constante y a condiciones isotérmicas, la ecuación se reduce a:

$$r = \pm \frac{dX}{dt} \quad (2.12)$$

dónde el signo positivo indica un incremento o acumulación de una sustancia y el signo negativo un decremento o consumo de ella. En las reacciones en las que actúan reactivos con coeficientes estequiométricos distintos, la velocidad de reacción se expresa en términos de un reactante por:

$$r = \pm \frac{1}{y} \frac{dC}{dt} \quad (2.13)$$

dónde el coeficiente $(1/y)$ es negativo para los reactivos y positivo para los productos.

2.5 Modelado de la sulfato-reducción

La selección del tipo de reactor depende del objetivo del tratamiento, que puede ser tanto remoción de materia orgánica o remoción de sulfatos e incluso la remoción de ambos.

El reactor empleado en el proceso de sulfato-reducción es un reactor discontinuo secuencial piloto de laboratorio con un volumen de trabajo de 2 L. La alimentación y purga del agua tratada se lleva a cabo a través de bombas peristálticas cuyo funcionamiento se controla por una computadora. El mezclado se realiza mediante un agitador controlado también a través de la computadora. La temperatura se controla mediante la recirculación del agua a través de la doble pared del reactor, que está herméticamente cerrado y provisto de sensores para medir potencial de hidrogeno (pH) y potencial de oxido-reducción (ORP).

Se parte de la suposición de que el contenido dentro del reactor se encuentra completamente mezclado tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa. El sulfuro se produce por la reacción de lactato con el sulfato y el volumen del reactor es constante, el proceso es del tipo anaerobio (se produce en ausencia de oxígeno).

El consorcio de lodos activados se analiza como una biomasa homogénea, con una única tasa de crecimiento y mortalidad, se considera que la concentración de sustratos en el influente es constante y conocida y todos los parámetros se suponen positivos. Bajo las consideraciones y simplificaciones anteriores se genera un modelo que describe la dinámica del proceso de sulfato-reducción.

En el proceso de sulfato-reducción (reacción anaerobia) se parte de la siguiente ecuación química:



El lactato ($\text{CH}_3 \text{CHOHCOO}^-$) al unirse con el sulfato (SO_4) produce el sulfuro (HS), por lo que es necesario plantear un sistema que represente la dinámica del sulfato (SO_4), biomasa(X), sulfuro (HS) y lactato ($\text{CH}_3 \text{CHOHCOO}^-$).

La ecuación para el sulfato (SO_4) es:

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = DS_{SO_4 in} - DS_{SO_4} - \frac{1}{Y_1} \mu X \quad (2.14)$$

El signo negativo del término DS_{SO_4} indica que el sustrato sale del reactor, el término negativo de $\frac{1}{Y_1} \mu X$ indica que existe consumo de sulfato (SO_4).

El balance de materia para el sulfuro (HS) es:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -DS_{HS} + \frac{1}{Y_2} \mu X \quad (2.15)$$

El signo positivo del término $\frac{1}{Y_2} \mu X$ indica que existe producción de Sulfuro (HS).

La ecuación para la Biomasa es:

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \mu X \quad (2.16)$$

El balance de materia para el Lactato es:

$$\frac{dS_L}{dt} = DS_{L_m} - DS_L - \frac{1}{Y_3} \mu X \quad (2.17)$$

Debido a que se modela un reactor discontinuo (batch), no existe entrada ni salida de caudal del reactor en donde se lleva a cabo la reacción. Por lo que la tasa de dilución es cero y el sistema de ecuaciones de la ecuación (2.14) a la (2.17) se transforma como sigue:

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = -\frac{1}{Y_1} \mu X \quad (2.18a)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2.18b)$$

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = \frac{1}{Y_2} \mu X \quad (2.18c)$$

$$\frac{dS_L}{dt} = -\frac{1}{Y_3} \mu X \quad (2.18d)$$

La tasa de crecimiento del modelo (ecuación. 2.18) del reactor para la fase anaerobia es:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_L}{K_L + S_L} \frac{S_{SO_4^{2-}}}{K_S + S_{SO_4^{2-}}} \frac{1}{1 + \left(\frac{S_{HS}}{K_{2HS}} \right)^Q} \quad (2.18e)$$

Dónde:

Y = Coeficiente de producción máxima [mol S/mol X h].

μ_{\max} = Tasa de crecimiento máxima [h^{-1}].

S = Concentración de sustrato [mol/L].

K = Coeficiente de afinidad [mol/L].

S_L = Concentración de Lactato [mol/L].

S_{SO_4} = Concentración de Sulfato [mol/L].

S_{HS} = Concentración de Sulfuro [mol/L].

X = Concentración de Biomasa [mol/L].

K_2 = Concentración de (HS) a la cual la tasa de crecimiento se decrementa dos veces.

K_{100} = Concentración (HS) a la cual la tasa de crecimiento se decrementa cien veces.

$Q = \ln(99) / \ln(k_{100}/k_2)$.

En este modelo (2.18a -2.18e) se satisface las siguientes restricciones: biomasa(X) ≥ 0 , sustratos(S) ≥ 0 y todos los parámetros no negativos para todo tiempo (t). La tasa de crecimiento de este mismo modelo se considera dependiente de las concentraciones de lactato, sulfato y sulfuro. Cabe destacar que al incrementar la cantidad de sulfuro de manera considerable se presenta un efecto de inhibición en el proceso.

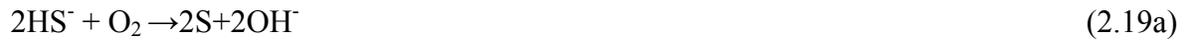
2.6 Modelado de la sulfuro-oxidación

El reactor empleado en el proceso de sulfuro-oxidación es un reactor discontinuo secuencial piloto de laboratorio con un volumen de trabajo de 2 L. La alimentación y purga del agua tratada se lleva a cabo a través de bombas peristálticas cuyo funcionamiento se controla por una computadora. El mezclado se realiza mediante un agitador controlado también a través de la computadora. La temperatura se controla mediante la recirculación del agua a través de la doble pared del reactor. Está provisto de sensores para medir pH y ORP.

Con propósitos de modelado se parte de la suposición de que el contenido dentro del reactor se encuentra completamente mezclado, tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa. El azufre y el sulfato solo son producidos por un mismo tipo de microorganismos. Se considera el oxígeno en fase líquida y el volumen del reactor es constante, el proceso se desarrolla de manera aerobia (en presencia de oxígeno). Se consideran los casos en el que se presenta el tiosulfato y el caso en el cual no está presente.

2.6.1 Modelado de la sulfuro-oxidación sin la presencia de tiosulfato

En el proceso de sulfuro-oxidación (reacción aerobia) existen dos vías posibles de degradación del sulfuro (HS) descritas por las ecuaciones 2.19a y 2.19b:



el sulfuro (HS) al oxidarse produce azufre(S) mas hidróxido (OH).



Al oxidar el sulfuro (HS) por una cantidad mayor de oxígeno (O₂) se genera sulfato (SO₄) más hidrógeno (H), por lo que es necesario plantear un sistema que represente la dinámica del sulfuro, oxígeno, biomasa, sulfato y el azufre.

El balance de materia para el sulfuro (HS) es:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = DS_{inHS} - DS_{HS} - \frac{1}{Y_2} X(\mu_s + \mu_{so_4}) \quad (2.20)$$

dónde:

El signo negativo de término $\frac{1}{Y_2} X(\mu_s + \mu_{so_4})$, indica que existe consumo de sulfuro en el proceso.

μ_s = Tasa de crecimiento para el azufre [h⁻¹].

μ_{so_4} = Tasa de crecimiento para el sulfato [h⁻¹].

D = Tasa de dilución [L/h⁻¹].

S_{HS} = Concentración de sulfuro [moles/L].

La ecuación para la Biomasa es:

$$\frac{dX}{dt} = -DX + X(\mu_s + \mu_{so_4}) \quad (2.21)$$

El balance de materia para el sulfato es:

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = DS_{SO_4IN} - DS_{SO_4} + \frac{1}{Y_3} X\mu_{so_4} \quad (2.22)$$

El signo positivo del término $\frac{1}{Y_3} X\mu_{so_4}$ indica una producción de sulfato.

El balance de materia para el oxígeno se divide en parte líquida y gaseosa de la siguiente manera:

-Fase gaseosa

$$\frac{dO_g}{dt} = \frac{\theta_{2gas}}{V_{gas}} - k_l a (O_{sat} - O_{2liq}) \quad (2.23)$$

dónde:

$k_l a$ = Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno [h^{-1}].

O_{2gas} = Concentración de oxígeno en la fase gaseosa [mol/L].

θ_{2gas} = Flujo de oxígeno en la fase gaseosa [mol/L].

V_{gas} = Volumen de la fase gaseosa [L].

O_{sat} = Concentración de oxígeno saturado [mol/L].

O_{2liq} = Concentración de oxígeno en la fase líquida [mol/L].

Suponiendo que la fase gaseosa y líquida del oxígeno alcanza rápidamente el estado estacionario, la actividad oxidativa de O_2 no cambia, por lo que el oxígeno en la fase gaseosa se considera en estado estacionario, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$[O_2]_{\text{gas}} = \frac{D O_{2\text{ingas}} + k_1 a O_2}{\frac{k_1 a}{m} + D} \quad (2.24)$$

dónde:

D = Tasa de dilución [h^{-1}].

m = Coeficiente de partición

$k_1 a$ = Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno [h^{-1}].

$O_{2\text{gas}}$ = Concentración de oxígeno en la fase gaseosa [mol/L].

Fase líquida se tiene:

El oxígeno alimentado en fase gaseosa se transfiere a la fase líquida a una tasa $k_1 a$.

$$\frac{dO_{2\text{liq}}}{dt} = D([O_{2\text{liqin}}] - [O_{2\text{liq}}]) - k_1 a (Q_{\text{sat}} - O_{2\text{liq}}) - X(\mu_S + \mu_{SO_4}) \quad (2.25)$$

Dónde:

O_{sat} = Concentración de oxígeno saturado [mol/L].

$O_{2\text{liq}}$ = Concentración de oxígeno en la fase líquida [mol/L].

μ_S = Tasa de crecimiento para el azufre [h^{-1}].

μ_{SO_4} = Tasa de crecimiento para el sulfato [h^{-1}].

El balance de materia para el azufre es:

$$\frac{dS_s}{dt} = -DS_s + \frac{1}{Y_4} \mu_s X \quad (2.26)$$

Las tasas de crecimiento para el sulfato y el sulfuro se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\mu_{so_4} = \mu_{\max so_4} \frac{S_{HS}}{k_{HS} + S_{HS} + \frac{(S_{HS})^2}{k_{inh}}} \frac{O_2}{K_O + O_2} * \quad (2.27a)$$

$$\mu_s = \mu_{\max s} \frac{S_{HS}}{k_{HS2} + S_{HS}} \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2 + \frac{(O_2)^2}{K_{inh2}}} * \quad (2.27b)$$

Debido a que se modela un reactor discontinuo (batch), no existe entrada ni salida de caudal del reactor en donde se lleva a cabo la reacción por lo que la tasa de dilución es cero. Se considera un mezclado homogéneo y se considera el oxígeno en la fase líquida por lo que el sistema de ecuaciones (2.20-2.26) se transforma como sigue:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{1}{Y_2} X(\mu_s + \mu_{so_4}) \quad (2.27c)$$

$$\frac{dX}{dt} = X(\mu_s + \mu_{so_4}) \quad (2.27d)$$

$$\frac{dO_{2liq}}{dt} = -k_{la}a(O_{sat} - O_{2liq}) - X(\mu_s + \mu_{so_4}) \quad (2.27e)$$

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = \frac{1}{Y_3} X\mu_{so_4} \quad (2.27f)$$

$$\frac{dS_s}{dt} = +\frac{1}{Y_4} \mu_s X \quad (2.27g)$$

Las tasas de crecimiento están dadas por las ecuaciones 2.27a y 2.27b.

dónde:

Y = Coeficiente de producción máxima [mol S/mol X h].

μ_{\max} = Tasa de crecimiento máxima [h^{-1}].

S_S = Concentración de azufre [mol/L].

K = Coeficiente de afinidad [mol/L].

S_{SO_4} = Concentración de sulfato [mol/L].

S_{HS} = Concentración de sulfuro [mol/L].

* Janssen et al, 1996.

O = Concentración de oxígeno [mol/L].

X = Concentración de biomasa [mol/L].

m = Coeficiente de partición.

k_{la} = Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno [h^{-1}].

θ_{02gas} = Flujo de oxígeno a la fase gas [mg/h].

D_g = Tasa de dilución del aire [h^{-1}].

Las tasas de crecimiento se consideran de tal forma que reflejan lo descrito por la literatura, es decir a bajas concentraciones de oxígeno se favorece la producción de azufre, pero a concentraciones cercanas a 4 moles de oxígeno por mol de sulfuro (HS), la producción de sulfato es favorecida sobre la de azufre. Este fenómeno se aprecia en el simulador (desarrollado en el programa Simulink de Matlab) para la fase aerobia (sulfuro-oxidación) y se logra gracias a la estructura de las tasas de crecimiento del azufre y del sulfato empleadas.

2.6.2 Modelado de la Sulfuro-Oxidación en presencia de tiosulfato

En biorreactores altamente cargados no todo el sulfuro se convierte en azufre debido a una limitación en la actividad biológica. Bajo estas circunstancias, la auto-oxidación química del azufre empieza a ser de importancia relativa y se genera tiosulfato (S_2O_3) de acuerdo a la siguiente ecuación:



De acuerdo a estudios realizados por Kuenen et al., (1975), la formación biológica de tiosulfato puede no ocurrir en un sistema sulfuro oxidante. Van Ende et al., (1993) encontró que existía la formación de tiosulfato bajo ciertas condiciones de oxígeno limitante.

La ecuación diferencial que describe el comportamiento dinámico del tiosulfato es la siguiente:

$$\frac{dS_{S_2O_3}}{dt} = \frac{1}{Y_5} \mu_{S_2O_3} X$$

La expresión que describe su tasa de crecimiento es:

$$\mu_{S_2O_3} = \mu_{\max_{S_2O_3}} \frac{S_{HS}}{k + S_{HS}} \frac{O_2}{K_{O_3} + O_2}$$

El modelo que describe el proceso de sulfuro-oxidación, en caso de que se genere tiosulfato, es el siguiente:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{1}{Y_2} X(\mu_S + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3})$$

La ecuación del sulfuro involucra las tasas de reacción del azufre, del sulfato y del tiosulfato multiplicada por la biomasa.

$$\frac{dX}{dt} = X(\mu_S + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3})$$

La dinámica de la biomasa se ve influenciada por la tasa de crecimiento del sulfato, del sulfuro y del tiosulfato, el signo positivo indica que existe producción de Biomasa.

$$\frac{dO_{2liq}}{dt} = -k_{1a}(O_{sat} - O_{2liq}) - X(\mu_S + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3})$$

El oxígeno se modela considerando el coeficiente de transferencia de oxígeno (k_{1a}) y la influencia de las tasas de crecimiento del azufre, sulfato y tiosulfato.

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = \frac{1}{Y_3} X\mu_{SO_4}$$

El signo positivo en la dinámica del sulfato indica una producción del mismo.

$$\frac{dS_s}{dt} = \frac{1}{Y_4} \mu_s X$$

La dinámica del azufre solo involucra la tasa de crecimiento del mismo y el signo positivo indica una producción de azufre.

$$\frac{dS_{S_3}}{dt} = + \frac{1}{Y_5} \mu_s X$$

La dinámica del tiosulfato se modela solo considerando la influencia de su tasa de crecimiento, la biomasa y su coeficiente de producción.

La tasa de crecimiento del azufre, se ve involucrada por una estructura tipo Monod para el sulfuro, y una estructura del tipo Haldane para el oxígeno de manera análoga a la ecuación 2.27a, la tasa de crecimiento para el sulfato se tiene una estructura del tipo Haldane para el sulfuro y una estructura del tipo Monod para el oxígeno ecuación 2.27b y para el tiosulfato la estructura de la tasa de crecimiento tanto para el sulfuro como la tasa de crecimiento para el oxígeno son del tipo Monod (ecuación 2.30).

$$\frac{dS_{S_2O_3}}{dt} = \frac{1}{Y_5} \mu_{S_2O_3} X \quad (2.29)$$

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = - \frac{1}{Y_2} X (\mu_s + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3}) \quad (2.31)$$

$$\frac{dX}{dt} = X (\mu_s + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3}) \quad (2.32)$$

$$\frac{dO_{2liq}}{dt} = -k_{1a} (O_{sat} - O_{2liq}) - X (\mu_s + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3}) \quad (2.33)$$

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = \frac{1}{Y_3} X \mu_{SO_4} \quad (2.34)$$

$$\frac{dS_s}{dt} = \frac{1}{Y_4} \mu_s X \quad (2.35)$$

$$\mu_{S_2O_3} = \mu_{\max, S_2O_3} \frac{S_{HS}}{k + S_{HS}} \frac{O_2}{K_{O_3} + O_2} * \quad (2.30)$$

2.7 Simulaciones

Después de obtener las ecuaciones matemáticas se procede a simular el sistema para visualizar el comportamiento dinámico del mismo. Las simulaciones se realizaron con datos tomados de la literatura: Omil et al, (1996), S. Moosa et al, (2002) para la Sulfato-Reducción y Buisman et al, (1991), Janssen et al, (1995) para Sulfuro-Oxidación. El simulador del proceso de sulfato-reducción y Sulfuro-Oxidación fue elaborado en el programa Simulink de Matlab. Estas simulaciones permiten verificar el comportamiento cualitativo del modelo. Las graficas obtenidas con datos experimentales de la sulfato-reducción de él laboratorio de Bioprocesos ambientales del Instituto de Ingeniería UNAM se presentarán en el capítulo cinco de esta tesis.

2.7.1 Sulfato-Reducción

En la siguiente simulación se puede observar el consumo de sulfato y lactato conforme se produce el sulfuro (HS) y crece la biomasa(X). Los parámetros empleados en la simulación se ilustran en la tabla 2.1.

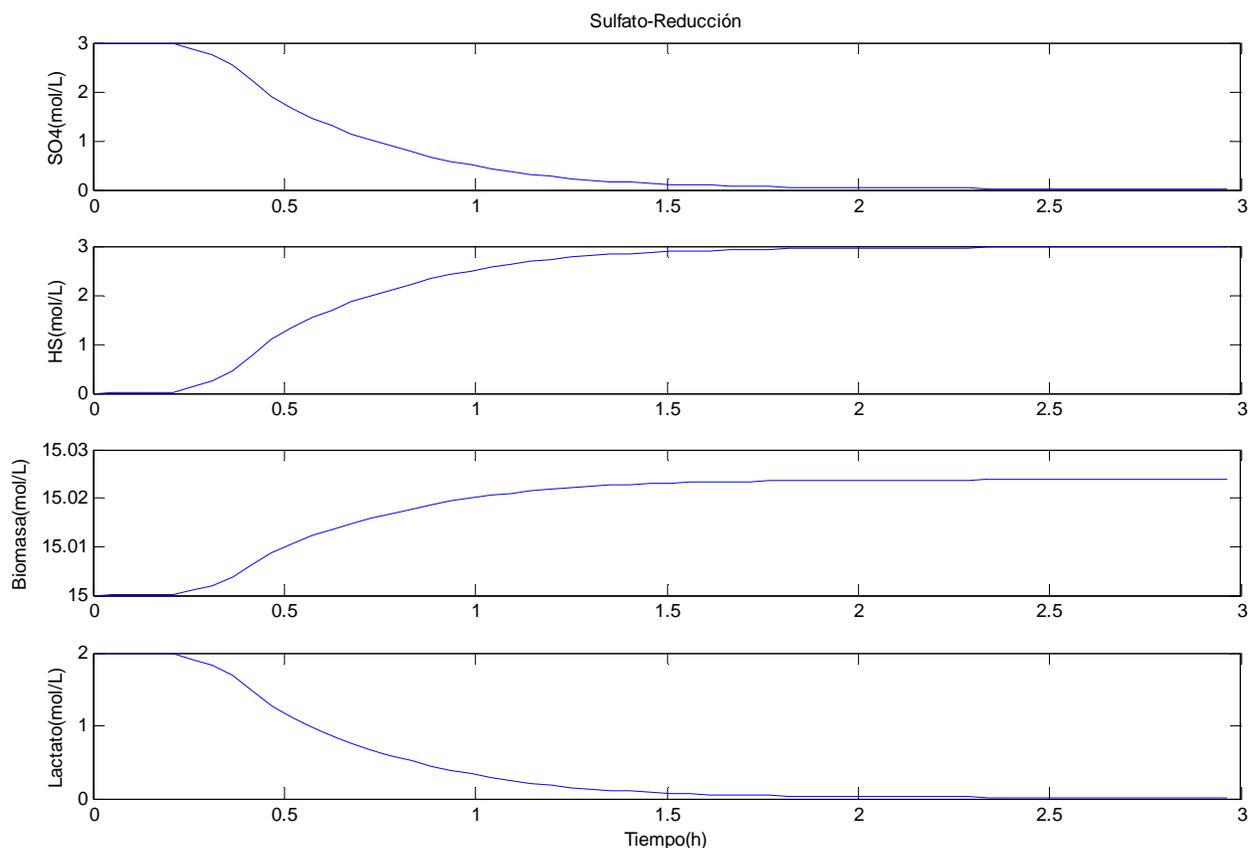


Figura 2.1. Simulación del proceso de sulfato-reducción bajo condiciones normales de operación.

Tabla 2.1 Parámetros para la simulación del proceso de sulfato-reducción

K_{SO_4}	μ_{max}	K_{HS}	Lactato	$K_{lactato}$	Y_{h_2s}	Y_L	Y_{SO_4}	HS	SO_4
0.0247*	0.247h ⁻¹	0.190*	2 mol/L	0.147*	0.008*	0.0016*	0.016*	0 mol/L	3 mol/L

*K = mol/L, Y = mol X/mol S

Como se puede observar en la figura 2.1 La simulación refleja lo ocurrido en la siguiente reacción:



Al introducir dos moles de lactato (CH₃CHOHCOO⁻) y tres moles de sulfato (SO₄) se producen tres moles de sulfuro (HS) y se presenta un crecimiento de la biomasa (X) debido a la estructura de la tasa de crecimiento (ecuación 2.18e) del modelo de sulfato-reducción.

En el proceso de sulfato-reducción se realizaron simulaciones bajo distintas condiciones de operación para verificar la funcionalidad del simulador. Una de estas simulaciones consistió en extraer el sulfuro (HS) del sistema en un determinado periodo de tiempo y suministrar cuatro veces más de lactato que de sulfato (fig. 2.2). Los parámetros empleados en la simulación se ilustran en la tabla 2.2.

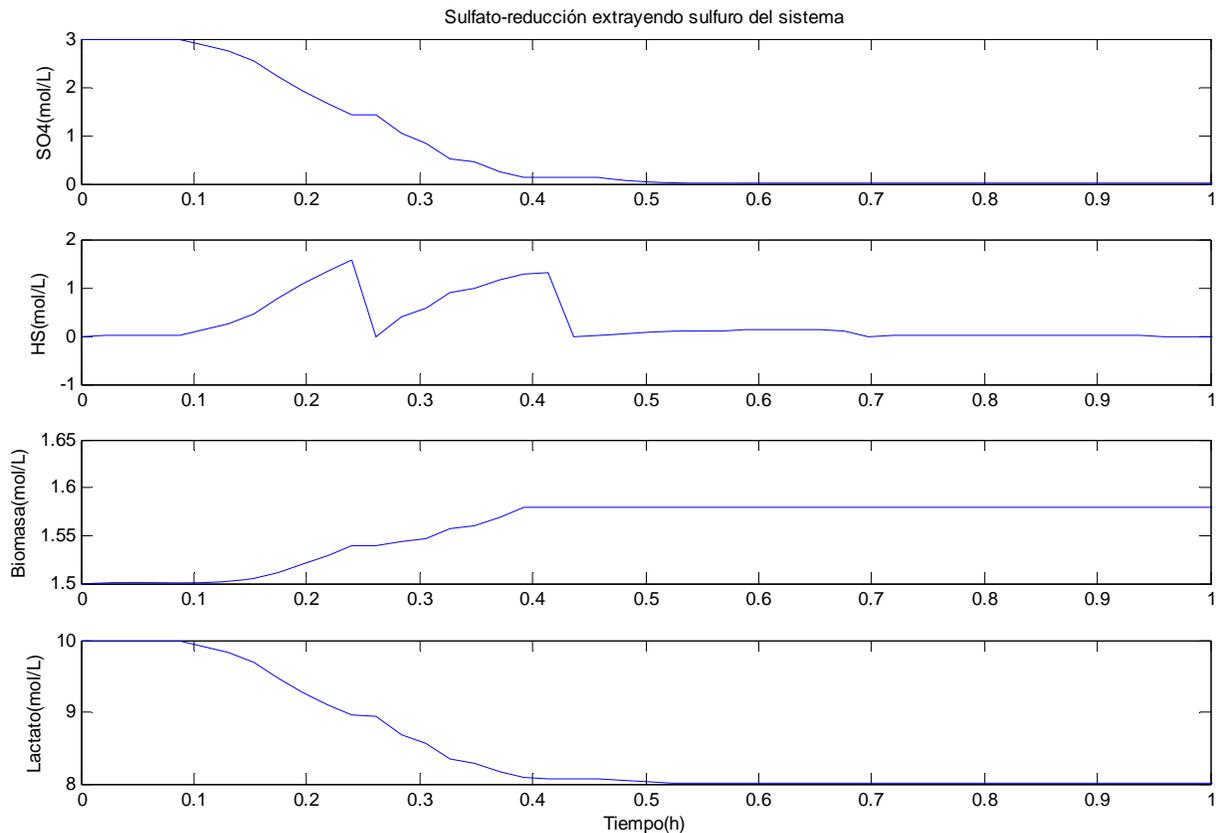


Fig2.2. Simulación en la que cada 0.25 de tiempo el sulfuro se extrae del sistema.

Tabla 2.2 Parámetros para la simulación del proceso de Sulfato-Reducción extrayendo sulfuro

K_{SO_4}	μ_{max}	K_{HS}	Lactato	$K_{lactato}$	Y_{H_2S}	Y_L	Y_{SO_4}	SO_4
0.247*	0.247h ⁻¹	0.190*	10mol/L	0.247*	0.008*	0.0016*	0.016*	3mol/L

*K = mol/L, Y = mol X/mol S

En esta gráfica se puede observar el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones, en particular la condición de extraer el sulfuro del sistema en la figura 2.2(al no presentarse inhibición por sulfuro la biomasa tiende a crecer mas) es una de las cuestiones importantes en el tema de identificación de parámetros ya que será uno de los procedimientos que facilitarán y simplificarán la estructura matemática de la tasa de crecimiento de la cual se necesitan determinar las constantes de afinidad de los sustratos involucrados (lactato, sulfato y sulfuro).

2.7.2 SULFURO-OXIDACIÓN

Para el proceso de sulfuro-oxidación se pueden observar las siguientes simulaciones (2.4, 2.5 y 2.6):

La formación de sulfato y azufre a partir de la oxidación del sulfuro puede ser controlada por la cantidad de oxígeno suministrado. Los parámetros empleados en la simulación se ilustran en la tabla 2.3.

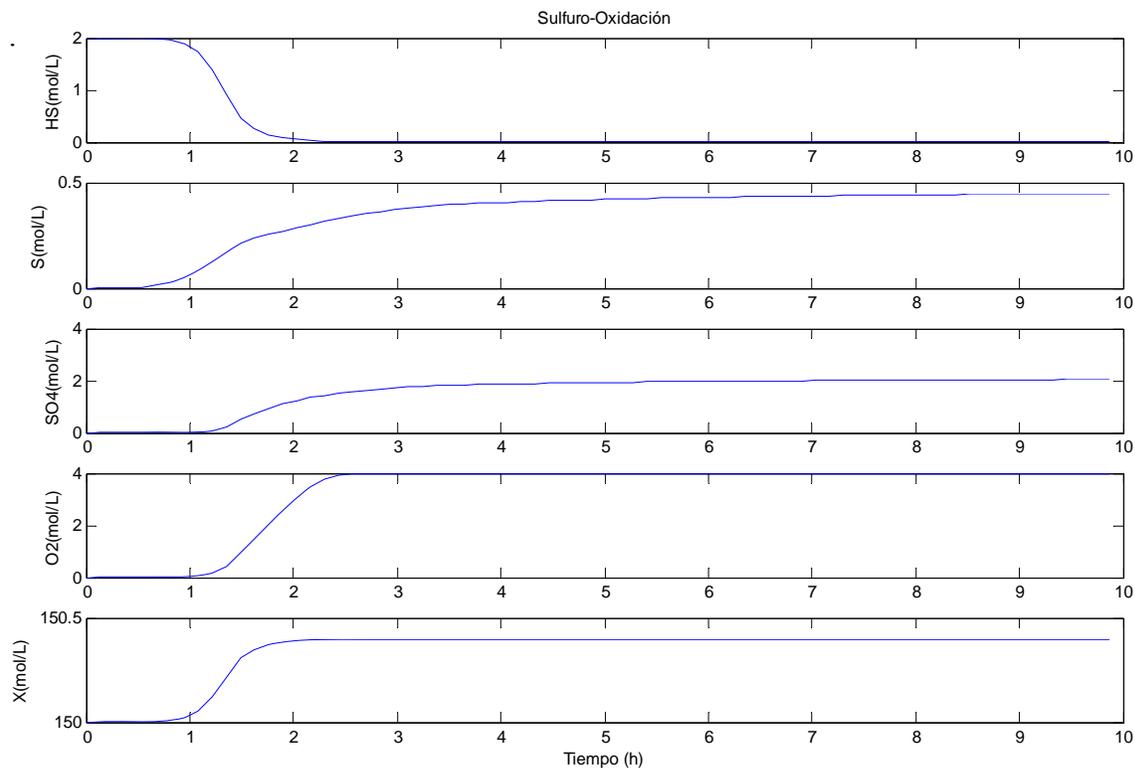


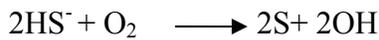
Figura 2.4. Proceso de sulfuro-oxidación favoreciendo el sulfato.

Tabla 2.3 Parámetros para la simulación de la Sulfuro-Oxidación favoreciendo al sulfato

μ_{maxS}	K_{H2S1}	K_{OI}	K_{OINH}	μ_{maxSO4}	K_{H2S2}	K_{INHHS}	K_O	O_2	HS
$0.6h^{-1}$	0.28^*	0.001^*	0.025^*	$7.2 h^{-1}$	$.98^*$	0.48^*	$.198^*$	$4mol/L$	$2mol/L$

* $K = mol/L$

Como puede observarse en la figura 2.4 la simulación refleja la siguientes reacciones:



Al introducir dos moles de sulfuro y al incrementar el oxígeno a cuatro moles de oxígeno se generan dos moles de sulfato y una cantidad pequeña de azufre, debido a la estructura de las tasas de crecimiento del azufre (ecuación 2.27b) y del sulfato (ecuación 2.27a).

Cuando se incrementa el oxígeno la tasa de crecimiento del azufre al poseer una estructura del tipo Haldane (para el oxígeno) empieza a disminuir a diferencia de la tasa de crecimiento del sulfato (para el oxígeno) en la que no se presenta este fenómeno por tener una estructura del tipo Monod. Por lo anterior es necesario controlar el suministro de oxígeno en el proceso debido a que con la variación de este podemos favorecer la producción de azufre o de sulfato. La finalidad es favorecer la producción de azufre. Los parámetros empleados en la simulación se ilustran en la tabla 2.4.

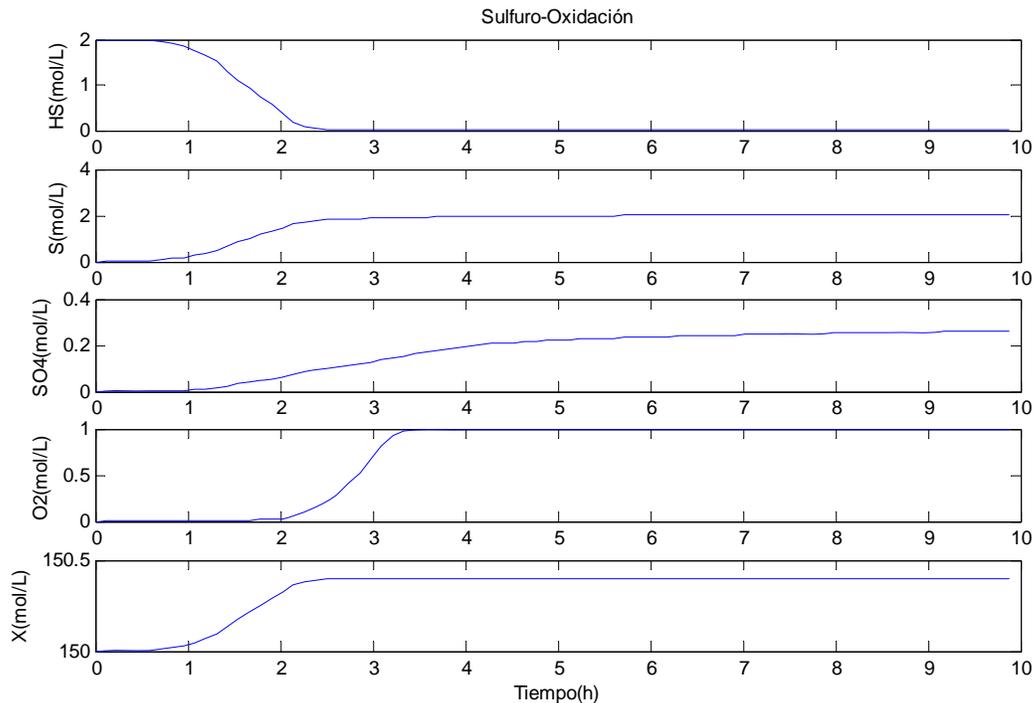


Figura 2.5 Proceso de sulfuro-oxidación favoreciendo al azufre.

Tabla 2.4 Parámetros para la simulación de la Sulfuro-Oxidación favoreciendo al azufre.

μ_{maxS}	K_{H2S1}	K_{O1}	K_{OINH}	μ_{maxSO4}	K_{H2S2}	K_{INHHS}	K_O	O_2	HS
$0.6 h^{-1}$	0.28^*	0.001^*	0.025^*	$7.2 h^{-1}$	$.98^*$	0.48^*	$.198^*$	$1 mol/L$	$2 mol/L$

* $K = mol/L$

Como puede observarse en la figura 2.5 la simulación refleja las siguientes reacciones:



Se favorece la producción de azufre debido a la estructura de las tasas de crecimiento del azufre (ecuación 2.27b), del sulfato (2.27a) y de los parámetros empleados que hacen que se favorezca la producción de azufre elemental.

Al introducir dos moles de sulfuro y un mol de oxígeno se generan dos moles de azufre y una cantidad pequeña de sulfato, por lo que bajo estas condiciones se favorece la producción de azufre. Los parámetros empleados en la simulación (figura 2.6) se ilustran en la tabla 2.5.

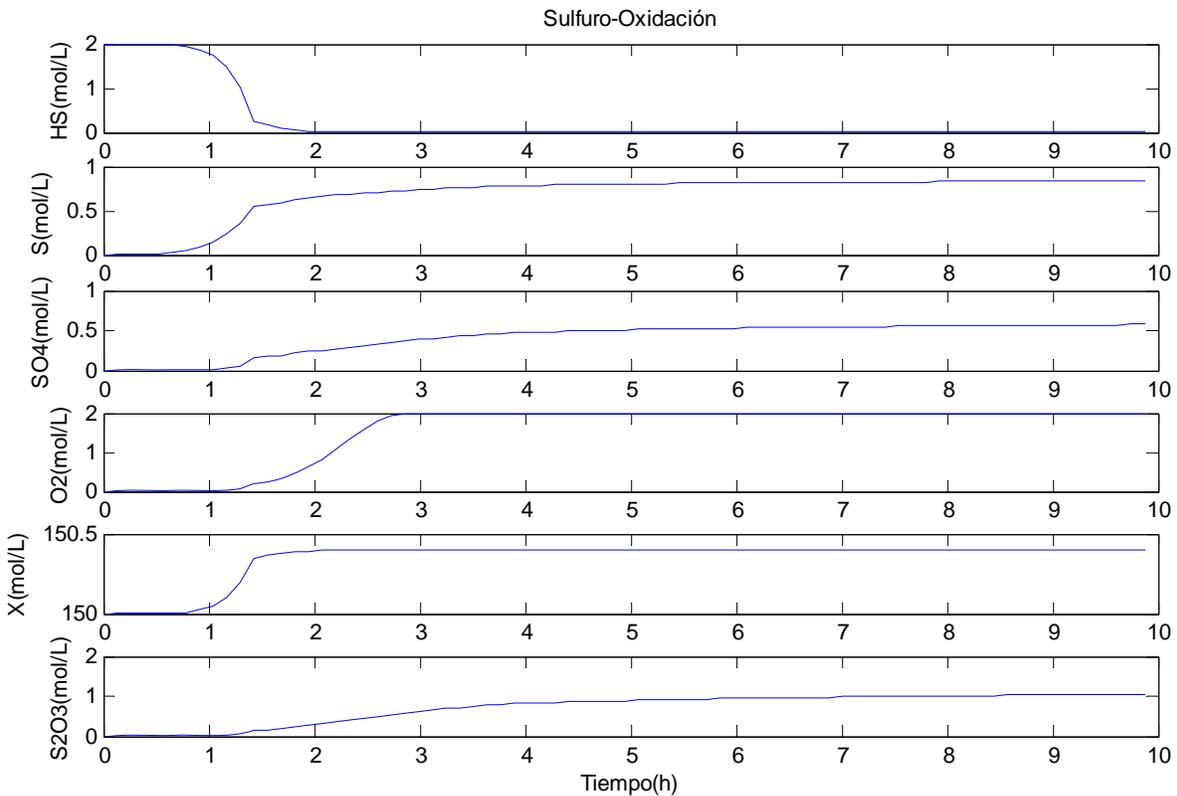


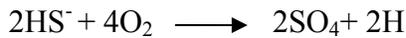
Figura 2.6 Proceso de sulfuro-oxidación con producción de tiosulfato.

Tabla 2.5 Parámetros para la simulación de la Sulfuro-Oxidación con producción de tiosulfato.

μ_{maxS}	K_{H2S1}	K_{O1}	K_{OINH}	μ_{maxSO4}	K_{H2S2}	K_{INHHS}	K_O	$\mu_{maxS2O3}$	K_{H2S3}	K_{O3}
$0.6 h^{-1}$	0.28^*	0.001^*	0.025^*	$7.2 h^{-1}$	$.98^*$	0.48^*	$.198^*$	$7.12 h^{-1}$	$.199^*$	$.198^*$
HS	O_2									
$2mol/L$	$2mol/L$									

* $K = mol/L$

Como puede observarse en la figura anterior la simulación refleja las siguientes reacciones:



Al introducir dos moles de sulfuro y al incrementar el oxígeno a dos moles se genera sulfato, azufre y tiosulfato, debido a la estructura de sus tasas de crecimiento (ecuaciones 2.27a, 2.27b y 2.30) por lo que bajo estas condiciones se genera un nuevo subproducto (tiosulfato) además del azufre y el sulfato producidos, debido a que no todo el sulfuro se convierte en azufre debido a una limitación en la actividad biológica, la auto-oxidación química del azufre empieza a ser de importancia relativa generándose tiosulfato.

En este capítulo se desarrollaron los modelos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación, en el siguiente capítulo se abordará el tema de identificación de parámetros para los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación en cuanto a los coeficientes de producción y los parámetros de la tasa de reacción.

CAPÍTULO 3: IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS

En este capítulo se aborda el proceso de obtención de parámetros de las tasas de crecimiento y coeficientes de producción para los procesos de sulfuro-oxidación y sulfato-reducción. Para el proceso de sulfuro-oxidación se considera tanto el caso en el que no se produce tiosulfato como el caso en el que está presente dicho producto.

El modelado físico-teórico algunas veces no es suficiente para describir satisfactoriamente el comportamiento de un sistema a causa de la incertidumbre sobre el valor de sus parámetros por lo que se recurre a la identificación de dichos parámetros para el modelo. El objetivo principal de la identificación es encontrar y calibrar un modelo para el sistema bajo investigación.

La identificación de modelos dinámicos efectuada en procesos de tratamiento de aguas residuales se caracteriza por dos aspectos importantes:

1.- Los modelos que describen el proceso son altamente complejos, usualmente son sistemas no lineales de orden elevado que incorporan un gran número de parámetros y variables de estado.

2.- Existe en general una gran cantidad de dispositivos de sensado y técnicas para medición de las variables de estado. Sin embargo la precisión de los dispositivos y técnicas de medición actuales no es siempre suficiente, por lo cual algunos dispositivos y metodologías para la medición se consideran ineficientes para el proceso de control y modelado en los sistemas biológicos.

Ambos aspectos son muy comunes en todos los procesos biotecnológicos, especialmente en el proceso de tratamiento de aguas residuales, debido a la inherente naturaleza compleja de estos procesos, que involucran generalmente diferentes poblaciones microbianas, las cuales son en algunas ocasiones difíciles de identificar adecuadamente con la instrumentación disponible en la actualidad.

Los valores de los parámetros en un modelo se infieren de un conocimiento a priori y de datos experimentales. La calidad de estimación de los parámetros dependerá de la cantidad y calidad del monitoreo en tiempo real de los datos que estén disponibles en el algoritmo de identificación.

Otro problema existente en la identificación del modelo del proceso es la correlación considerable que presentan los parámetros y la complejidad del modelo, además del número limitado de sensores adecuados en precisión y rapidez para la medición de las variables de estado en línea.

Usualmente algunas combinaciones de los parámetros del modelo son identificables. Si el número de combinaciones resultantes es menor que los parámetros originales del modelo, o si no existe una relación uno a uno entre el conjunto de parámetros, entonces el conocimiento a priori sobre algunos parámetros es necesario para lograr la identificabilidad de cada parámetro individual.

La identificabilidad práctica se relaciona con la calidad y la cantidad de datos y su contenido de información. En este análisis es posible determinar el error de estimación de parámetros.

La identificación estructural es útil en el estudio de procesos de tratamiento de aguas residuales y en el uso de modelos dinámicos para simulación numérica, debido a que dicho análisis puede indicar a priori si existe la posibilidad de que el modelo sea identificable, es decir, que a sus parámetros puedan asignárseles valores únicos a partir de datos experimentales.

No todos los problemas de estimación de parámetros pueden resolverse tan fácilmente como en los problemas en la que los parámetros aparecen linealmente en el modelo. En algunos casos los parámetros no lineales pueden resolverse analíticamente después de resolver un conjunto de ecuaciones no lineales, las cuales por lo general son ecuaciones en las que se intenta encontrar el mínimo de una función objetivo no lineal debido a que la solución no es trivial.

El propósito de la resolución de dichas ecuaciones es encontrar valores que minimicen el error. Un problema muy común que se presenta en ecuaciones no lineales es que los mínimos pueden ser tanto locales como globales, y no existe un algoritmo perfecto de minimización para una función no lineal, por lo que encontrar un mínimo global no puede garantizarse en todos los casos.

Debido a que en la tasa de crecimiento los parámetros son no lineales, los algoritmos clásicos de identificación (métodos lineales) no son aplicables. Por lo que se busca un método analítico para poder encontrar los parámetros del modelo formulando un sistema de ecuaciones y encontrando un conjunto de parámetros para el mismo.

3.1 SULFATO-REDUCCIÓN

El proceso de identificación para la sulfato-reducción en su etapa anaerobia se basa en encontrar el valor de los parámetros de la tasa de crecimiento y los coeficientes de producción máximos presentes en el modelo de la sulfato-reducción (ecuaciones 2.18a-2.18e). Se considera que es posible medir el sulfuro, el pH, la cantidad de sulfato y lactato así como la biomasa al inicio y al final de cada ciclo.

3.1.1 Coeficientes de producción

Del modelo del sistema (ecuación 2.18a-2.18e) es posible obtener el coeficiente de producción máximo del sulfuro presente en la dinámica de sulfuro de la siguiente forma:

La variación del sulfuro y de la biomasa involucra la tasa de crecimiento en sus ecuaciones (2.18c y 2.18b), por lo que es posible despejarla de ambas ecuaciones y posteriormente formular una igualdad con el objetivo de no involucrar la tasa de crecimiento de la siguiente manera:

De la ecuación 2.18c se despeja el valor de la biomasa multiplicada por su tasa de crecimiento de la siguiente manera:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = \frac{1}{Y_3} \mu X \longrightarrow Y_3 \frac{dS_{HS}}{dt} = \mu X \quad (3.1)$$

Igualando las ecuaciones 3.1 y 2.18b se tiene:

$$Y_3 \frac{dS_{HS}}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (3.3)$$

La igualdad 3.3 fue posible debido a que en ambas ecuaciones (3.1 y 2.18b) se tiene el término de biomasa multiplicada por su tasa de crecimiento. Integrando en ambos lados de la igualdad se obtiene:

$$\int_0^t Y_3 \frac{dS_{HS}}{dt} = \int_0^t \frac{dX}{dt}$$

Que es igual a :

$$Y_3[S_{HS}(t)-S_{HS}(t_0)]=X(t)-X(t_0) \quad (3.4)$$

Se puede observar que con la ecuación (3.4) se puede determinar el valor del coeficiente de producción del sulfuro (Y_3) sin tener que emplear el valor de la tasa de crecimiento.

De la ecuación 3.4 es posible obtener el valor de Y_3 debido a que el valor del sulfuro puede cuantificarse al igual que el valor de la biomasa al inicio y final de cada ciclo.

$$Y_3 = \frac{X(t) - X(t_0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)}$$

Con la ayuda de simulaciones o datos experimentales es posible obtener los valores del sulfuro y la biomasa para instantes específicos. En el caso de la biomasa se mide la cantidad de biomasa al inicio de cada ciclo y al final de este por lo que el coeficiente de producción máxima (sulfuro) puede determinarse de esta forma.

De manera análoga es posible encontrar los valores de los coeficientes Y_1 (lactato) y Y_2 (sulfato) empleando sus respectivas ecuaciones (2.18d y 2.18a) relacionadas con el lactato y sulfato respectivamente.

Efectuando una simulación del sistema y considerando valores iniciales de las variables del proceso (sulfato, lactato, biomasa y sulfuro), se obtienen valores finales para estas variables en distintos intervalos de tiempo, de tal forma que en un instante específico existe un valor único asociado a cada variable del proceso.

Para ejemplificar el método se consideraran valores tomados de simulaciones a través del programa simulink de Matlab en el que se desarrolló el simulador del proceso de sulfato-reducción, cabe destacar que los resultados obtenidos tomando datos experimentales del reactor piloto del laboratorio de procesos ambientales del Instituto de Ingeniería UNAM se describen en el capítulo cinco de esta tesis.

Por ejemplo, para un instante de tiempo con condiciones iniciales de biomasa (5000mg/l), sulfuro (1mg/l) y después de simular el modelo de sulfato-reducción se obtiene el valor final de biomasa (5000.1mg/l) y sulfuro (12.5mg/l) por lo que el valor de Y_3 puede determinarse de la siguiente manera:

$$Y_3 = \frac{X(t) - X(0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(0)} = \frac{5001 - 5000}{1 - 12.5} = \frac{1}{11.5} = .0870$$

Considerando de manera análoga valores de simulación para cuantificar las variables de proceso (sulfuro, sulfato, biomasa y lactato) es posible obtener los valores de los coeficientes Y_1 (lactato) y Y_2 (sulfato):

Tabla 3.1 Coeficientes de producción.

$Y_1(\text{Sulfato})$	0.016 *
$Y_2(\text{sulfuro})$	0.008*
$Y_3(\text{lactato})$	0.0870*

$Y = \text{gr } X / \text{gr } S$

3.1.2 Parámetros de la tasa de crecimiento.

En esta sección se explica el proceso de identificación de los parámetros de la tasa de crecimiento del proceso de sulfato-reducción. En primera instancia se buscará encontrar dichos parámetros considerando la contribución de todos los reactivos y productos (sulfato, sulfuro y lactato) en una única tasa de crecimiento. Si este procedimiento no es viable se plantearán experimentos para desacoplar los efectos de dichos reactivos en el sistema aprovechando la estructura matemática de la tasa de crecimiento.

Con el objetivo de encontrar los parámetros de la tasa de crecimiento bajo el primer enfoque (contribución de todos los productos y reactantes en una única tasa de crecimiento), se analiza el modelo matemático de la sulfato-reducción (ecuación 2.18) encontrando que al despejar la tasa de crecimiento de la ecuación que describe la dinámica del sulfato es posible encontrar el valor de μ (tasa de crecimiento) para cada instante de tiempo.

De la ecuación 2.18a, al despejar la tasa de crecimiento (μ) se obtiene la ecuación 3.5:

$$\mu = -\frac{Y_1}{X} \frac{dS_{SO_4}}{dt} \quad (3.5)$$

La obtención de la derivada en muchas ocasiones es difícil. Los algoritmos de aproximación de derivadas existentes no generan el cálculo de una derivada confiable en cuanto a precisión, sin embargo es necesario aproximarla para obtener el valor de la tasa de crecimiento (μ), una posible aproximación es la siguiente:

$$\frac{dS_{so_4}}{dt} \approx \frac{[S_{so_4}(t) - S_{so_4}(t_0)]}{(t - t_0)}$$

Considerando la aproximación de la derivada, la tasa de crecimiento (μ) se puede expresar como en la ecuación 3.6

$$\mu(t) = -\frac{Y_1}{X} \frac{[S_{so_4}(t) - S_{so_4}(t_0)]}{(t - t_0)} \quad (3.6)$$

Partiendo de la premisa de que es posible medir la concentración de sulfato y la biomasa al inicio y final del ciclo, es posible obtener el valor de la tasa de crecimiento (μ) para un instante de tiempo específico.

Por otra parte existe una expresión (tasa de crecimiento de la ecuación 2.18.) de la tasa de crecimiento en función de la contribución de los sustratos y de los productos en la tasa de crecimiento en el que se involucran las constantes de afinidad para el lactato, sulfuro, y sulfato:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_L}{K_L + S_L} \frac{S_{SO_4^{2-}}}{K_S + S_{SO_4^{2-}}} \frac{1}{1 + \left(\frac{HS}{K_{2_{HS}}} \right)^Q}$$

Como se puede observar de la ecuación anterior los valores de sulfato, sulfuro y lactato son valores que se pueden determinar (existen métodos experimentales para su cuantificación dentro del proceso de sulfato-reducción) y debido a que el valor de la tasa de crecimiento (μ) puede ser cuantificada por medio de la ecuación 3.6, es posible generar un sistema de ecuaciones para conocer el valor de las constantes de afinidad del lactato, sulfato y sulfuro.

Tomando en consideración lo anterior y substituyendo valores de lactato (3494mg/l), sulfato (5293mg/l), oxígeno (O)=1 y sulfuro (12.5mg/l) obtenidos por medio de simulaciones del proceso de sulfato-reducción en un instante de tiempo específico se obtiene la siguiente ecuación:

$$2.1738 \cdot 10^{-5} = \frac{\mu_{\max}(3494)}{K_L + 3494} \frac{5293}{K_S + 5293} \frac{1}{1 + \left(\frac{12.5}{K_{2_{HS}}}\right)^1}$$

De la ecuación de la tasa de crecimiento (2.18) es posible formular un sistema de ecuaciones simultáneas para determinar los parámetros del mismo al asignar los valores conocidos de biomasa, sulfato, sulfuro y lactato en distintos instantes de tiempo.

$$2.1738 \cdot 10^{-5} = \frac{\mu_{\max}(3494)}{K_L + 3494} \frac{5293}{K_S + 5293} \frac{1}{1 + \left(\frac{12.5}{K_{2_{HS}}}\right)^1}$$

$$1.6159 \cdot 10^{-4} = \frac{\mu_{\max}(3456)}{K_L + 3456} \frac{5256}{K_S + 5256} \frac{1}{1 + \left(\frac{42.5}{K_{2_{HS}}}\right)^1}$$

(3.7)

$$1.016 \cdot 10^{-4} = \frac{\mu_{\max}(3469)}{K_L + 3469} \frac{5275}{K_S + 5275} \frac{1}{1 + \left(\frac{62.5}{K_{2_{HS}}}\right)^1}$$

$$2.016 \cdot 10^{-5} = \frac{\mu_{\max}(3437)}{K_L + 3437} \frac{5243}{K_S + 5243} \frac{1}{1 + \left(\frac{12.5}{K_{2_{HS}}}\right)^1}$$

Este sistema toma la forma $Y(t) = H(t)$

dónde:

$$Y(t) = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2.1738 \times 10^{-5} \\ 1.6159 \times 10^{-4} \\ 1.016 \times 10^{-4} \\ 2.016 \times 10^{-4} \end{bmatrix}$$

Es la matriz de elementos medidos de la tasa de crecimiento obtenidos de la ecuación 3.6.

$$H(T) = \begin{bmatrix} \frac{\mu_{\max}(3494)}{K_L + 3494} \frac{5293}{K_S + 5293} \frac{1}{1 + \left(\frac{12.5}{K_{2HS}}\right)^1} \\ \frac{\mu_{\max}(3456)}{K_L + 3456} \frac{5256}{K_S + 5256} \frac{1}{1 + \left(\frac{42.5}{K_{2HS}}\right)^1} \\ \frac{\mu_{\max}(3469)}{K_L + 3469} \frac{5275}{K_S + 5275} \frac{1}{1 + \left(\frac{62.5}{K_{2HS}}\right)^1} \\ \frac{\mu_{\max}(3437)}{K_L + 3437} \frac{5243}{K_S + 5243} \frac{1}{1 + \left(\frac{12.5}{K_{2HS}}\right)^1} \end{bmatrix}$$

Que es el regresor (parámetros conocidos en el sistema) y el vector de parámetros desconocidos.

El error (E) estará dado por la siguiente expresión:

$$E = Y - H(t) \tag{3.8}$$

El error porcentual dado por la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{E}{\text{valor verdadero}} * 100 \quad (3.9)$$

El sistema se resuelve por medio del algoritmo de optimización de mínimos cuadrados no lineales (descrito en el apéndice A) del cual se obtiene la siguiente información:

Tabla 3.2 Parámetros de la tasa de crecimiento.

Parámetro	Estimado	Error
μ_{\max}	0.168 h ⁻¹	4.76%
K_{S04}	0.208*	15%
K_{HS}	0.15 *	21%
K_L	0.2429*	1.68%

* $K = gr / L$

Como puede observarse en la tabla anterior el error para los parámetros K_{S04} y K_{HS} es considerable, principalmente por el error causado por la aproximación de la derivada y porque el algoritmo de optimización no es capaz de encontrar los valores adecuados debido a la estructura de la expresión matemática que describe la producción de sulfuro, lo que provoca que el algoritmo no encuentre valores mas adecuados para el sistema. Cabe destacar que el error fue posible obtenerlo debido a que en el simulador a manera de prueba del algoritmo se supusieron conocidos todos los parámetros.

Debido a que no fue posible obtener resultados adecuados con el procedimiento anterior, se opta por plantear una serie de experimentos que ayuden a obtener los parámetros de una forma más eficiente. Dichos experimentos se fundamentan en que la tasa de crecimiento (μ) de la ecuación 2.18 tiene una estructura matemática que permite simplificar la expresión al realizar una serie de consideraciones sobre los elementos relacionados en esta ecuación.

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_L}{K_L + S_L} \frac{S_{SO_4}}{K_S + S_{SO_4}} \frac{1}{1 + \left(\frac{S_{HS}}{K_{HS}} \right)^1}$$

Para un valor elevado de la concentración de sulfato (S_{SO4}) con respecto a su constante de afinidad(K_{S04}), la expresión que lo involucra junto con su constante de afinidad (K_{S04}) tiende a un valor unitario debido a que dicha constante de afinidad no provoca un efecto considerable ante altas concentraciones de sulfato, en el lactato ocurre algo similar y para cantidades muy pequeñas de sulfuro los términos asociados en la expresión del sulfuro tienden a un valor unitario debido al mínimo efecto de su constante de afinidad (K_{HS}).

Considerando lo anterior se proponen experimentos con los cuales es posible obtener los parámetros (K_{SO_4} , K_L , K_{h2s} y μ_{max}) adecuadamente. Se proponen tres experimentos con los cuales se identifican los coeficientes de afinidad para el lactato, sulfato y sulfuro, considerando como reactivo limitante al sustrato de la constante de afinidad bajo estudio.

3.1.3 Obtención de los parámetros asociados al Sulfato

En un experimento se suministraron 5500mg/l de lactato (valor elevado de lactato con respecto a su constante de afinidad K_L) y se extrajo el sulfuro provocando con esto que las expresiones de sulfuro y lactato tiendan a un valor unitario simplificando la expresión de la tasa de crecimiento (ecuación 2.18e). Debido a lo anterior la tasa de crecimiento para identificar la constante de afinidad de lactato se expresa en la ecuación 3.10.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_{SO_4^{2-}}}{K_S + S_{SO_4^{2-}}} \quad (3.10)$$

Para encontrar los parámetros de la tasa de crecimiento máxima (μ_{max}) y la constante de afinidad del sulfato se resuelve la ecuación diferencial que involucra al sulfato de la manera siguiente:

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y_1} \frac{S_{SO_4}}{S_{SO_4} + K_{SO_4}} X$$

En esta ecuación asumiendo que la biomasa (X) es constante, es posible resolverla integrando ambos lados de la ecuación de la siguiente manera:

$$-\frac{X\mu_{max}}{Y_1} \int_{t_0}^t dt = \int_{SO_4(t_0)}^{SO_4(t)} \frac{(K_{SO_4} + S_{SO_4})}{S_{SO_4}} dS_{SO_4}$$

Es posible simplificar esta expresión aprovechando las propiedades de la derivada para generar la siguiente ecuación:

$$\frac{X\mu_{\max}}{Y_1} \int_{t_0}^t dt = K_{SO_4} \int_{SO_4(t_0)}^{SO_4(t)} \frac{dS_{SO_4}}{S_{SO_4}} + \int_{SO_4(t_0)}^{SO_4(t)} dS_{SO_4}$$

Resolviendo las integrales se genera la siguiente expresión:

$$-\frac{X\mu_{\max}}{Y_1} t = K_{SO_4} [\ln S_{SO_4}(t) - \ln S_{SO_4}(t_0)] + S_{SO_4}(t) - S_{SO_4}(t_0)$$

Reordenando y aplicando propiedades de los logaritmos se obtiene:

$$\ln \left(\frac{S_{SO_4}(t)}{S_{SO_4}(t_0)} \right) K_{SO_4} + S_{SO_4}(t) - S_{SO_4}(t_0) = -\frac{X\mu_{\max}}{Y_1} (t - t_0) \quad (3.11)$$

En esta ecuación se puede observar que es posible obtener el valor de la constante de afinidad para el sulfato (SO_4), debido a que se conocen los valores iniciales y finales de sulfato, el valor final de la biomasa, y el coeficiente de producción (calculado en la sección 3.1.1). Para distintos instantes de tiempo es posible formular un sistema de ecuaciones y ponerlo en la forma $Y(t) = \varphi^T(t)\Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales del cual se obtiene el valor de los parámetros con un error porcentual mínimo tal como se puede observar en la tabla siguiente:

Tabla 3.3 Parámetros de tasa de crecimiento para el primer experimento.

Parámetro	Valor	error
μ_{\max}	0.1146	1.2%
K_{SO_4}	150	2.5%

3.1.4 Obtención de los parámetros asociados al sulfuro

El segundo experimento propuesto consiste en generar las condiciones para que los parámetros del sulfuro puedan identificarse provocando que este elemento sea el limitante, con este objetivo se suministró lactato (5500mg/l) y sulfato (8000mg/L) de manera que sus constantes de afinidad K_{SO_4} y K_L son relativamente pequeñas con respecto al lactato y sulfato suministrado, simplificando la expresión de la tasa de crecimiento (ecuación 2.18) de la siguiente forma:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \left(\frac{S_{HS}}{K_{2_{HS}}}\right)^1} \quad (3.12)$$

De la ecuación 2.18c se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = \frac{1}{Y_2} \mu X$$

Sustituyendo el valor de la tasa de crecimiento después de considerar un exceso de lactato y sulfato se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = \frac{1}{Y_2} \mu = \frac{1}{Y_2} \frac{\mu_{\max}}{1 + \left(\frac{S_{HS}}{K_{2_{HS}}}\right)} X$$

Se resuelve la ecuación diferencial integrando ambos lados de la igualdad considerando a la biomasa (X) constante.

$$\int_{S_{HS}(t_0)}^{S_{HS}(t)} \left(1 + \frac{S_{HS}}{K_{HS}}\right) dS_{HS} = \frac{X \mu_{\max}}{Y_2} \int_{t_0}^t dt$$

Se aplican propiedades de la derivada.

$$\int_{S_{HS}(t_0)}^{S_{HS}(t)} dS_{HS} + \frac{1}{K_{HS}} \int_{S_{HS}(t_0)}^{S_{HS}(t)} (S_{HS}) dS_{HS} = \frac{X\mu_{\max}}{Y_2} \int_{t_0}^t dt$$

Se resuelven las derivadas y se evalúan sus respectivos límites para obtener la ecuación 3.13.

$$S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0) + \frac{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)}{K_{HS}} = \frac{X\mu_{\max}}{Y_2} t \quad (3.13)$$

Es posible formular un sistema de ecuaciones para distintos instantes de tiempo para la ecuación 3.13 y ponerlo en la forma $Y(t) = \varphi^T(t) \Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales del cual se obtiene el valor de los parámetros con un error porcentual mínimo tal como se puede observar en la tabla siguiente:

Tabla 3.4 Parámetros de tasa de crecimiento para el segundo experimento.

Parámetro	valor	Error
μ_{\max}	0.026	1.2%
K_L	0.3197	2.8%

3.1.5 Obtención de los parámetros asociados al lactato

El tercer experimento consiste en dar las condiciones necesarias para que el lactato sea el reactivo limitante. El sulfuro(HS) se extrajo en el sistema y se inyectó sulfato situándolo a un valor de 8300mg/l, haciendo que la expresión del sulfato tienda a un valor unitario y los términos asociados al sulfuro sean constantes resultando la expresión de la tasa de crecimiento (μ) de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_L}{K_L + S_L} \quad (3.14)$$

Esta ecuación (3.14), es posible resolverla integrando la ecuación diferencial en ambas partes de la igualdad obteniendo:

$$-\frac{X\mu_{\max}}{Y_3} \int_{t_0}^t dt = \int_{L(t_0)}^{L(t)} \frac{(K_L + S_L)}{S_L} dS_L$$

Se aplican propiedades de la derivada para obtener:

$$-\frac{X\mu_{\max}}{Y_3} \int_{t_0}^t dt = K_L \int_{L(t_0)}^{L(t)} \frac{dS_L}{S_L} + \int_{L(t_0)}^{L(t)} dS_L$$

Se resuelven las integrales y se evalúan los límites de integración.

$$-\frac{X\mu_{\max}}{Y_3} t = K_L [\ln S_L(t) - \ln S_L(t_0)] + S_L(t) - S_L(t_0)$$

Aplicando propiedades de los logaritmos y reordenando se obtiene la ecuación 3.15.

$$\ln \left(\frac{S_L(t)}{S_L(0)} \right) K_L + S_L(t) - S_L(0) = -\frac{X\mu_{\max}}{Y_3} (t - t_0) \quad (3.15)$$

Es posible construir un sistema de ecuaciones asignándole valores para cada instante de tiempo de la ecuación 3.15 y ponerlo en la forma $Y(t) = \Phi^T(t) \Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales del cual se obtiene el valor de los parámetros con un error porcentual mínimo tal como se puede observar en la tabla siguiente:

Tabla 3.5 parámetros de tasa de crecimiento para el tercer experimento.

Parámetro	Valor	error
μ_{\max}	0.026	1.2%
K_L	9.3	2.5%

En resumen el método de identificación de los parámetros de la tasa de crecimiento consiste de tres experimentos en los cuales se dan las condiciones para que uno de los reactivos sea el reactivo limitante y sea posible identificar su constante de afinidad asociada, así como su tasa de crecimiento máxima al apreciar solo los efectos de un solo reactivo involucrado.

3.2 SULFURO-OXIDACIÓN

El proceso de identificación para la sulfuro-oxidación se basa en encontrar el valor de los parámetros de la tasa de crecimiento y los coeficientes de producción máximos presentes en el modelo de la sulfato-reducción. Se consideran los casos en el que se presenta el tiosulfato y el caso en el que no se presenta dicho componente.

3.2.1 Identificación de parámetros sin la presencia de tiosulfato

En esta sección se considera el caso en el que se obtiene el sulfato (S_{O_4}) y el azufre (S) como producto de la oxidación del sulfuro (HS).

3.2.1.1 Coeficientes de producción

Del modelo del sistema (2.27a-2.27g) es posible obtener el coeficiente de producción máximo presente en la dinámica de sulfuro.

La variación del sulfuro y de la biomasa involucra las tasas de crecimiento en sus ecuaciones, por lo que es posible despejarla de ambas ecuaciones y posteriormente formular una igualdad.

De la ecuación 2.27d se tiene:

$$\frac{dX}{dt} = X(\mu_S + \mu_{SO_4})$$

De la ecuación 2.27c se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2}(\mu_S + \mu_{SO_4})$$

Como puede observarse de las ecuaciones anteriores es posible despejar las expresiones en función de la biomasa multiplicada por las tasas de crecimiento del azufre y del sulfato, posteriormente se igualan dichas expresiones para obtener la ecuación 3.16.

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{Y_2 dS_{HS}}{dt} \quad (3.16)$$

Integrando en ambos lados de la igualdad se obtiene:

$$\int_{x_0}^x dX = -Y_2 \int_{S_{HS}(t_0)}^{S_{HS}(t)} dS_{HS}$$

Resolviendo la integral y evaluando sus límites se tiene:

$$X(t) - X(t_0) = -Y_2(S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0))$$

De esta ecuación se obtiene el valor del coeficiente Y_2 (sulfuro).

$$Y_2 = \frac{X(t) - X(t_0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)} \quad (3.17)$$

Como puede observarse en la ecuación (3.17) el valor del coeficiente de producción del sulfuro (Y_2) se obtiene sin la utilización de la tasa de crecimiento.

Con la ayuda de simulaciones o datos experimentales es posible obtener los valores del sulfuro y la biomasa para instantes específicos, en el caso de la biomasa se mide la cantidad de biomasa al inicio de cada ciclo y al final de este, por lo que el coeficiente de producción máxima del sulfuro (HS) puede determinarse.

En este capítulo se utilizaron datos del simulador desarrollado para el proceso de sulfuro oxidación en el programa simulink de Matlab del cual se obtienen los siguientes datos: para un instante de tiempo con condiciones iniciales de biomasa (5000mg/l), sulfuro (1mg/l) y valores finales de biomasa (5000.1mg/l) y sulfuro (12.5mg/l) el valor de Y_3 esta determinado de la siguiente manera:

$$Y_3 = \frac{X(t) - X(t_0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)} = \frac{5000.1 - 5000}{1 - 12.5} = \frac{0.1}{11.5} = 8.6956 \times 10^{-3}$$

Para obtener los valores de los coeficientes restantes se sigue el siguiente procedimiento:

Considerando la ecuación 2.27c al sustituir los valores de las tasas de crecimiento del sulfuro y sulfato (μ_s y μ_{so4}), despejándolas de las ecuaciones 2.27f y 2.27g se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{Y_4}{X} \frac{dS_S}{dt} + \frac{Y_3}{X} \frac{dS_{SO_4}}{dt} \right)$$

Integrando esta igualdad en ambos lados se genera:

$$\int_{S_{HS}(t_0)}^{S_{HS}(t)} dS_{HS} = -\frac{X}{Y_2} \left(\int_{S_S(t_0)}^{S_S(t)} \frac{Y_4}{X} dS_S + \int_{S_{SO_4}(t_0)}^{S_{SO_4}(t)} \frac{Y_3}{X} dS_{SO_4} \right)$$

Resolviendo la integral y evaluando los límites finalmente arrojan la ecuación 3.18.

$$S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0) = -\frac{1}{Y_2} \left[Y_4 (S_S(t) - S_S(t_0)) + Y_3 (S_{SO_4}(t) - S_{SO_4}(t_0)) \right] \quad (3.18)$$

Se genera un sistema de ecuaciones al asignarle distintos valores de tiempo a la ecuación 3.18, resolviendo esta ecuación numéricamente y con el algoritmo de mínimos cuadrados lineales se obtienen los valores de Y_3 (sulfato) y Y_4 (azufre).

3.2.1.2 Parámetros de tasa de crecimiento.

De la ecuación 2.27c se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} (\mu_s + \mu_{so4}) \quad (3.22)$$

Sustituyendo los valores de μ_s y μ_{so4} de las ecuaciones 2.27a y 2.27b respectivamente se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{S_{HS} \mu_{\max s}}{K_{HS1} + S_{HS}} \frac{O}{K_{O1} + O + \frac{O^2}{K_{O_{inh}}}} + \frac{S_{HS} \mu_{\max s0_4}}{K_{HS2} + S_{HS} + \frac{S_{HS}^2}{K_{IN_{HS}}}} \frac{O}{K_{O2} + O} \right)$$

La ecuación posee una estructura matemática que permite simplificar la expresión al realizar una serie de consideraciones sobre los elementos relacionados en esta ecuación.

Para un elevado valor de oxígeno la expresión que lo involucra junto con su constante de afinidad (K_o) tiende a un valor unitario debido a que dicha constante de afinidad no provoca un efecto considerable ante altas concentraciones de oxígeno, esto es por tener una estructura del tipo Monod. Para la función tipo Haldane (sulfuro) al incrementar la cantidad de oxígeno el término asociado a esta expresión tiende a desaparecer.

Considerando lo anterior se proponen experimentos con los cuales sea posible obtener los parámetros adecuadamente y se genere la siguiente expresión:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{S_{HS} \mu_{\max so_4}}{K_{S_{HS}2} + S_{HS} + \frac{S_{HS}^2}{K_{IN_{HS}}}} \right)$$

Integrando ambos lados de la expresión y considerando a la biomasa constante se tiene:

$$-\int_{t_0}^t \frac{dt}{Y_2} X = \frac{1}{\mu_{\max so_4}} \int_{so_4(t_0)}^{so_4(t)} \left(\frac{K_{HS}}{S_{HS}} + 1 + \frac{S_{HS}}{Kin_{HS}} \right) dS_{HS} \quad (3.23)$$

Para encontrar los parámetros de la tasa de crecimiento máxima (μ_{\max}) y la constante de afinidad del sulfato se resuelve la ecuación diferencial que involucra al sulfato de la manera siguiente:

$$\frac{-(t-t_0)X}{Y_2} = \frac{1}{\mu_{\max so_4}} \left[K_{HS2} \ln \left(\frac{S_{HS}(t)}{S_{HS}(0)} \right) + (S_{HS}(t) - S_{HS}(0)) + \frac{1}{Kin_{HS}} \frac{S_{HS}^2(t) - S_{HS}^2(0)}{2} \right] \quad (3.24)$$

De esta ecuación (3.24) es posible obtener un sistema de ecuaciones después de sustituir los valores de sulfuro, biomasa y coeficientes de producción y ponerlo en la forma $Y(t) = \Phi^T(t) \Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales.

De la ecuación 2.27e y substituyendo el valor de las tasas de crecimiento del azufre y sulfato, se incrementa la cantidad de sulfuro a un grado que las constantes de afinidad del sulfuro sean despreciables con la finalidad de obtener la ecuación 3.25.

$$\frac{dO}{dt} = \left[\frac{O\mu_{\max S}}{K_{01} + O} + \frac{O\mu_{\max So_4}}{K_{03} + O + \frac{O^2}{K_{04}}} \right] X - k_{la}(O_{sat} - O_{liq}) \quad (3.25)$$

Integrando en ambos lados de la igualdad:

$$\mu_{\max S} \left[\int_{O_0}^O \left(\frac{K_{01}}{O} + 1 \right) dO + \mu_{\max So_4} \int_{O_0}^O \left(\frac{K_{03}}{O} + 1 + \frac{O}{K_{04}} \right) dO \right] + \int_{O_0}^O k_{la}(O_{sat} - O_{liq}) dO = X \int_{t_0}^t dt$$

Resolviendo la integral y evaluando para las distintas condiciones iniciales se tiene:

$$\mu_{\max S} \left(K_{01} \ln \left(\frac{O(t)}{O(t_0)} \right) + [O(t) - O(t_0)] \right) + \mu_{\max So_4} \left(K_{03} \ln \left(\frac{O(t)}{O(t_0)} \right) + [O(t) - O(t_0)] + \frac{O^2(t) - O^2(t_0)}{2K_{04}} \right) + k_{la}(O_{sat} - O_{liq})[O(t) - O(t_0)] = X(t - t_0) \quad (3.26)$$

Sustituyendo valores de oxígeno para distintos instantes de tiempo se puede formular un sistema de ecuaciones y ponerlo en la forma $Y(t) = \Phi^T(t) \Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales. Los resultados se describen en el capítulo 5 de esta tesis.

3.2.2 Identificación de parámetros con la presencia de tiosulfato

En biorreactores altamente cargados no todo el sulfuro se convierte en azufre debido a una limitación en la actividad biológica, bajo estas circunstancias, la auto-oxidación química del azufre empieza a ser de importancia relativa y se genera tiosulfato.

Por lo anterior el siguiente proceso de identificación de parámetros es considerando al tiosulfato.

3.2.2.1 Coeficientes de producción

La variación del sulfuro y de la biomasa involucra la tasa de reacción en sus ecuaciones (2.31 y 2.32), por lo que es posible despejarla de ambas ecuaciones y posteriormente formular una igualdad:

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= X \left(\frac{\mu_s}{Y_4} + \frac{\mu_{so_4}}{Y_3} + \frac{\mu_{S_2O_3}}{Y_5} \right) \\ \frac{dS_{HS}}{dt} &= -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{\mu_s}{Y_4} + \frac{\mu_{so_4}}{Y_3} + \frac{\mu_{S_2O_3}}{Y_5} \right) \\ \frac{dX}{dt} &= -\frac{Y_2 dS_{HS}}{dt}\end{aligned}\tag{3.27}$$

Integrando en ambos lados de la igualdad se obtiene:

$$\int_{X_0}^X dX = -Y_2 \int_{HS(t_0)}^{HS(t)} dS_{HS}$$

Resolviendo las integrales y evaluando los límites de cada integral se tiene:

$$X(t) - X(t_0) = -Y_2(S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0))$$

De esta ecuación es posible obtener el valor de Y_2 para generar la ecuación 3.28.

$$Y_2 = \frac{X(t) - X(t_0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)} \quad (3.28)$$

Como puede observarse en la ecuación (3.28) el valor del coeficiente de producción del sulfuro (Y_2) se obtiene sin la utilización la tasa de crecimiento.

Con la ayuda de simulaciones o datos experimentales es posible obtener los valores del sulfuro y la biomasa para instantes específicos, en el caso de la biomasa se mide la cantidad de biomasa al inicio de cada ciclo y al final de este por lo que el coeficiente de producción máxima puede determinarse de esta forma:

Por ejemplo para un instante de tiempo con condiciones iniciales de biomasa (5000mg/l), sulfuro (1mg/l) y valores finales de biomasa (5000.1mg/l) y sulfuro (12.5mg/l) el valor de Y_3 esta determinado de la siguiente manera:

$$Y_3 = \frac{X(t) - X(t_0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)} = \frac{5000.1 - 5000}{1 - 12.5} = \frac{0.1}{11.5} = 8.6956 \times 10^{-3}$$

Para obtener los valores de los coeficientes restantes se sigue el siguiente procedimiento:

Considerando la ecuación 2.31 y sustituyendo los valores de μ_s , μ_{so4} y μ_{s2o3} despejándolos de las ecuaciones 2.29, 2.34 y 2.35 respectivamente se tiene:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{Y_4}{X} \frac{dS_S}{dt} + \frac{Y_3}{X} \frac{dS_{SO_4}}{dt} + \frac{Y_5}{X} \frac{dS_{S_2O_3}}{dt} \right)$$

Integrando ambos lados de la ecuación:

$$\int_{S_{HS}(t_0)}^{S_{HS}(t)} dS_{HS} = -\frac{X}{Y_2} \left(\int_{s(t_0)}^{s(t)} \frac{Y_4}{X} dS_S + \int_{so_4(t_0)}^{so_4(t)} \frac{Y_3}{X} dS_{SO_4} \right) + \int_{s_2o_3(t_0)}^{s_2o_3(t)} \frac{Y_5}{X} dS_{S_2O_3}$$

Resolviendo las integrales y evaluando las condiciones iniciales se tiene:

$$S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0) = -\frac{1}{Y_2} \left[Y_4 (S_s(t) - S_s(t_0)) + Y_3 (S_{SO_4}(t) - S_{SO_4}(t_0)) + Y_5 (S_{S_2O_3}(t) - S_{S_2O_3}(t_0)) \right] \quad (3.29)$$

Se genera un sistema de ecuaciones al asignarle distintos valores de tiempo a la ecuación 3.29, resolviendo esta ecuación numéricamente y con el algoritmo de mínimos cuadrados lineales se obtienen los valores de Y_3 (sulfato), Y_4 (azufre) y Y_5 (tiosulfato).

3.2.2.2 Parámetros de tasa de crecimiento

De la ecuación 2.31 se tiene lo siguiente:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} (\mu_s + \mu_{SO_4} + \mu_{S_2O_3}) \quad (3.35)$$

Sustituyendo los valores de las tasas de reacción del sulfuro, azufre y tiosulfato de las ecuaciones 2.27a, 2.27b y 2.30 respectivamente se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{S_{HS} \mu_{\max s}}{K_{HS1} + S_{HS}} \frac{O}{K_{O1} + O + \frac{O^2}{K_{O_{inh}}}} + \frac{S_{HS} \mu_{\max SO_4}}{K_{HS2} + S_{HS} + \frac{S_{HS}^2}{K_{IN_{HS}}}} \frac{O}{K_{O2} + O} + \frac{S_{HS} \mu_{\max S_2O_3}}{K_{HS3} + S_{HS}} \frac{O}{K_{O3} + O} \right)$$

La ecuación posee una estructura matemática que permite simplificar la expresión al realizar una serie de consideraciones sobre los elementos relacionados en esta ecuación.

Para un elevado valor de oxígeno la expresión que lo involucra junto con su constante de afinidad (K_o) tiende a un valor unitario debido a que dicha constante de afinidad no provoca un efecto considerable ante altas concentraciones de oxígeno por tener una estructura del tipo Monod, para la estructura del tipo Haldane (oxígeno) al incrementar la cantidad de oxígeno el termino asociado a esta expresión tiende a desaparecer.

Considerando lo anterior se proponen experimentos con los cuales sea posible obtener los parámetros adecuadamente.

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = -\frac{X}{Y_2} \left(\frac{S_{HS} \mu_{\max s}}{K_{HS1} + S_{HS}} + \frac{S_{HS} \mu_{\max so_4}}{K_{S_{HS}2} + S_{HS} + \frac{S_{HS}^2}{K_{in_{HS}}}} + \frac{S_S \mu_{\max s_2 o_3}}{K_{HS3} + S_{HS}} \right)$$

Integrando en ambos lados de la igualdad se tiene:

$$-\int_{t_0}^t \frac{dt}{Y_2} X = \frac{1}{\mu_{\max so_4}} \int_{so_4(t_0)}^{so_4(t)} \left(\frac{K_{HS2}}{S_{HS}} + 1 + \frac{S_{HS}}{K_{in_{HS}}} \right) dS_{HS} + \frac{1}{\mu_{\max s_2 o_3}} \left(\int_{s(t_0)}^{s(t)} \left(\frac{K_{S_{HS3}}}{S_{HS}} + 1 \right) dS_{HS} \right)$$

Para encontrar los parámetros de la tasa de reacción máxima (μ_{\max}) y la constante de afinidad del sulfato se resuelve la ecuación diferencial que involucra al sulfato de la manera siguiente:

$$\frac{-(t-t_0)X}{Y_2} \frac{1}{\mu_{\max so_4}} \left[K_{HS2} \ln \left(\frac{S_{HS}(t)}{S_{HS}(t_0)} \right) + (S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)) + \frac{1}{K_{in_{HS}}} \frac{S_{HS}^2(t) - S_{HS}^2(0)}{2} \right] + \frac{1}{\mu_{\max s_2 o_3}} \left(K_{HS3} \ln \left(\frac{S_{HS}(t)}{S_{HS}(t_0)} \right) + (S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)) \right) \quad (3.36)$$

De la ecuación 3.36 es posible obtener un sistema de ecuaciones y ponerlo en la forma $Y(t) = \varphi^T(t)\Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales.

De la ecuación 2.33 y sustituyendo el valor de las tasas de crecimiento del azufre, sulfato y tiosulfato después de incrementar la cantidad de sulfuro a un grado que las constantes de afinidad sean despreciables es posible obtener la ecuación 3.37.

$$\frac{dO}{dt} = \left[\frac{O\mu_{\max S}}{K_{01} + O} + \frac{O\mu_{\max So_4}}{K_{03} + O + \frac{O^2}{K_{04}}} \right] X - k_{la}(O_{sat} - O_{liq}) \quad (3.37)$$

Integrando esta expresión en ambos lados de la ecuación se tiene que:

$$\mu_{\max S} \int_{O_0}^O \left(\frac{K_{01}}{O} + 1 \right) dO + \mu_{\max So_4} \int_{O_0}^O \left(\frac{K_{02}}{O} + 1 \right) dO + \mu_{\max So_4} \int_{O_0}^O \left(\frac{K_{03}}{O} + 1 + \frac{O}{K_{04}} \right) dO + \int_{O_0}^O k_l a (O_{sat} - O_{liq}) dO = X \int_{t_0}^t dt$$

Resolviendo las integrales y evaluandolas para sus límites de integración se obtiene la ecuación 3.38.

$$\begin{aligned} & \mu_{\max S} \left(K_{01} \ln \left(\frac{O(t)}{O(t_0)} \right) + [O(t) - O(t_0)] \right) + \mu_{\max So_4} \left(K_{02} \ln \left(\frac{O(t)}{O(t_0)} \right) + [O(t) - O(t_0)] \right) \\ & + \mu_{\max So_4} \left(K_{03} \ln \left(\frac{O(t)}{O(t_0)} \right) + [O(t) - O(t_0)] + \frac{O^2(t) - O^2(t_0)}{2K_{04}} \right) + k_{la} (O_{sat} - O_{liq}) [O(t) - O(t_0)] = X(t - t_0) \quad (3.38) \end{aligned}$$

Sustituyendo valores de oxígeno para distintos instantes de tiempo se puede formular un sistema de ecuaciones y ponerlo en la forma $Y(t) = \varphi^T(t) \Theta$, el cual puede resolverse de manera numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales, los resultados obtenidos se presentan en el capítulo cinco de esta tesis.

En este capítulo se describieron los procesos de identificación de parámetros de los coeficientes de producción y las tasas de crecimiento para los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación. En el siguiente capítulo se describirá el observador asintótico y una propuesta de control para favorecer la producción de azufre elemental.

CAPÍTULO 4: OBSERVADOR ASINTÓTICO Y PROPUESTA DE CONTROL

Este capítulo describe el desarrollo y construcción de un observador asintótico para estimar biomasa y una propuesta de control con el objetivo principal de favorecer la producción de azufre sobre la producción de sulfato y tiosulfato en el proceso de sulfuro-oxidación.

4.1 OBSERVADOR ASINTÓTICO

La medición de la biomasa en el proceso de sulfato-reducción no es accesible en cada instante de tiempo y solo puede cuantificarse al inicio y al final de la reacción. En ocasiones es necesario conocer la evolución de la biomasa para intervalos mayores de tiempo para un mejor análisis del proceso de sulfato-reducción, por lo que se hace necesaria la construcción de un mecanismo que pueda emplearse para seguir la evolución en el tiempo de la biomasa.

Dicho mecanismo se conoce como observador de estado el cual estima las variables de estado de un sistema dinámico con base en las mediciones de las variables de salida y de entrada por medio del modelo dinámico del sistema. Es posible diseñar un observador si el sistema cumple con la propiedad de observabilidad o al menos con la propiedad de detectabilidad.

Esencialmente un sistema es observable si todas las variables de estado del sistema afectan algunas de las variables medidas. Una consecuencia importante de la observabilidad de un sistema es la habilidad para reconstruir la evolución en el tiempo de las variables de estado (no medibles) a partir de las variables medidas, en un tiempo finito.

Debido a la no linealidad de la dinámica de procesos bioquímicos, el análisis de observabilidad en estos sistemas es complejo y aunado a la incertidumbre de la cinética de las reacciones bioquímicas y expresiones analíticas desarrolladas para describirlas lo hace una tarea complicada de realizar. Sin embargo existen sistemas bioquímicos en los cuales la observabilidad puede verificarse por medio de la matriz de observabilidad de Kalman definida como:

$$\mathcal{G} = \begin{bmatrix} C \\ CA \\ \vdots \\ CA^{n-1} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Dónde: C, A son matrices de la linealización del sistema bajo análisis en un punto de operación. Si la matriz (4.1) es de rango completo el sistema es localmente observable. Por ejemplo, un modelo que relaciona el consumo de un sustrato(S) y la producción de biomasa(X) es el siguiente:

$$\frac{dS}{dt} = DS_{in} - DS - \frac{1}{Y_1} \mu X$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \mu X$$

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_s + S}$$

Estas ecuaciones son no lineales en los estados (X, S) y en los parámetros (Y, μ_{max} y K_s). Si se considera la concentración de sustrato (S) muy grande con respecto a su constante de afinidad (K_s), de tal forma que esta sea despreciable ante tal cantidad de sustrato, la tasa de crecimiento específico (μ) se iguala con la tasa de crecimiento máxima (μ_{max}) de tal forma que el sistema se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{dS}{dt} = DS_{in} - DS - \frac{1}{Y_1} \mu_{max} X$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \mu_{max} X$$

El sistema ahora es lineal en los estados, pero no lineal en los parámetros. Considerando la siguiente transformación:

$$\theta_1 = \frac{\mu_{max}}{Y}, \theta_2 = \mu_{max}$$

El modelo puede escribirse como:

$$\frac{dS}{dt} = DS_{in} - DS - \theta_1 X$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \theta_2 X$$

$$\begin{bmatrix} \dot{S} \\ \dot{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -D - \theta_1 & 0 \\ \theta_2 & -D \end{bmatrix} \begin{pmatrix} S \\ X \end{pmatrix} + \begin{bmatrix} D \\ 0 \end{bmatrix} S_{in}$$

Uno de los estados se considera medible por lo que la matriz c está dada por:

$$Y = [0 \ 1] \begin{bmatrix} S \\ X \end{bmatrix}$$

Por lo cual se procede a construir la matriz de observabilidad de la siguiente manera:

$$A = \begin{bmatrix} -D - \theta_1 & 0 \\ \theta_2 & -D \end{bmatrix}, C = [0 \ 1]$$

$$CA = [\theta_2 \quad -D]$$

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \theta_2 & -D \end{bmatrix}$$

Como puede notarse en la matriz de observabilidad (\mathcal{O}) las columnas son linealmente independientes (determinante distinto de cero) por lo que su rango es pleno. Los sistemas cuya matriz es de rango completo (pleno) se dice que cumplen con la propiedad de observabilidad (son observables) y por ende es posible la construcción de un observador.

Existen distintos tipos de observadores, tales como los observadores de Luenberger, Kalman y los observadores asintóticos.

Los observadores clásicos (Luenberger, Kalman) se basan en el conocimiento de la observabilidad del proceso, explotan el uso del modelo en espacio de estado con un limitado conjunto de mediciones de salida del proceso, pero generalmente se basan en un modelo linealizado del proceso por lo que las propiedades de estabilidad y convergencia son esencialmente locales y válidas solamente alrededor de algún punto de operación.

Para garantizar la convergencia exponencial del observador el proceso debe ser localmente observable y el modelo linealizado del proceso debe ser observable. Generalmente es difícil garantizar su estabilidad sobre amplios rangos de operación.

Por lo anterior es necesario desarrollar un observador en el que las propiedades de convergencia y estabilidad sean globales y no dependan de condiciones iniciales. Un observador que cumple con estas características es el observador asintótico.

Considérese un proceso biotecnológico descrito por el modelo general en espacio de estado siguiente:

$$\frac{d\Xi}{dt} = K\varphi(\Xi) - D\Xi - Q + F \quad (4.2)$$

Dónde:

Ξ = Reactante (cuando aparece con signo negativo en la parte izquierda de la ecuación que describe la reacción) o producto (cuando aparece del lado derecho de la ecuación que describe la reacción dentro del reactor con signo positivo) dentro del reactor, sus unidades son [moles/litro], [miligramos/litro].

K = Coeficiente de producción estrictamente positivo [adimensional].

Q = Es la tasa de flujo de salida del componente Ξ (reactante o producto) del reactor [Moles/litro].

F = Tasa de suministro de reactantes. [Moles/litro].

$\varphi(\Xi)$ = Tasa de reacción de reactantes o productos (Ξ).

D = Tasa de dilución. [Litro].

Si se asume que la tasa de dilución, tasa de alimentación y la tasa de flujo de salida son medibles en línea y que el subconjunto de variables de estado (determinan el comportamiento dinámico del sistema) se pueden medir en línea, el vector de esas mediciones se denota por Ξ_1 y se relaciona con el estado del sistema como sigue:

$$\Xi_1 = L \Xi \quad (4.3)$$

Dónde:

L = matriz elemental de dimensiones $q \times N$ que selecciona los componentes medidos de Ξ . El vector de estados no medibles y se denota por Ξ_2 , tal que (Ξ_1, Ξ_2) constituye una partición de Ξ .

Un observador de estados para este sistema es el siguiente:

$$\frac{d\hat{\Xi}}{dt} = K\phi(\hat{\Xi}) - D\hat{\Xi} - Q + F + \Omega(\hat{\Xi})(\Xi - \hat{\Xi}_1) \quad (4.4)$$

Dónde:

$\hat{\Xi}$ = estimación en línea de Ξ , $\Omega(\hat{\Xi})$ es una matriz de ganancia $N \times q$ dependiente de $\hat{\Xi}$, $\hat{\Xi}_1 = L\hat{\Xi}$.

El problema del diseño del observador de estado se reduce a una selección adecuada de la matriz $\Omega(\hat{\Xi})$. Para resolverlo se introduce el error de observación siguiente:

$$e = \Xi - \hat{\Xi}$$

Cuya dinámica está gobernada por la siguiente ecuación:

$$\frac{de}{dt} = K \left[\phi(\hat{\Xi} + e) - \phi(\hat{\Xi}) \right] - De - \Omega(\hat{\Xi}) Le \quad (4.5)$$

La aproximación linealizada tangente alrededor del punto de equilibrio $e=0$ se escribe como:

$$\frac{de}{dt} = \left[A(\hat{\Xi}) - \Omega(\hat{\Xi})L \right] e \quad (4.6)$$

Esta forma particular de observación de la dinámica de error indica que se puede esperar asignar una tasa arbitraria rápida (exponencial) de convergencia de la observación $\hat{\Xi}(t)$ a su valor real $\Xi(t)$. Si se quiere colocar libremente los eigenvalores de la matriz, se seleccionan los valores propios de la matriz $[A(\hat{\Xi}) - \Omega(\hat{\Xi})L]$ y se escoge una matriz apropiada $\Omega(\hat{\Xi})$.

Cuando esto es posible se dice que el sistema es exponencialmente observable y el observador es un observador exponencial. Es posible construir un observador exponencial si la matriz de observabilidad de Kalman es de rango completo.

Cuando el sistema (4.2) no es exponencialmente observable, es decir, cuando los eigenvalores de $A(\hat{\Xi}) - \Omega(\hat{\Xi})L$ no pueden asignarse libremente) y el error de sistema (4.6) a pesar de esto tiene un punto de equilibrio asintóticamente estable, se dice que el proceso es detectable y su dinámica puede ser parcialmente determinada por las condiciones experimentales a través de $A(\hat{\Xi})$. Los observadores de este tipo se llaman observadores asintóticos (debido a que su dinámica no se puede ser asignada libremente).

Observadores asintóticos de otro tipo de pueden deducirse de modelos en espacio de estado equivalentes, obtenidos a través de transformaciones adecuadas. El observador asintótico se basa en el conocimiento del modelo no lineal del proceso sin tener que conocer la cinética del proceso de manera detallada.

En el proceso de sulfato-reducción las reacciones son independientes e irreversibles, es posible medir el sulfato consumido, se conocen las condiciones iniciales de todos los reactivos y solo es posible medir la biomasa al inicio y al final del proceso por lo cual se hace necesario desarrollar un observador para estimar el comportamiento de la biomasa durante el proceso y conocer su valor para periodos mayores de tiempo.

4.1.1 CONSTRUCCIÓN DEL OBSERVADOR

La construcción del observador para la biomasa se divide en tres etapas que corresponden a los tres experimentos realizados para identificar los parámetros, tal como se describió en el capítulo 3. Tales experimentos corresponden cuando el reactivo limitante es el sulfuro, cuando el reactivo limitante es el lactato y cuando el reactivo limitante es el sulfato.

Para el caso de sulfato como reactivo limitante se tiene lo siguiente:

Se realiza una transformación de estado en la cual parte del modelo dinámico es independiente de la cinética de reacción.

$$\Xi = \begin{bmatrix} \Xi_a \\ \Xi_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{X} \\ \dot{S}_{so_4} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu X \\ -\frac{\mu}{Y_1} \end{bmatrix} X \quad (4.7)$$

Se define la transformación de estado con la variable auxiliar Ξ :

$$\Xi = C_a \Xi_a + C_b \Xi_b \quad (4.8)$$

Dónde:

$$C_a Y_a + C_b Y_b = 0$$

$$C_a = -C_b Y_a Y_b^{-1}$$

$$\text{Considerando } C_b = 1, G = -Y_a Y_b^{-1}$$

$$\Xi = G \Xi_a + \Xi_b = XG + S_{so_4}$$

Por lo que se define:

$$\Xi = XG + S_{so_4} \quad (4.9)$$

Empleando esta definición el sistema se puede escribir como:

$$\dot{\Xi} = G \dot{X} + \dot{S}_{so_4} \quad (4.10)$$

$$\dot{\Xi} = \mu X G - \frac{\mu X}{Y_1} = \mu X \left(G - \frac{1}{Y_1} \right)$$

$$X = \frac{\Xi - S_{so_4}}{G}$$
(4.11)

La medición de concentración de sulfato (SO₄) está disponible fuera de línea, por lo cual es posible obtener un estimado asintótico (\hat{X}) de la concentración de la biomasa (X) obtenida mediante:

$$\dot{\hat{\Xi}} = \mu \hat{X} G - \frac{\mu \hat{X}}{Y_1} = \mu \hat{X} \left(G - \frac{1}{Y_1} \right)$$

$$\hat{X} = \frac{\hat{\Xi} - S_{so_4}}{G}$$

Prueba:

El vector de error se define por:

$$e = X - \hat{X} = \frac{\Xi - S_{so_4}}{G} - \frac{\hat{\Xi} - S_{so_4}}{G} = \frac{\Xi - \hat{\Xi}}{G}$$
(4.12)

Considerando una función V continuamente diferenciable y definida positiva (V(0)=0, V(X)>0 \forall X), el error se considerara asintóticamente estable si su derivada es negativa definida.

$$V(X) = \frac{e^2}{2}$$
(4.13)

$$\dot{V}(X) = e \dot{e}$$

$$e = \frac{\Xi - \hat{\Xi}}{G}$$

$$\dot{e} = \frac{\dot{\Xi} - \dot{\hat{\Xi}}}{G} = \frac{1}{G} \left[\mu X \left(G - \frac{1}{Y_1} \right) - \mu \hat{X} \left(G - \frac{1}{Y_1} \right) \right] = \frac{1}{G} \left[\mu (X - \hat{X}) \left(G - \frac{1}{Y_1} \right) \right] = \frac{\mu}{G} \left(G - \frac{1}{Y_1} \right) e = -\frac{\mu}{G} \left(\frac{1}{Y_1} - G \right) e$$

$$\dot{V}(X) = e \dot{e} = -\frac{\Xi - \hat{\Xi}}{G} \left[\frac{\mu}{G} \left(\frac{1}{Y_1} - G \right) e \right] = -\left[\frac{\mu}{G} \left(\frac{1}{Y_1} - G \right) \right] e^2 \quad (4.14)$$

Cuando $0 < G < \frac{1}{Y_1}$

El sistema es asintóticamente estable.

Para la estimación de la biomasa cuando el lactato es un reactivo limitante es muy similar a la realizada para el caso cuando el sulfato es un reactivo limitante. Para el sulfuro se deben tomar ciertas consideraciones, pero en principio el desarrollo es el mismo, como se describirá a continuación:

Se realiza una transformación de estado en la cual parte del modelo dinámico es independiente de la cinética de reacción.

$$\Xi = \begin{bmatrix} \Xi_a \\ \Xi_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{X} \\ \dot{S}_{HS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu X \\ -\frac{\mu}{Y_2} \end{bmatrix} X \quad (4.15)$$

Se define la transformación de estado con la variable auxiliar Ξ .

$$\Xi = C_a \Xi_a + C_b \Xi_b \quad (4.16)$$

Dónde:

$$C_a Y_a + C_b Y_b = 0$$

$$C_a = -C_b Y_a Y_b^{-1}$$

Considerando $C_b = 1$, $B = -Y_a Y_b^{-1}$

$$\Xi = G \Xi_a + \Xi_b = XB - S_{HS}$$

Por lo que se define:

$$\Xi = XB - S_{HS} \quad (4.17)$$

Empleando esta definición el sistema se puede escribir como:

$$\dot{\Xi} = \dot{X} B - \dot{S}_{HS} \quad (4.18)$$

$$\dot{\Xi} = \mu X B - \frac{\mu X}{Y_1} = \mu X \left(B - \frac{1}{Y_2} \right) \quad (4.19)$$

$$X = \frac{\Xi + S_{HS}}{B}$$

La medición de concentración de sulfuro (HS) está disponible fuera de línea, por lo cual es posible obtener un estimado asintótico (\hat{X}) de la concentración de la biomasa (X) obtenida mediante:

$$\dot{\hat{\Xi}} = \mu \hat{X} B - \frac{\mu \hat{X}}{Y_2} = \mu \hat{X} \left(B - \frac{1}{Y_2} \right)$$

$$\hat{X} = \frac{\hat{\Xi} + S_{HS}}{B}$$

Prueba:

El vector de error se define por:

$$e = X - \hat{X} = \frac{\Xi + S_{HS}}{B} - \frac{\hat{\Xi} + S_{HS}}{B} = \frac{\Xi - \hat{\Xi}}{B} \quad (4.20)$$

Considerando una función V continuamente diferenciable y definida positiva ($V(0)=0$, $V(X)>0 \forall X$), el error se considerara asintóticamente estable si su derivada es negativa definida.

$$V(X) = \frac{e^2}{2} \tag{4.21}$$

$$\dot{V}(X) = e \dot{e}$$

$$e = \frac{\Xi - \hat{\Xi}}{B}$$

$$\dot{e} = \frac{\dot{\Xi} - \dot{\hat{\Xi}}}{B} = \frac{1}{B} \left[\mu X \left(B - \frac{1}{Y_2} \right) - \mu \hat{X} \left(B - \frac{1}{Y_2} \right) \right] = \frac{1}{B} \left[\mu (X - \hat{X}) \left(B - \frac{1}{Y_2} \right) \right] = \frac{\mu}{B} \left(B - \frac{1}{Y_2} \right) e = -\frac{\mu}{B} \left(\frac{1}{Y_2} - B \right) e$$

$$\dot{V}(X) = e \dot{e} = -\frac{\Xi - \hat{\Xi}}{B} \left[\frac{\mu}{B} \left(\frac{1}{Y_2} - B \right) e \right] = -\left[\frac{\mu}{B} \left(\frac{1}{Y_2} - B \right) \right] e^2 \tag{4.22}$$

Cuando $0 < B < \frac{1}{Y_2}$.

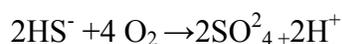
El sistema es asintóticamente estable.

El observador asintótico es más simple que observadores del tipo Luenberger y Kalman. Mas allá de su simplicidad el observador asintótico no requiere un conocimiento de la estructura de la tasa de crecimiento y a pesar de esto tiene un comportamiento aceptable. La desventaja es que la velocidad de convergencia es establecida por condiciones experimentales y no puede manipularse, sin embargo el estado es reconstruido eficientemente.

4.2 PROPUESTA DE CONTROL.

Se propone el diseño de una estrategia de control para favorecer la producción de azufre en el proceso de sulfuro-oxidación, en donde la cantidad de azufre producido es la variable regulada o variable de control y el suministro de oxígeno es la variable manipulada. Esta estrategia de control se implementará cuando la instalación experimental sea instrumentada adecuadamente para su implementación por lo cual esta propuesta es preliminar.

La formación de azufre elemental de la oxidación biológica de sulfuro puede mejorarse al controlar la cantidad de oxígeno en el sistema, la oxidación del sulfuro (HS) en sulfato bajo condiciones aerobias (Janssen et al 1995, Kueren, 1975) se dan por las siguientes ecuaciones:



Como puede observarse en las ecuaciones anteriores bajo condiciones de oxígeno limitante la producción de azufre se favorece como producto final de la oxidación del sulfuro mientras que el sulfato se favorece cuando se incrementa la cantidad de oxígeno esto es debido a la estructura de las tasas de crecimiento y de los parámetros empleados en el modelo.

En biorreactores altamente cargados no todo el sulfuro se convierte a azufre debido a la limitación en la actividad biológica, bajo estas circunstancias la auto oxidación química del azufre empieza a ser de importancia relativa y se genera tiosulfato acorde a la siguiente ecuación:



Estudios realizados por Kuenen (1975), la formación biológica de tiosulfato puede no ocurrir en un sistema sulfuro oxidante. Van Ende (1993) encontró que existía la formación de tiosulfato bajo ciertas condiciones de oxígeno limitante.

Debido a que los límites de detección de los sensores disponibles (y de costo razonable) para la medición de oxígeno están alrededor de los 0.1mgL^{-1} , no se consideran sistemas confiables para la medición de oxígeno en este proceso, por lo que se hace necesario cuantificar esta variable de manera indirecta.

Una alternativa para controlar el suministro de oxígeno es por medio del potencial redox (reducción-oxidación) de la solución. El potencial redox es una medida de la tendencia de la solución para aceptar o donar electrones. Algunos autores revelan la existencia de una relación lineal entre la medición del potencial redox y el logaritmo de la concentración de sulfuro en ambientes naturales (BERNER, 1963, Eckert 1993, Frevert, 1984).

Un esquema de control para favorecer la producción de azufre elemental se realizará por medio del control de relación, con el objeto de controlar la relación sulfuro/oxígeno. En este tipo de arreglo de control dos flujos se miden y se mantienen en relación constante el uno con el otro, ambos flujos son medidos pero solo uno puede ser controlado.

El control de relación se asocia con operaciones de proceso en las que es necesario mezclar dos o más flujos para mantener una composición estable en la mezcla resultante. Generalmente esto se logra mediante un lazo de control retroalimentado que regula el suministro de uno de los reactivos o flujos y controla el segundo flujo con un control relacionador en el cual se mantiene dicho flujo a una fracción preestablecida del flujo primario tal como se puede observar en la figura 4.1:

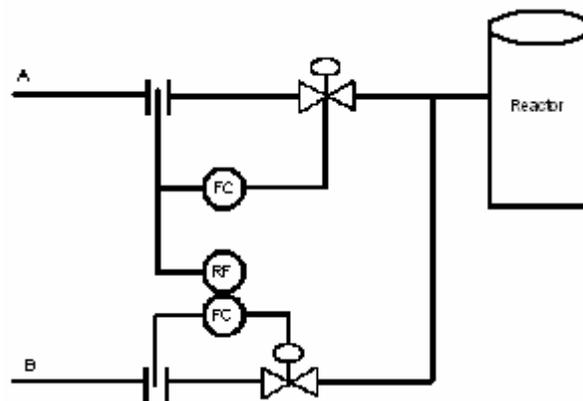


Figura 4.1 Esquema de control en Relación.

En el proceso de sulfuro-oxidación es posible implementar un transmisor en lugar de un controlador para el flujo de sulfuro (primer flujo), debido a que no se suministrara sulfuro al proceso y solo es necesario cuantificar su tasa de consumo para enviar esta información al controlador relacionador del segundo flujo (oxígeno), el cual está en relación directa con la magnitud del sulfuro medido. El flujo de suministro de oxígeno es cuantificado a través del potencial de oxido-reducción. Se cuantifica la cantidad de sulfuro que se está consumiendo y se envía esta señal a un relacionador el cual mantiene el suministro de oxígeno a una relación preestablecida con respecto a la medición de sulfuro tal como se puede observar en la figura 4.2:

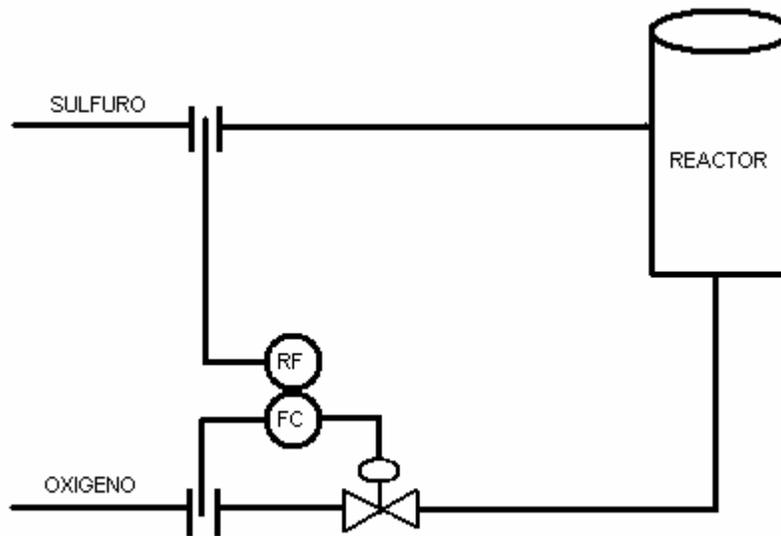


Figura 4.2.-Control de Relación en el proceso de sulfuro-oxidación.

Uno de los posibles problemas que se presentarían con este esquema de control serían los disturbios en el lazo de control del oxígeno y posibles retrasos en la medición del oxígeno y en el actuador del elemento final de control (válvula de control) por lo cual se hace necesario combinar el esquema anterior con otro esquema que sea robusto ante perturbaciones.

Un esquema de control que se especializa en tratar este tipo de problemas es el control en cascada, y se implementa en procesos en donde se presentan variables físicas (nivel, flujo, temperatura, pH, etc) con distintas dinámicas y tiempos de respuesta. Debido a que se presentan procesos lentos en los que hay un error para largos periodos de tiempo cuando los disturbios entran al proceso, puede haber una espera significativa antes de que la acción correctiva sea iniciada y después de aplicada por lo que se requiere de tiempo para observar los resultados.

El esquema general del control en cascada es un lazo de control retroalimentado dentro de otro lazo de control retroalimentado, en donde la variable manipulada para el controlador primario (señal de salida del controlador maestro) es la señal de referencia (set point) para la variable secundaria o controlador esclavo, el controlador primario tiene su punto de ajuste independiente y el controlador secundario tiene la señal controlada al proceso independiente, tal como se puede apreciar en la figura 4.3:

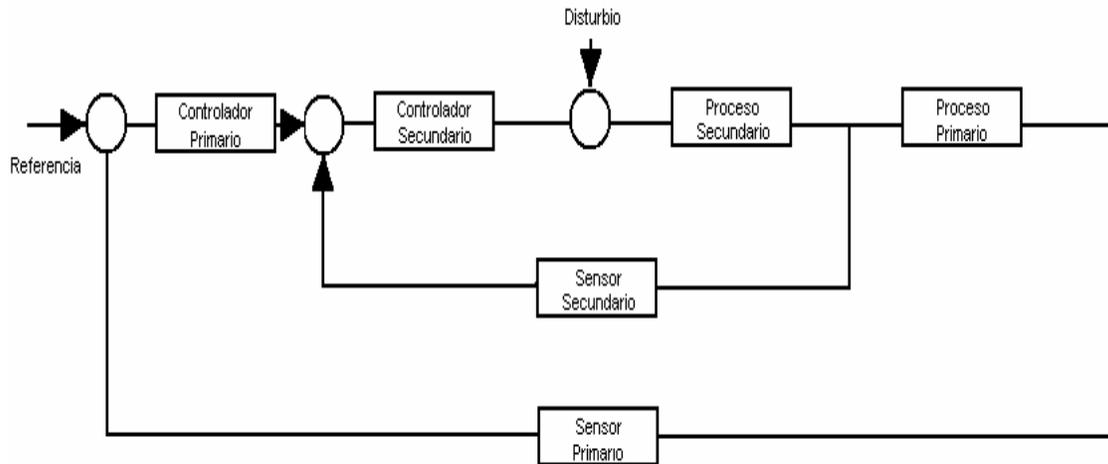


Figura 4.3.- Esquema de control en cascada.

El esquema de control en cascada tiene dos controladores retroalimentados con una salida de control primario (maestro) la cual cambia el punto de referencia del controlador secundario (esclavo), para que este efectúe la corrección necesaria para rechazar alguna perturbación al sistema o bien solamente para mantenerlo funcionando dentro del punto de operación deseado, generalmente se mide una variable intermedia y se inicia una acción correctiva sin esperar a que los efectos de las perturbaciones aparezcan en la salida, con el objetivo de eliminar los efectos de algunas perturbaciones y mejorar el desempeño dinámico del lazo de control, el control en cascada plantea la posibilidad de encontrar variables controladas intermedias y tomar acciones correctivas sobre las perturbaciones mas significativas.

Para que el lazo de control en cascada sea más efectivo se recomienda hacer que el lazo secundario incluya a los disturbios más considerables y más concurrentes, además de hacerlo lo mas rápido posible incluyendo solo pequeños retrasos del sistema (se recomienda que el lazo interno sea tres veces más rápido que el lazo externo), se selecciona una variable secundaria cuyos valores se están relacionados con los valores de la variable primaria, durante la operación en estado estable, la relación entre la variable secundaria y la variable primaria debe ser lineal.

En el caso del proceso de sulfuro-oxidación en el lazo interno se engloba la dinámica del oxígeno y en el lazo externo o primario la dinámica del sulfuro como se puede observar en la siguiente figura.

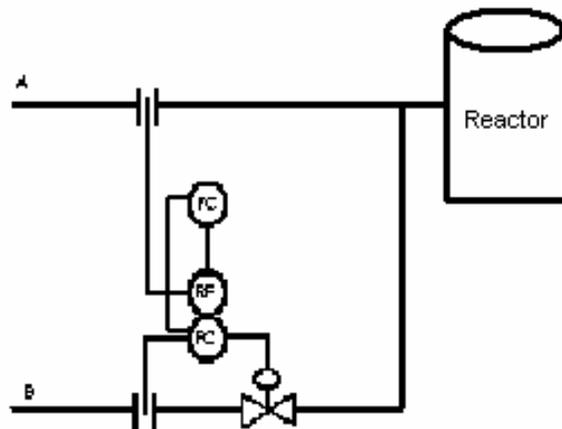


Figura 4.4. Control relación-cascada
Para el proceso de sulfuro-oxidación.

Esto es debido a que la dinámica del oxígeno suele ser más rápida que el consumo de sulfuro y debido a que las perturbaciones más prominentes se encuentran en el lazo del oxígeno, se plantea el esquema de la figura 4.4 para favorecer la producción de azufre sobre la de tiosulfato y sulfato.

Para sintonizar el lazo secundario, primero se implementa el control proporcional y se puede incluir el control integral en caso de que sea necesaria una compensación (por offset), debido a que el punto de referencia del controlador interno se debe reestablecer continuamente por la salida del controlador maestro, para el lazo primario o externo se debe incluir primero el modo proporcional y emplear el modo integral en caso de necesitarse una compensación (por offset) en el lazo externo, el control derivativo en ambos lazos solo es justificable si se presenta una gran cantidad de retraso. La sintonización de un controlador en cascada siempre es de el lazo más interno al lazo más externo.

En este capítulo se mostró el desarrollo de un observador para estimar biomasa en el proceso de sulfato-reducción y una propuesta de control para favorecer la producción de oxígeno en el proceso de sulfuro-oxidación, en el siguiente capítulo se mostrarán los resultados experimentales y de simulación tanto de la observación, como de la identificación paramétrica de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS PRÁCTICOS Y DE SIMULACIÓN

En este capítulo se describen los resultados experimentales para la sulfato-reducción y las simulaciones para la sulfuro-oxidación. Con base en estos resultados se emplean los algoritmos de identificación de parámetros descritos en el capítulo 3 de esta tesis.

Se mostrará la cinética de producción de sulfuros y de consumo de sulfato en un reactor en lote considerando al sulfato como reactivo limitante y extrayendo el sulfuro del reactor con la finalidad de identificar los parámetros asociados al sulfato. Para la reacción sulfato-reductora se utilizó como inóculo un lodo proveniente de un reactor anaerobio. Este se aclimató con el fin de favorecer el desarrollo de las bacterias sulfato-reductoras.

Para la parte de sulfuro-oxidación se emplearán resultados de simulación debido a que no se cuenta con información experimental. Sin embargo se describirá el procedimiento experimental necesario para llevar a cabo la identificación de parámetros en este proceso.

5.1 SULFATO-REDUCCIÓN

En la parte de sulfato-reducción la primera etapa de validación del modelo se realizó por medio de la comparación de resultados de simulación contra experimentos que reproducen las cinéticas del proceso de sulfato-reducción, dichos experimentos se realizaron en el laboratorio de Bioprocesos ambientales del Instituto de Ingeniería UNAM con el grupo de trabajo involucrado en el proyecto de observación y control de sistemas con parámetros distribuidos y/o no linealidades multivaluadas mediante disipatividad(PAPIIT IN-112207).

La experimentación se llevó a cabo en un reactor discontinuo secuencial piloto de laboratorio con un volumen de trabajo de 2 l (Figura 5.1). La alimentación y purga del agua tratada se llevó a cabo a través de bombas peristálticas cuyo funcionamiento se controló por una computadora. El mezclado se realizó mediante un agitador controlado también a través de la computadora. La temperatura se controló mediante la recirculación del agua a través de la doble pared del reactor.

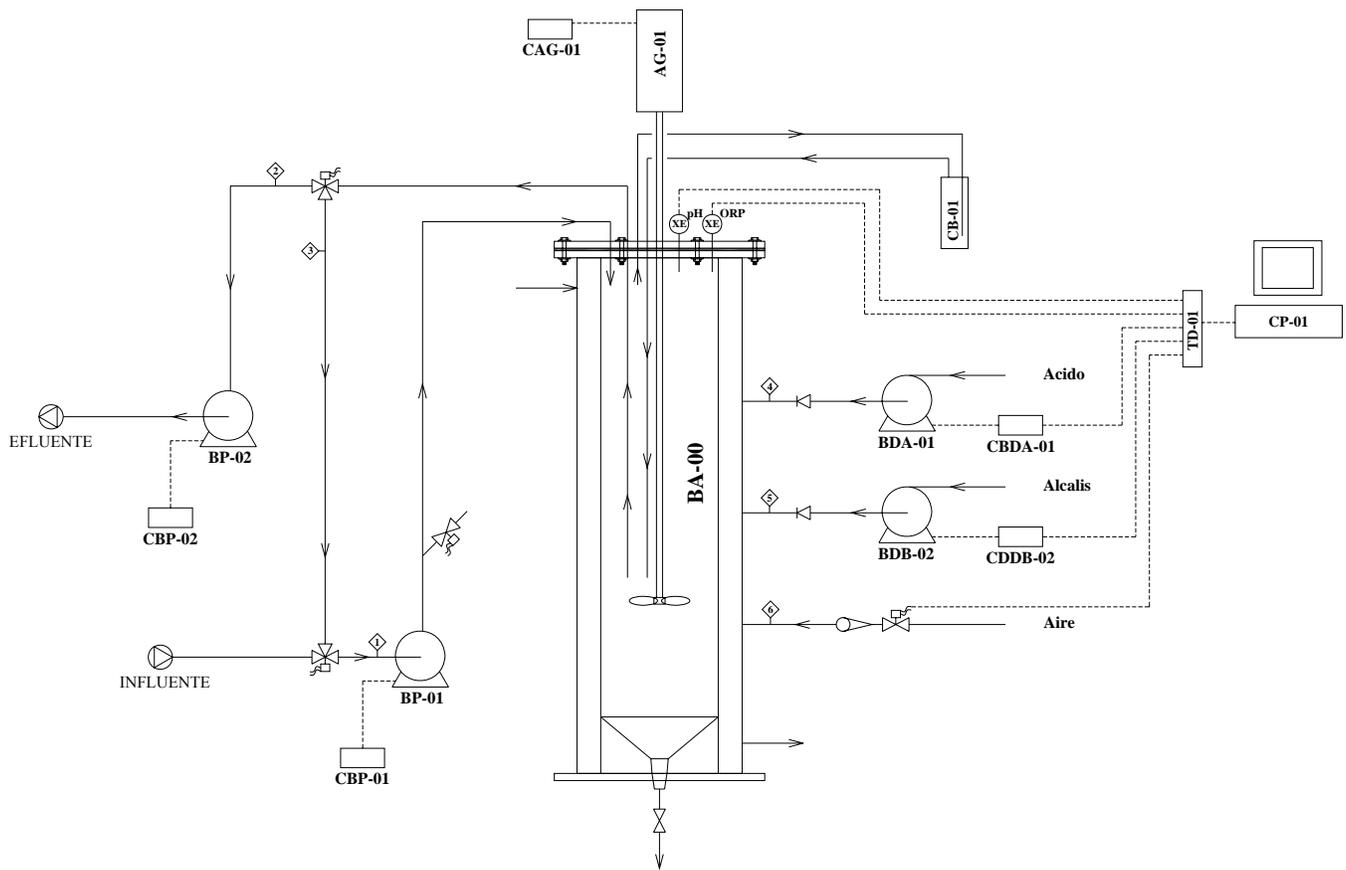


Figura 5.1. Reactor piloto SBR; **BA-00**, Biorreactor; **BP-01, 02**, Bomba peristáltica influente y efluente; **CBP-**, Controlador bomba peristáltica; **CB-01**, Contenedor solución alcalina; **AG-01**, Agitador 9-900 rpm; **CAG-01**, Controlador del agitador; **BDA-**, **BDB**, Bomba dosificadora solución ácida y alcalina; **CBD-**, Controlador bomba dosificadora.

Para reducir en una etapa anaerobia el sulfato a sulfuro, para la remoción de sulfatos del agua residual, se utilizarón lodos anaerobios capaces de reducir el sulfato a sulfuro aclimatados con medios utilizados en estudios previos (Celis, 2004), modificados en la cantidad de nitrógeno total y fósforo total (El Bayoumy *et. al.*, 1998), para que realicen la sulfato-reducción. Dichos lodos son granulares y provienen de un reactor UASB de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria cervecera.

La estrategia de aclimatación de la biomasa es mediante el suministro de cantidades iguales en concentración de sulfato al reactor durante varios ciclos de operación. Una vez que el sulfato suministrado sea consumido, se le adiciona nuevamente la misma concentración, hasta obtener tiempos de degradación muy similares, la variación del tiempo de degradación entre los ciclos será la variable a considerar para determinar que la biomasa está aclimatada al sulfato. Es decir, se considera aclimatada la biomasa cuando el tiempo de degradación de los ciclos ya no varíe significativamente.

Se compara la aclimatación manipulando la composición del influente, relación COD/SO₄²⁻ y la condición operacional, descarga alta de concentración de sulfuro (Omil *et. al.*, 1996). Lo anterior para obtener condiciones que favorezcan el desarrollo de biomasa sulfato-reductora más rápidamente, así como mejorar la actividad bacteriana (Moosa *et. al.*, 2002).

Se utilizaron tres reactores. En el primero (A), dado que la relación COD/SO₄²⁻ juega un papel importante, se utilizó la estequiométrica de 0.66, dado que existe suficiente materia orgánica (COD) disponible para reducir completamente el sulfato presente, además, se liberó continuamente el sulfuro de la fase gaseosa del reactor.

En el segundo (B) se utilizó la relación estequiométrica y una corta exposición de la biomasa a una alta concentración de sulfuro por la acumulación de sulfuro en el reactor por dos semanas, después de este periodo el sulfuro de la fase gaseosa del reactor se liberó continuamente.

En el tercer (C) se utilizó una relación ligeramente mayor a la estequiométrica (de 1), además, se liberó continuamente el sulfuro de la fase gaseosa del reactor. Se utilizó lactato como fuente de carbono orgánico (3.5 y 2 g/L), y sulfato de sodio como fuente de sulfato (5.3 y 2 g/L).

El lodo se lavó con una solución de medio mineral a continuación se disgregó haciéndolo pasar varias veces por una coladera de uso doméstico. El reactor se inoculó con 5 l del lodo con un contenido de 5786 mg/L de sólidos suspendidos volátiles.

La alimentación del reactor (A) se compuso de 3.5 g de COD como lactato y sulfato de sodio como fuente de sulfatos en una relación COD/SO₄²⁻ de 0.66 (5.3 g de SO₄²⁻) y un pH de 6.7 (Reis *et. al.*, 1992).

La alimentación del reactor (B) se compuso de igual forma que la del reactor (A) y la alimentación del reactor (C) se compuso de 2 g de COD con el lactato y sulfato de sodio como fuente de sulfatos en una relación COD/SO₄²⁻ de 1 (2 g de SO₄²⁻).

Dentro de los factores que la literatura reporta como factores que afectan la tasa específica de crecimiento máxima (μ_{max}) de las *Bacterias Sulfato-Reductoras* y que se probarán en la experimentación son; la concentración de sulfuro, la concentración de ácido acético y pH.

Los niveles a evaluar de cada factor fueron:

-Concentración de sulfuro: 0, 200, 400, 600 mg/L.

-Concentración de acetato: este factor se mide solamente en la realización de la experimentación para así considerarlo en el modelo, ya que este factor es incontrolable pero medible.

-El pH cuyos valores serán: 6.3, 6.9, 7.5, 8.1.

Los niveles antes descritos están en el rango que se reporta en la literatura para tener un modelo que pueda esbozar el tratamiento con una superficie de respuesta. Dado que en principio se tienen contemplados dos factores y cada uno con cuatro niveles, se trata de un diseño factorial 4^2 , lo cual implica hacer al menos 16 observaciones con su triplicado. Cada uno de los factores, sus niveles y su réplica se realizaron en viales diferentes (48 viales) para garantizar la aleatorización de las observaciones.

El control del factor pH se mantuvo por medio de la adición de una solución buffer. La concentración de sulfuro se mantuvo con la inyección de un gas de arrastre, nitrógeno. Para analizar los datos se realizó un análisis de covarianza (ANCOVA) con bloqueo, de esta forma se incluyó el efecto de la concentración de acetato y se filtró el efecto de la persona que hace la medición analítica en el modelo de la sulfato-reducción.

En las siguientes figuras (5.2, 5.3) se muestran los reactores piloto para la aclimatación de los lodos, los cuales se utilizaran para la desarrollar la experimentación.



Figura 5.2. Reactor para la aclimatación sulfato-reductor y sulfuro-oxidante.



Figura 5.3. Reactor sulfato-reductor biomasa suspendida.

Una vez aclimatado el lodo es posible realizar los experimentos para la identificación de parámetros. Los resultados experimentales obtenidos al realizar el proceso de sulfato-reducción, sustrayendo la mayor cantidad de sulfuro y adicionando una alta cantidad de lactato, siendo el sulfato el reactivo limitante son los ilustrados en la siguiente figura:

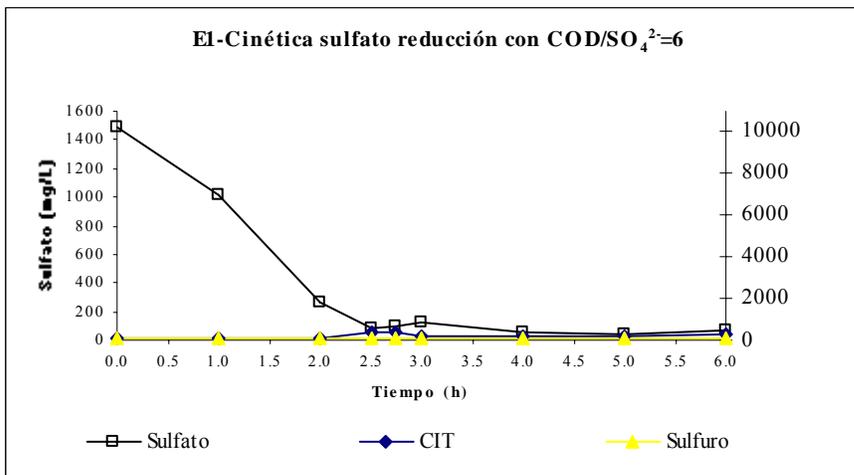


Figura 5.4 Cinética en donde el sulfato es el reactivo limitante.

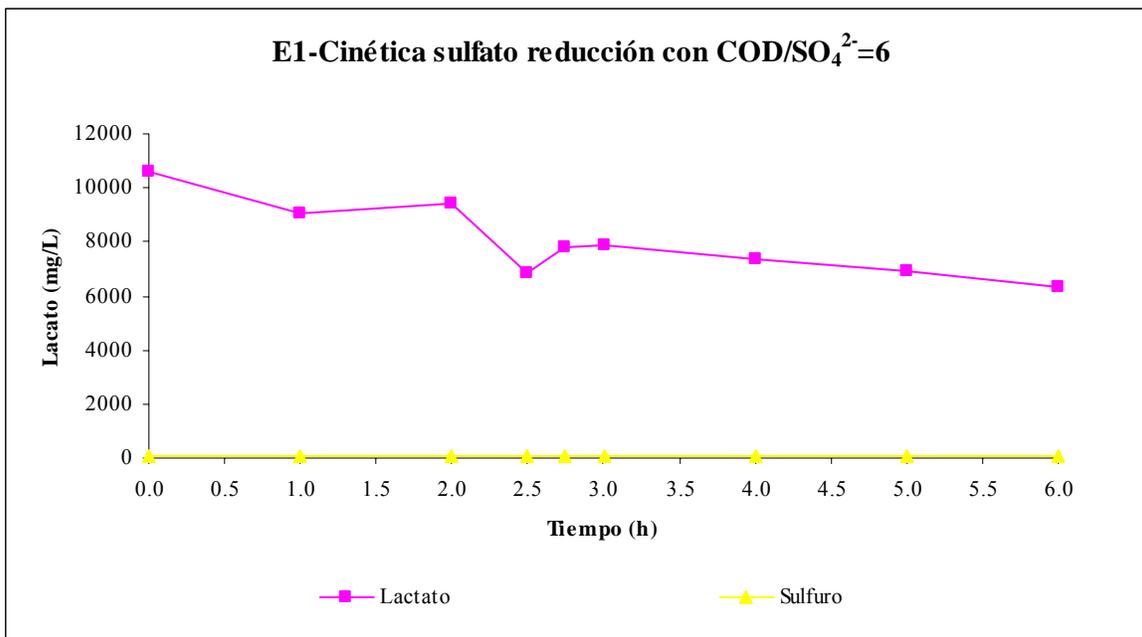


Figura 5.5 Cinética en la que se extrae el sulfuro y el lactato esta a concentraciones elevadas.

Además del seguimiento en línea del pH, se determinó la concentración de sulfatos, sulfito, sulfuro, materia orgánica y de ácidos grasos volátiles (AGV). Se determinaron los sólidos suspendidos y el carbono orgánico de acuerdo con los métodos estándar (APHA, 1992).

La COD se determinó mediante el método HACH (micro método de reflujó cerrado) utilizando 2 ml de muestra previamente centrifugada a 3500 rpm. La muestra se oxida en ácido sulfúrico con dicromato y sulfato de plata como catalizador a 160 °C por 2 horas en tubos de vidrio cerrados. La concentración se determina colorimétricamente a partir de la absorbancia obtenida a 620 nm con la correspondiente curva estándar incluida en el espectrofotómetro HACH.

El sulfuro se determinó a partir de método HACH. Una muestra diluida (1:200) se le adiciona cloruro de bario en un medio ácido. La turbidez de este precipitado se mide en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm y con una celda de 25 mL.

Los sólidos suspendidos volátiles, sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos fijos en el lodo se determinarán por el método gravimétrico descrito en los métodos estándar (APHA, 1992).

Los sólidos suspendidos totales se determinaron después de filtrar a través de un filtro de fibra de vidrio a peso constante una alícuota y dejándolo secar en la estufa a 105 °C por una hora. Los sólidos suspendidos fijos se determinan después de 15 min. a 550 °C. El contenido de SSV de la muestra se calcula por la diferencia de los sólidos totales y los sólidos fijos.

Una vez cuantificados el sulfuro, el sulfato, la biomasa es posible aplicar el algoritmo de identificación de parámetros descrito en el capítulo 3 del cual se obtiene los siguientes resultados:

Después de realizar las consideraciones de suministro de lactato y extracción de sulfuro la tasa de crecimiento se simplifica de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_{SO_4^{2-}}}{K_S + S_{SO_4^{2-}}}$$

Bajo este enfoque es posible obtener el valor de los parámetros de la forma que se describió en el capítulo 3.

Tabla 5.1 *Parámetros de la tasa de crecimiento en la sulfato-reducción.*

$\mu_{\max} \cdot x/y$	614 mg/L
K_{SO_4}	92 mg/L

Como puede observarse el parámetro de tasa de crecimiento está relacionado con el valor de la biomasa y el coeficiente de producción, por lo que basta conocer el valor de la biomasa para obtener el valor de cada uno de los parámetros.

$$Y = \frac{X(t) - 1700}{1489 - 1013}$$

$$\begin{aligned} X &= 1843 \\ Y &= .3 \\ \mu_{\max} &= .1 \end{aligned}$$

En la gráfica siguiente se puede observar el proceso simulado con los parámetros identificados y los resultados experimentales realizados en el laboratorio de bioprocesos ambientales:

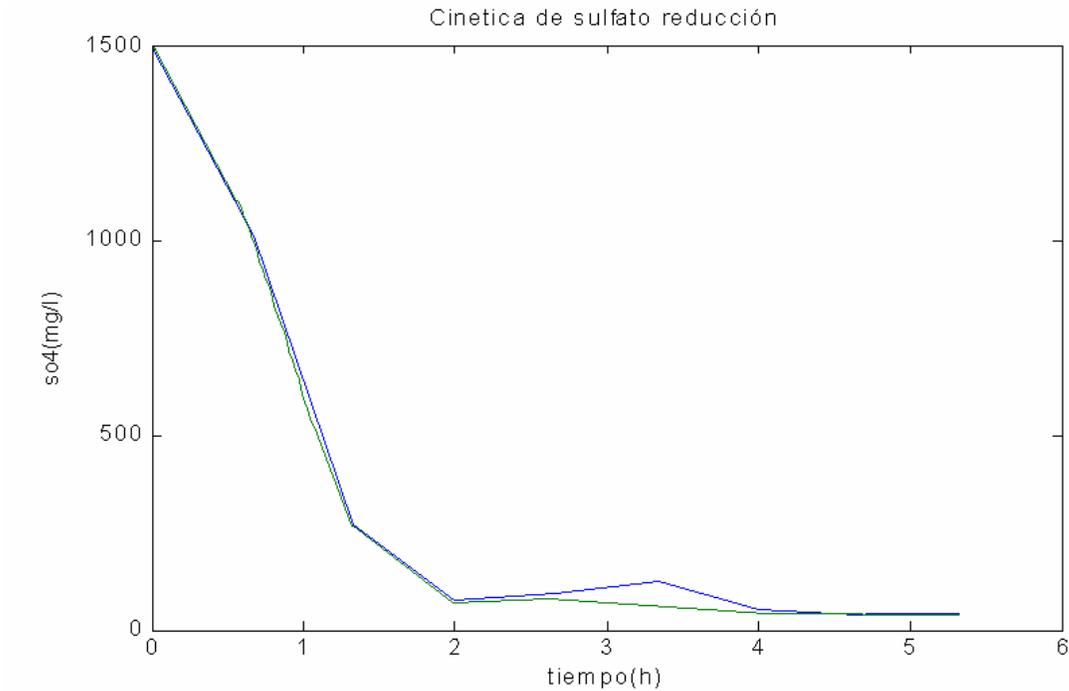


Figura 5.6 Comparación entre datos experimentales de simulación en la sulfato-reducción.

Para un mejor análisis del proceso es posible estimar el valor de la biomasa por medio de un observador asintótico descrito en el capítulo 4 para periodos de tiempo mayores de la siguiente forma:

Se define la transformación de estado:

$$\Xi = G X + S_{so_4}$$

Por lo que la biomasa puede definirse como:

$$X = \frac{\Xi - S_{so_4}}{G}$$

Integrando se tiene:

$$\dot{\Xi} = G \dot{X} + \dot{S}_{so_4}$$

$$\dot{\hat{\Xi}} = \mu \hat{X} G - \frac{\mu X}{Y_1} = \mu \hat{X} \left(G - \frac{1}{Y_1}\right)$$

$$\dot{\hat{\Xi}} = \mu \hat{X} \left(G - \frac{1}{Y_1}\right)$$

$$\hat{X} = \frac{\hat{\Xi} - S_{so_4}}{G}$$

Prueba:

El error se define como:

$$e = X - \hat{X} = \frac{\Xi - \hat{\Xi}}{G}$$

Se postula una función definida positiva y se obtiene su derivada.

$$V(X) = \frac{e^2}{2}$$

$$\dot{V}(X) = e \dot{e}$$

$$\dot{e} = \frac{\dot{\Xi} - \dot{\hat{\Xi}}}{G} = \frac{\mu}{G} \left(G - \frac{1}{Y_1}\right) e = -\frac{\mu}{G} \left(\frac{1}{Y_1} - G\right) e$$

$$\dot{V}(X) = e\dot{e} = -\frac{\hat{\mu} - \bar{\mu}}{G} \left[\frac{\mu}{G} \left(\frac{1}{Y_1} - G \right) e \right] = - \left[\frac{\mu}{G} \left(\frac{1}{Y_1} - G \right) \right] e^2$$

Cuando $0 < G < \frac{1}{Y_1}$.

El sistema es asintóticamente estable debido a que con esta consideración la derivada es negativa definida.

En la gráfica se puede notar que a pesar de colocarlo en una condición inicial bastante alejada el observador tiende a seguir el valor del parámetro real.

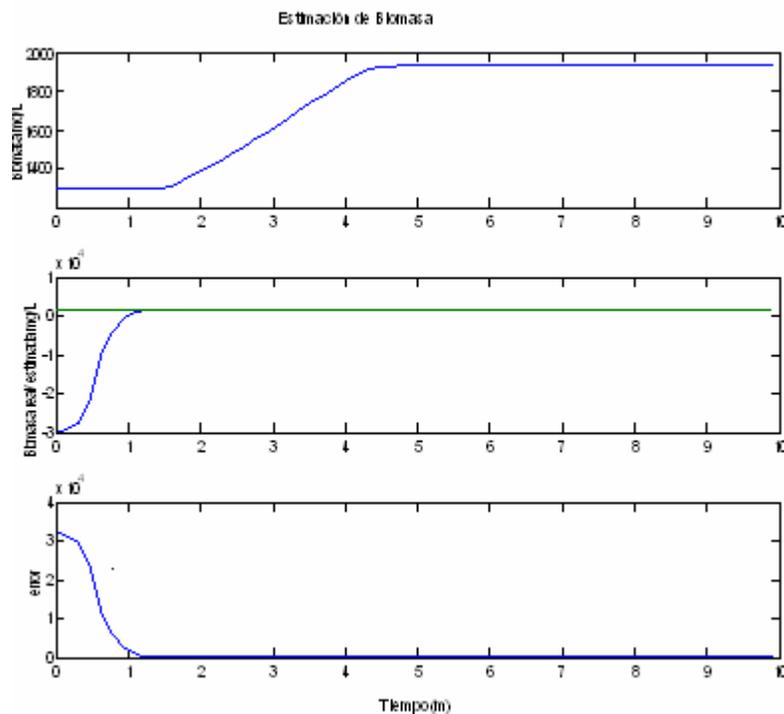


Figura 5.7 Estimación de la Biomasa.

5.2 SULFURO-OXIDACIÓN

En este proceso el objetivo primordial es oxidar el sulfuro para producir azufre elemental con lodos aerobios capaces de oxidar los compuestos del azufre (se utilizará como inoculo un lodo aerobio granular de un reactor UASB de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales para oxidar el sulfuro de sodio aclimatado).

Los lodos se aclimataron con medios minerales utilizados en estudios previos (Celis, 2004; El Bayoumy *et. al.*, 1998), la estrategia de aclimatar la biomasa y favorecer el desarrollo de biomasa sulfuro-oxidante es inoculando el reactor con 6000 mg/L de sólidos suspendidos volátiles de un reactor UASB metanogénico. El lodo se lava con una solución de medio mineral y se alimenta con 0.1 g hasta 0.5 g de sulfuro (0.75 a 3.75 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), ya que se ha observado inhibición de las bacterias sulfuro-oxidante a una concentración de 600 mg/L (Buisman *et. al.*, 1990).

Se comenzó la aclimatación y producción de biomasa sulfuro-oxidativa a una concentración menor de sulfuro, a pH de 8.0 (Celis, 2004), con una agitación de 500 rpm y flujo de aire de 60 ml/min, con este flujo de aire se asegura que la oxidación de sulfuro se lleve hasta sulfato y así las bacterias obtengan mayor energía para síntesis celular.

El medio se alimenta en dos partes, en un recipiente se mezclan las sales excepto el sulfuro de sodio y el bicarbonato de sodio (estos dos se mezclan por separado), de esta manera se evita la precipitación del hierro.

Para la sulfuro-oxidación se tienen considerados como factores que afectan la tasa específica de crecimiento máxima (μ_{max}) de las bacterias sulfuro-oxidantes la concentración de sulfuro y la concentración de oxígeno. Los niveles a evaluar de cada factor de acuerdo a lo reportado en la literatura son:

Concentración de sulfuro: 0, 200, 400, 600 mg/L.

Concentración de oxígeno: 0.025, 0.05, 0.1, 1.025 mg/L.

El diseño de experimentos y el análisis de los resultados de la experimentación tratan de un diseño factorial 4^2 , lo que implica hacer 16 observaciones con su triplicado. Además, hay que considerar una restricción en la aleatorización, bloqueo en la replica, para el análisis de los datos que se realizara por medio de un análisis de varianza (ANOVA).

El azufre elemental será determinado por medio de un método colorimétrico y el sulfuro disuelto por yodometría.

Un método alternativo para la cuantificación de sulfato, tiosulfato y sulfito es un cromatógrafo de líquidos de alta presión (Waters) equipado con un detector de arreglo de diodos (Waters PDA 996) y una columna de 250 mm x 4.5 mm IonoSpher-A de intercambio iónico empacada con sílica. La fase móvil es ftalato de potasio 0.04 M, pH 4 a un flujo de 0.8 mL/min. La detección se lleva a cabo a 308 nm de longitud de onda. La temperatura de la columna y del detector es de 30 °C y la presión de 1500 psi (Celis, 2004).

El azufre elemental se determina por el método colorimétrico descrito por Celis (2004), que consiste en la reacción de cianuro de sodio con azufre elemental para formar tiocianato de sodio. En una solución de acetona, el azufre elemental reacciona rápida y cuantitativamente con cianuro dando tiocianato. El tiocianato se determina por la adición de acetona con cloruro férrico a 590 nm.

El método es sensible para concentraciones de 2 ppm de azufre elemental. Los peróxidos, sulfuros, bisulfuros y mercaptanos no interfieren cuando están presentes en grandes cantidades. Un método alternativo para la cuantificación de azufre es por medio de un cromatógrafo de líquidos de alta presión equipado con un detector de arreglo de diodos (Waters PDA 996) y una columna de 250 mm x 4.6 mm Econospher de intercambio iónico.

La fase móvil es metanol: agua a una relación 95:5, a un flujo de 1 mL/min. La detección se lleva a cabo a 254 nm de longitud de onda. La temperatura de la columna y del detector es de 30 °C y la presión de 1500 psi (McGuire *et. al.*, 2000).

Una vez aclimatados los lodos sulfuro-oxidantes se procede a realizar las cinéticas para poder llevar a cabo la identificación de parámetros, en el proceso de sulfuro-oxidación se presentan dos casos, uno en el que no hay presencia de tiosulfatos y el otro en la que si está presente debido a que en biorreactores altamente cargados no todo el sulfuro se convierte a azufre debido a la limitación en la actividad biológica, bajo estas circunstancias, la auto-oxidación química del azufre empieza a ser de importancia relativa y se genera tiosulfato.

Estudios realizados por Kuenen (1975), la formación biológica de tiosulfato puede no ocurrir en un sistema sulfuro oxidante, Van Ende (1993) encontró que existía la formación de tiosulfato bajo ciertas condiciones de oxígeno limitante. Se consideran los dos casos de estudio a manera de simulación por falta de datos experimentales.

Simulación de sulfuro-oxidación cuando el tiosulfato no esta presente:

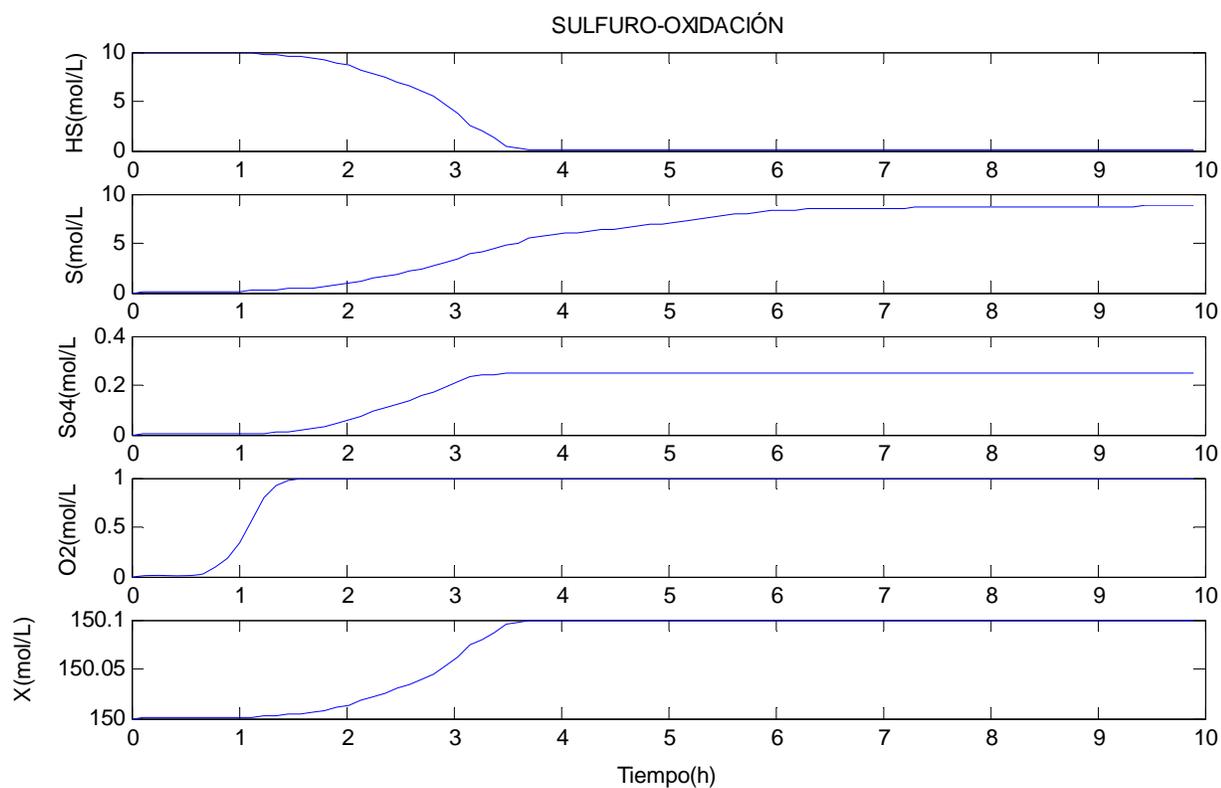


Figura 5.8 Simulación del proceso de sulfuro-oxidación.

De la simulación se obtienen los datos de la siguiente tabla:

Tabla 5.2 Datos de simulación de proceso de sulfuro-oxidación.

Tiempo	HS	S	SO4	O	X
1	9.07	.1529	0.029	.3415	150.03
2	8.6	.9829	0.05954	.6415	150.06
3	3.731	3.443	0.2137	.7815	150.09
4	0.03776	5.979	0.229	.8915	150.99
5	0.00369	7.173	0.2497	.938	150.1
6	0.00097	8.339	0.25	1	150.1

Estos datos se emplean en el algoritmo de identificación descrito en el capítulo 3 y arrojan los siguientes resultados:

Considerando condiciones iniciales de sulfuro (HS)=10 moles/L azufre(s)=0 moles/L; sulfato (so₄) moles/L=0; oxígeno(O)=0 moles/L; biomasa(x)=150moles/L. Destacando la ausencia de tiosulfato y considerando que las tasas de crecimiento para el azufre y el sulfato son distintas a sus tasas de crecimiento máximas ($\mu_S \neq \mu_{maxS}$, $\mu_{SO_4} \neq \mu_{maxSO_4}$).

Los resultados después de aplicar el algoritmo de identificación para el caso de sulfuro-oxidación son los ilustrados en la tabla siguiente:

Tabla 5.3 Parámetros de tasas de crecimiento y coeficientes de producción para la sulfuro-oxidación.

Y_{HS}	Y_{SO_4}	Y_S	K_{HSin}	$K_{H_2S_2}$	K_{O_1}	$K_{O_{in}}$	μ_{maxSO_4}
0.03226*	1.0471*	0.024*	0.48*	.98*	0.0099*	.57*	$7.1h^{-1}$
<i>HS</i>	<i>O₂</i>						
<i>10mol/L</i>	<i>1mol/L</i>						

* $K = mol/L$, $Y = mol X/mol S$

Cuando el Tiosulfato esta presente se tiene:

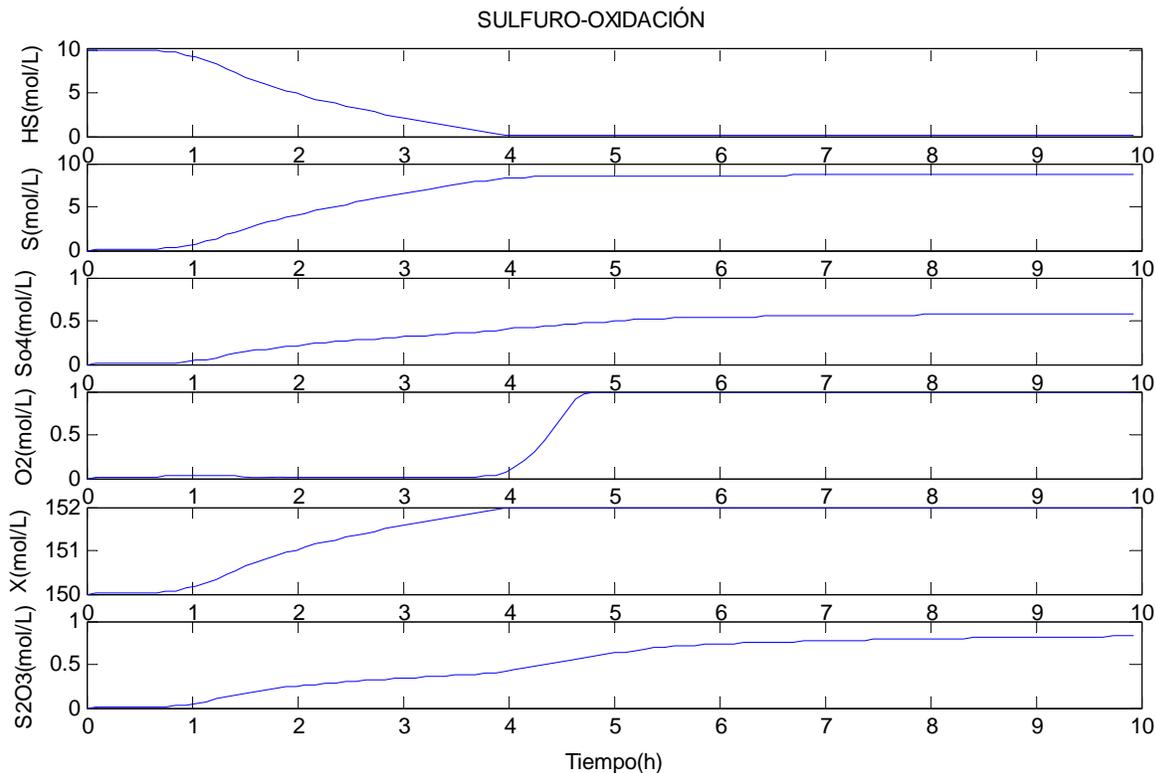


Figura 5.9 Simulación del proceso de sulfuro-oxidación en la presencia de tiosulfato.

Los datos arrojados se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 5.4 datos de simulación de proceso de sulfuro-oxidación en presencia de tiosulfato.

TIEMPO/h	HS	S	SO ₄	O ₂	X	S ₂ O ₃
1	9.07	0.7829	0.04154	0.0283	150.3	0.05611
2	4.613	4.299	0.2258	0.0572	151.1	0.2641
3	2.089	6.57	0.3173	0.11	151.6	0.3425
4	0.04946	8.382	0.4129	0.1313	152	0.4433
5	0.0007437	8.561	0.4958	0.9215	152.3	0.6282
6	0.0001377	8.615	0.5435	1	152.6	0.7372

Considerando condiciones iniciales de sulfuro (HS)=10 moles/L, azufre(s)=0 moles/L; sulfato (so₄)=0 moles/L ; oxígeno (O₂)=0 moles/L ; X=150 moles/L . Con la presencia de tiosulfato y considerando el caso en que las tasas de reacción son diferentes de sus tasas de crecimiento máxima $\mu_S \neq \mu_{maxS}$, $\mu_{SO_4} \neq \mu_{maxSO_4}$ se generan los siguientes resultados:

Los resultados después de aplicar el algoritmo de identificación descrito en el capítulo 3 son los ilustrados en la siguiente tabla:

Tabla 5.5 Parámetros de tasas de crecimiento y coeficientes de producción para la sulfuro-oxidación en presencia de tiosulfato.

Y_{HS}	Y_{SO_4}	Y_S	K_{HS_2}	K_{HSIN}	K_{O_2}	K_{OIN}	μ_{maxSO_4}	$\mu_{maxS_2O_3}$	$K_{H_2S_3}$	K_{O_3}
.3226	.34	1.8691	0.279	.478	0.1978	.1975	$7.2 h^{-1}$	$7.12 h^{-1}$.199*	.198*
$Y_{S_2O_3}$	HS	O ₂								
.7639	10mol/L	1mol/L								

*K = mol/L, Y =mol X/mol S

Este procedimiento se llevara acabo de manera análoga con cuando se tengan los resultados experimentales realizados en el laboratorio de bioprocesos ambientales del Instituto de Ingeniería UNAM con la finalidad de validar el modelo de sulfuro-oxidación el cual esta por el momento validado con ayuda de resultados y consideraciones teóricas.

5.4 CONCLUSIONES

Los modelos matemáticos son indispensables para comprender y analizar el comportamiento de un sistema por medio de la simulación empleando las ecuaciones matemáticas que describen el modelo y determinar de esta manera los límites y los puntos críticos de operación en el proceso para evitar riesgos innecesarios de operación.

Al modelar se debe de tener en mente los objetivos por los cuales se requiere realizar el modelo debido a que se debe establecer un compromiso entre la complejidad matemática del modelo, la capacidad para describir los fenómenos más representativos en un proceso y la flexibilidad de dicho modelo para emplearlo con propósitos de control, debido a que en ocasiones un modelo muy complejo puede describir con precisión un sistema, sin embargo para propósitos de implementación de leyes de control puede ser muy complicado su tratamiento.

Uno de los aspectos importantes en el modelado es la identificación de parámetros, debido a que estos definen un comportamiento particular en el sistema, la obtención de dichos parámetros en ocasiones es difícil y se recurre a técnicas analíticas y de optimización para encontrar dichos parámetros.

En los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación fue necesario realizar experimentos que ayudaran a identificar los parámetros del sistema aprovechando la estructura matemática de las tasas de crecimiento, para las tasas de crecimiento del tipo Monod es posible evitar la contribución de uno de los sustratos en el proceso al incrementar el suministro de dicho sustrato de tal forma que su constante de afinidad tenga un efecto despreciable con respecto al sustrato, provocando una contribución unitaria del sustrato en el sistema.

En el caso de la tasa de crecimiento tipo Haldane el incremento o disminución considerable en el sistema con respecto a sus constantes de afinidad provocará que el efecto del sustrato en el sistema tienda a tener un efecto despreciable y no contribuya en la dinámica del proceso bajo estudio.

En el proceso de sulfuro-oxidación uno de los aspectos importantes es la regulación de la relación oxígeno/ sulfuro suministrado en el sistema, debido a que la cantidad de oxígeno suministrado influye en el producto que se obtiene, que puede ser sulfato, tiosulfato o azufre. Para favorecer la producción de azufre es posible regular la cantidad de oxígeno suministrado por medio de un esquema de control compuesto del tipo relación dentro de un esquema en cascada el cual favorece la producción de azufre sobre la de tiosulfato o sulfato en el proceso.

5.5 TRABAJO FUTURO

Continuar con la validación de los modelos y la identificación de parámetros de los procesos de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación de manera experimental.

Optimización del proceso de sulfato-reducción para generar la mayor cantidad de sulfuro a partir de lactato y sulfato, sin presentar una inhibición producto del sulfuro que deteriore de manera considerable el crecimiento o la integridad física de los microorganismos presentes en dicho proceso.

Optimizar la producción de azufre elemental producto de la oxidación del sulfuro obtenido en el proceso de sulfato-reducción, controlando la relación sulfuro-oxígeno suministrada para generar la mayor cantidad de azufre elemental sin que se presenten sulfatos o tiosulfatos producto de un mayor suministro de oxígeno en el proceso.

Para la optimización del proceso de sulfato-reducción y sulfuro-oxidación se recomienda el establecimiento del criterio de optimización (índice de minimización, límites de la variable de control y restricciones físicas), la búsqueda de las condiciones necesarias del control óptimo (principio de Pontryagin) y condiciones suficientes para el control óptimo (tiempo terminal libre):

Se planeará la robustificación del control óptimo ante perturbaciones en el proceso y la implementación experimental.

APÉNDICE A.

ALGORITMO DE IDENTIFICACIÓN MÍNIMOS CUADRADOS NO LINEAL

La teoría de mínimos cuadrados no lineal conduce a formulaciones de problemas de estimación que requieren de una solución determinística y de optimización de parámetros, esto establece la consideración de resolver el problema mediante algoritmos computacionales concernientes con la determinación numérica de los estimados basados en una medición específica.

Para determinar los valores de los parámetros que minimizan el índice de desempeño ($\ell(\Theta)$), se asume que ℓ es continuamente diferenciable y se parte de la condición estacionaria de $\frac{\partial \ell}{\partial \theta} = 0$.

Dadas M mediciones z , el problema de estimar Θ para minimizar el índice de desempeño $\ell(\Theta)$, puede formularse como un procedimiento iterativo donde la ecuación en la que n parámetros x son relacionados a datos medidos z se expresa de la siguiente forma:

$$Z=h(x)+v \tag{A.1}$$

Dónde:

H representa la no linealidad de una función de x continuamente diferenciable, v el error cuya influencia ha sido eliminada. El estimador de mínimos cuadrados de x dado z se define como el valor x^{\wedge} que minimiza a la siguiente función:

$$\ell_{LS} = \frac{1}{2}[z - h(x)]^T [z - h(x)] \tag{A.2}$$

En donde la matriz de pesos se ha escogido como una matriz identidad por conveniencia. Asumiendo un valor x^* de referencia, y expandiendo ℓ_{LS} en series de Taylor se tiene:

$$\ell_{LS}(x) = \ell_{LS}(x^*) + \left[\frac{\partial \ell_{LS}}{\partial x}(x^*) \right] (x - x^*) + \frac{1}{2} (x - x^*)^T \left[\frac{\partial^2 \ell_{LS}}{\partial x^2}(x^*) \right] (x - x^*) + o(\|x - x^*\|^2) \quad (\text{A.3})$$

Una condición necesaria para que x^* minimice ℓ_{LS} es que:

$$\frac{\partial \ell_{LS}}{\partial x}(x^*) = 0$$

Una condición adicional es que la matriz $\left[\frac{\partial^2 \ell_{LS}}{\partial x^2} \right]$ evaluada en x^* debe ser positiva

semidefinida, las condiciones suficientes para que x^* minimice a ℓ_{LS} es que $\frac{\partial \ell_{LS}}{\partial x} = 0$ y

$\left[\frac{\partial^2 \ell_{LS}}{\partial x^2} \right]$ sea positiva definida, por lo que para estimar \hat{x} por mínimos cuadrados se adopta la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \ell_{LS}}{\partial x} = -2[z - h(\hat{x})]^T \frac{\partial h}{\partial x}(\hat{x}) = 0$$

La cual puede ser escrita como:

$$\left[\frac{\partial \ell_{LS}}{\partial x} \right]^T [z - h(\hat{x})] = 0 \quad (\text{A.4})$$

Por lo que el residuo debe ser ortogonal a las columnas de $\left[\frac{\partial h}{\partial x} \right]$, debido a que h es un término no lineal, se tiene un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales para las cuales Solo existe una solución del tipo numérica para encontrar el estimado por mínimos cuadrados.

Para la implementación de tal procedimiento, un estimado inicial de Θ debe de proponerse (Θ_i) y buscar un procedimiento para mejorar la solución aproximada.

Por ejemplo:

$$\text{Sea : } H_i \triangleq \frac{\partial h(\theta_i)}{\partial \theta} \quad (\text{A.5})$$

Se pueden emplear diversos procedimientos tales como:

-Procedimiento de Newton:

$$\theta_{i+1} = \theta_i + k_i \left\{ H_i^T H_i - \sum_{j=i}^M [z_j - h_j(\theta_i)] \frac{\partial^2 h_j}{\partial \theta^2}(\theta_i) \right\}^{-1} H_i^T [z - h(\theta_i)], i = 1, 2, \dots \quad (\text{A.6})$$

-Procedimiento Gauss:

$$\theta_{i+1} = \theta_i + k_i \{ H_i^T H_i \}^{-1} H_i^T [z - h(\theta_i)], i = 1, 2, \dots \quad (\text{A.7})$$

-Procedimiento de paso descendente:

$$\begin{aligned} \theta_{i+1} &= \theta_i - k_i \left[\frac{\partial \ell_{LS}(\theta_i)}{\partial \theta} \right]^T, i = 1, 2, \dots \\ &= \theta_i + k_i H_i^T [z - h(\theta_i)], i = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Los tres procedimientos anteriores (Gauss, Newton y Paso descendente) se pueden escribir de la siguiente forma:

$$\Theta_{i+1} = \Theta_i - k_i P_i \quad (\text{A.9})$$

Dónde:

P_i define una dirección de búsqueda y k_i representa un parámetro del tamaño de paso, cada dirección tiene la forma:

$$P_i = D_i g_i \quad (\text{A.10})$$

Dónde:

$$g_i^T \triangleq \frac{\partial \ell_{LS}(\theta_i)}{\partial \theta}$$

La matriz D_i se da como la inversa de una matriz involucrada en la primera y segunda derivada de h , el método de Gauss requiere la inversión de una matriz involucrando.

$$g_i^T \triangleq \frac{\partial h(\theta_i)}{\partial \theta}$$

La matriz D_i se da como la matriz identidad en el método de paso descendente (ecuación A8). La ecuación A9 puede tomarse como la definición de la relación de una clase general de métodos de búsqueda iterativa que pueden usarse para un arbitrario y determinístico índice de desempeño ℓ . En adición a mínimos cuadrados tales problemas de optimización se prefieren de otras formulaciones del problema de estimación.

Suponemos que ℓ representa un índice de desempeño que debe minimizarse a través de la selección de un estimado $\hat{\theta}$ basado en las mediciones de z , la determinación de $\hat{\theta}$ puede lograrse usando un método de búsqueda iterativa como la ecuación (A9), la definición completa de un procedimiento de búsqueda basado en (A9) involucra cuatro consideraciones básicas:

-
- 1) la especificación de un punto inicial de búsqueda, Θ_1 .
 - 2) La especificación de una dirección de búsqueda, P_i .
 - 3) La especificación del parámetro de paso descendente, K_i .
 - 4) La especificación del criterio de término de búsqueda.

PUNTO INICIAL DE BÚSQUEDA

Para empezar a buscar un punto de arranque, Θ_1 debe ser especificado, obviamente es deseable escoger un Θ_1 tan cerca como sea posible del punto de minimización $\hat{\theta}$, no existen reglas generales para lograr este propósito, la selección de Θ_1 generalmente esta guiada por un entendimiento del problema en si mismo, en la ausencia de alguna información significativa o de métodos cuantitativos para tomar la decisión del punto de partida uno puede seleccionar arbitrariamente un punto de partida.

Es importante provocar que la ejecución del algoritmo deba estar fuertemente influenciado por la selección de Θ_1 , como consecuencia un método razonable de la evaluación de la ejecución para un algoritmo, puede involucrar la solución de un problema dado para un gran número de condiciones iniciales, los promedios de muestreo para parámetros relevantes puede determinarse para establecer el promedio de ejecución del algoritmo.

BUSQUEDA DE DIRECCIÓN

En la búsqueda de dirección P_i deben definirse, algunos de los procedimientos adecuados para el problema de mínimos cuadrados no lineal, dos de los métodos propuestos para definir la dirección de búsqueda P_i para un índice de desempeño arbitrario son los siguientes:

- 1) Procedimiento de búsqueda directa para encontrar el mínimo a través de la evaluación de la ejecución del índice ℓ a puntos sucesivos de arranque.
- 2) Procedimiento de búsqueda de gradiente que no solamente usa la funcional de costo sino el gradiente $\frac{\partial \ell}{\partial \theta}$ y en algunas ocasiones el Hessiano $\frac{\partial^2 \ell}{\partial^2 \theta}$.

Los métodos de búsqueda del gradiente generalmente requieren de la determinación de algunos cuantos puntos de arranque para converger a alguna vecindad preescrita del mínimo, por otra parte los métodos de búsqueda directa requieren substancialmente algunas iteraciones para cada punto de arranque, la complejidad y los requerimientos de un problema específico, acoplado con una experiencia individual indican el tipo de algoritmo que va a ser usado.

Una dirección de búsqueda P_i se dice que es estable si resulta en una reducción de la funcional de costo y de los puntos en la vecindad del punto de arranque Θ_1 y a lo largo de la dirección de búsqueda, claramente es razonable requerir que un procedimiento de búsqueda que genere direcciones estables con el objetivo de forzar la convergencia monotónica a la solución minimizante Θ .

PARÁMETRO DE TAMAÑO DE PASO

En algunos casos la definición de un valor para el parámetro de tamaño de paso k_i es una parte importante del procedimiento de búsqueda, en algunos procedimientos la selección de k_i se logra de una forma arbitraria, sin embargo en otros se requiere que el parámetro de tamaño de paso k_i se escoja tal que el nuevo punto de arranque Θ_{i+1} minimice la función de costo ℓ en una dirección preescrita de búsqueda P_i .

CRITERIO DE PARO DE BÚSQUEDA

Una búsqueda debe terminarse acorde a algún criterio preescrito, desde que el valor mínimo de la función de costo no se conoce de antemano, un numero de diferentes criterios de paro pueden definirse , en algunas instancias el paro ocurre como el resultado de la satisfacción de uno o mas de los siguientes criterios:

1) Cambio en la función de costo:

La búsqueda puede terminarse cuando el cambio en el valor de la función de costo para sucesivos pasos llega a ser menor que la tolerancia preescrita.

$$0 \leq \ell(\theta_i) - \ell(\theta_{i+1}) < \varepsilon_c, \varepsilon_c > 0$$

Si la función de costo varía muy lentamente en la vecindad de el mínimo, este criterio puede resultar en término, no obstante el punto de arranque Θ_{i+1} es una distancia substancial de el punto de minimización $\hat{\theta}$.

2) La magnitud del gradiente:

Una condición necesaria para identificar un mínimo es que el gradiente se desvanezca a $\hat{\theta}$, es razonable requerir que la magnitud de el gradiente del parámetro a optimizar, sea:

$$\left\| \frac{\partial \ell}{\partial \theta(\theta_{i+1})} \right\| < \varepsilon_g, \varepsilon_g > 0 \quad (\text{A.11})$$

Menos que una tolerancia preescrita.

Este criterio no es apropiado para métodos de búsqueda directa desde que el gradiente no es calculado, si la superficie de costo es plana en la vecindad del mínimo $\hat{\theta}$, el punto de paro puede ser una función muy sensitiva del parámetro de comienzo ε_g .

3) CAMBIO DEL PUNTO DE ARRANQUE

La longitud del paso puede proveer una indicación de la distancia del mínimo, si el procedimiento de búsqueda genera una secuencia convergente de Cauchy, entonces la distancia entre los puntos sucesivos de arranque debe desvanecerse tanto como se aproxime al punto mínimo $\hat{\theta}$, por lo que es razonable para la búsqueda cuando la magnitud del paso comienza a ser menor que la tolerancia:

$$\|\theta_{i+1} - \theta_i\| < \varepsilon_s, \varepsilon_s > 0 \quad (\text{A.12})$$

Nótese que la distancia:

$$\|\theta_{i+1} - \theta_i\| = k_i \|P_i\| = k_i, \text{ cuando } \|P_i\| = 1 \quad (\text{A.13})$$

Cuando la dirección de búsqueda es normalizada, la magnitud del parámetro del tamaño de paso puede usarse para establecer el término de la búsqueda.

Estas pruebas pueden implementarse de diferentes formas para establecer un criterio de paro específico, la posibilidad de un término prematuro de una búsqueda se puede reducir por la satisfacción de alguna de las tres pruebas analizadas, para algún número preescrito de iteraciones sucesivas o por la combinación de alguna de las tres condiciones expuestas.

Teóricamente los procedimientos más efectivos parecen ser aquellos cuya convergencia es una medida relativa de su comportamiento y cuando el índice de desempeño es una función cuadrática de los parámetros desconocidos, sin embargo ningún procedimiento actual ha podido alcanzar el mejor desempeño en el problema de optimización de parámetros, los siguientes procedimientos han sido efectivos en algunos casos:

Aun punto de arranque Θ_i , el gradiente $\left[\frac{\partial \ell(\theta_i)}{\partial \theta} \right]^T$ representa la dirección alcanzada del gran incremento en la función de costo en una pequeña vecindad de Θ_i ($\left[\frac{\partial \ell(\theta_i)}{\partial \theta} \right]^T$ es la dirección de paso ascendente), el gradiente negativo define la dirección del paso descendente. Se define la dirección del gradiente como un vector unitario g como:

$$g = \frac{\left[\frac{\partial \ell}{\partial \theta} \right]^T}{\left\{ \left[\frac{\partial \ell}{\partial \theta} \right] \left[\frac{\partial \ell}{\partial \theta} \right]^T \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.14})$$

El gradiente $\left[\frac{\partial \ell(\theta_i)}{\partial \theta} \right]^T$ es normalizado por la división entre su magnitud, cuando el gradiente es evaluado a un punto de búsqueda Θ_i se denota por g_i , la dirección del gradiente g_i puede ser interpretada como un plano tangente a la funcional de costo en el punto Θ_i , el plano tangente se compone de todos los puntos Θ tal que se satisface la condición de ortogonalidad siguiente:

$$g_i^T (\theta - \theta_i) = 0 \quad (\text{A.15})$$

Dado un punto de arranque Θ_i y una dirección de búsqueda P_i , el parámetro del tamaño de paso k_i que minimiza ℓ en la dirección de búsqueda debe producir ortogonalidad del gradiente g_{i+1} y la dirección de búsqueda P_i :

$$g_{i+1}^T P_i = 0 \quad (\text{A.16})$$

Muchos de los procedimientos de búsqueda utilizan el gradiente como la dirección básica de búsqueda, las diferencias en los métodos se relacionan principalmente en la manera en el que se escoge el parámetro de tamaño de paso k_i , el algoritmo básico se define de la siguiente manera:

Método del paso descendente

Se supone que un punto inicial de arranque Θ_i está preestablecido y sea $i=1$, por lo que se determina $\ell(\theta_i)$, g_i y se examina la convergencia, si las condiciones de convergencia se satisfacen se para la búsqueda, si no, se selecciona el tamaño de paso k_i para escoger un nuevo punto de arranque Θ_{i+1} .

$$\Theta_{i+1} = \Theta_i - k_i g_i \quad (\text{A.17})$$

Se minimiza la función de costo, el óptimo tamaño de paso debe satisfacer la condición de g siguiente:

$$g_{i+1}^T g_i = 0 \quad (\text{A.18})$$

Se incrementa la iteración en uno $i=i+1$ y se repite el proceso.

Este método genera direcciones que convergen asintóticamente a dos direcciones, lo que implica que la búsqueda se restringe a un subespacio de dos dimensiones sin embargo la tasa de convergencia es lenta y debido a que las transformaciones lineales cambian la dirección del gradiente, provocan un cambio en la convergencia en el método de paso descendente afectando su desempeño.

PROCEDIMIENTO DE NEWTON

En este método se considera una función arbitraria de costo ℓ cuya segunda derivada existe y se expande en series de Taylor:

$$\ell(\theta) = \ell(\theta_i) + \left[\frac{\partial \ell}{\partial \theta}(\theta_i) \right] (\theta - \theta_i) + \frac{1}{2} (\theta - \theta_i)^T \left[\frac{\partial^2 \ell}{\partial \theta^2}(\theta_i) \right] (\theta - \theta_i) + o(\|\theta - \theta_i\|^2) \quad (\text{A.19})$$

-Se toma a Θ_i como punto de arranque y a $i=1$.

-Se determina el costo $\ell(\Theta_i)$, el gradiente g_i y la matriz Hessiana $N_i P_i = -g_i$ para determinar el vector de dirección P_i .

-Se determina un nuevo punto de arranque Θ_{i+1} acorde a:

$$\Theta_{i+1} = \Theta_i - k_i P_i \quad (\text{A.20})$$

Para una funcional de costo cuadrática el parámetro de tamaño de paso es unitario ($k_i=1$), para funciones no cuadráticas generalmente es deseable determinar un valor óptimo de k_i o al menos escoger k_i para que $\ell(\theta_{i+1}) \leq \ell(\theta_i)$.

-Se incrementa i en uno y se inicializa el proceso ($i = i+1$).

Cuando la matriz Hessiana esta disponible, el criterio de convergencia puede modificarse para incluir a N_i como positiva definida para evitar que el gradiente sea cero, el punto de arranque no minimiza necesariamente la funcional de costo y se necesita continuar con la búsqueda.

El método de Newton requiere el cálculo de la matriz Hessiana y su inversa, si no es definida positiva el método podría comenzar a ser inestable debido a que P_i no causaría una reducción de costo, por lo que se hacen necesarias una serie de modificaciones al método:

-Es deseable calcular de nuevo la matriz Hessiana en intervalos frecuentes dentro del algoritmo, la inversa de la matriz Hessiana debe remplazarse por un procedimiento aproximado tal como el de pasos sucesivos de un procedimiento de gradiente conjugado.

-Cuando N_i no es definida positiva puede remplazarse por $(N_i + \alpha_i I)$ donde α_i se selecciona para asegurar que la matriz resultante es definida positiva, el procedimiento resultante debería de ser estable y tanto como nos acercamos al mínimo α_i debe tender a cero, si tendiera a infinito el procedimiento se reduce al método del paso descendente.

EL METODO POLAK-POYAK-RIBIERE-SORENSEN

Uno de los más simples y efectivos métodos para generar direcciones conjugadas para resolver un problema no restringido de optimización es el siguiente:

Se supone conocido un punto de arranque Θ_i y se inicializa $i=1$, g_i representa al gradiente no normalizado $\left[\frac{\partial \ell(\theta_i)}{\partial \theta} \right]^T$ por lo que:

-Se determina el gradiente g_i y se examina su convergencia.

-Se determina la dirección de búsqueda P_i acorde a:

$$P_i = g_i - \beta_{i-1} P_{i-1} \tag{A.21}$$

Dónde:

$$\beta_i = \frac{\gamma_i^T g_{i+1}}{\gamma_i^T P_{i-1}}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{A.22})$$

Dónde:

$$\gamma_i \triangleq g_{i+1} - g_i \quad \text{Y} \quad \beta_i = 0, i = 0, n, 2n, \dots$$

Si colocamos:

$\beta_i = 0$ para $i=0, n, 2n$, un paso descendente se toma después de n pasos, esto se ha encontrado útil para obtener un desempeño satisfactorio pero no siempre es necesario.

El procedimiento continúa de la siguiente manera:

-Se calcula el siguiente punto de arranque:

$$\Theta_{i+1} = \Theta_i - k_i P_i$$

Dónde k_i es el paso óptimo.

-Se incrementa i en uno ($i=i+1$) y se inicia de nuevo el proceso.

Es usual normalizar P_i para que la dirección de búsqueda tenga una magnitud unitaria, k_i Provee una indicación directa del tamaño de paso.

Flecher y Reves modificaron el parámetro β_i de la siguiente manera:

$$\beta_i = -\frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{g}_i}, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{A.23})$$

Los procedimientos de paso descendente, Newton y Gradiente conjugado requieren del conocimiento del gradiente, en algunos problemas de optimización de parámetros es difícil obtener el gradiente, los procedimientos de búsqueda directa logran la búsqueda solo con la evaluación del índice de desempeño como punto de arranque, ninguna evaluación del gradiente es requerida uno de estos métodos es el propuesto por ZANGWILL.

MÉTODO DE BÚSQUEDA DIRECTA DE ZANGWILL

Se supone que Θ_0 denota el punto de partida para empezar las iteraciones y se suponen n vectores P_i linealmente independientes disponibles, suponemos que esos vectores se han normalizado para tener una magnitud unitaria ($P_i^T P_i = 1$, para todo i).

Se calcula n_1 acorde a:

$$n_1 = \Theta_0 - K_0 P_n \quad (\text{A.24})$$

Dónde:

K_0 se selecciona para minimizar a ℓ en la dirección de búsqueda, se inicializa $J=1$ y se computa n_2 como:

$$n_2 = n_1 - \alpha e_j$$

Donde α se escoge para minimizar ℓ en la dirección de búsqueda y e_j representa la J^{th} coordenada de dirección, se reemplaza j por $(j+1)$ si $1 \leq j < n$ o por 1 si $j=n$.

Si:

$$|\alpha| > \varepsilon$$

$$\theta_1 = n_2$$

Si

$$|\alpha| \leq \varepsilon, \text{ se repite el calculo de } n_2 \text{ (} n_2 = n_1 - \alpha e_j \text{)}$$

Y se busca una nueva dirección.

El método se usa debido a que J se ha argumentado, si el cálculo de n_2 se repite n veces el mínimo ha sido localizado y la iteración debe de terminar.

Sucesivamente se determina Θ_{i+1} ($i=1,2,\dots, n$) acorde a:

$$\Theta_{i+1} = \Theta_i - K_i P_i \tag{A.25}$$

Cuando k_i se escoge para minimizar ℓ en la dirección de búsqueda, después de calcular Θ_{i+1} , Se define una nueva dirección ξ_i .

Dónde:

$$\xi_i = \frac{(\theta_{n+1} - n_1)}{\left[(\theta_{n+1} - n_1)^T (\theta_{n+1} - n_1) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Se mantiene la búsqueda de direcciones para el siguiente ciclo P_2, P_3, \dots, ξ_i , tratando a Θ_{n+1} como Θ_0 y comenzar el algoritmo desde el principio.

Algunos procedimientos requieren que la función de costo sea minimizada en la búsqueda de la dirección, queremos determinar el parámetro de tamaño del paso k_i para que:

$$\ell(\theta_i - k_i P_i) = \min_{k_i} (\theta_i - k_i P_i) \tag{A.26}$$

Para valores preescritos de Θ_i y P_i , este requerimiento impone un cálculo no trivial y difícil en el algoritmo, por lo que es deseable lograr este cálculo de la manera más eficiente posible.

Existen dos procedimientos básicos de búsqueda unidimensional:

LOCALIZACIÓN DEL MÍNIMO CON UN INTERVALO DE FRONTERA:

Es generalmente necesario establecer un punto de arranque $\Theta = \Theta_i - k_i P_i$ tal que si

$\Theta_{i+1} = \Theta_i - k_{i+1} P_i$ es el mínimo deseado entonces se puede deducir que $0 \leq k_i \leq k$, o, $0 \geq k_i \geq k$.

BÚSQUEDA EN UN INTERVALO RESTRINGIDO:

Después de haber establecido que k_i está contenido en un intervalo, ejecutamos una búsqueda para estimar el valor óptimo de k_i con alguna precisión preescrita.

En estos procedimientos se asume que la funcional de costo es unimodal, si se presenta el caso que es multimodal es necesario por lo general establecer un número de búsquedas separadas y comparar el resultado en alguna manera específica para obtener un estimado del mínimo.

La asunción de unimodalidad es importante debido a su suficiencia para asegurar que $\ell(k)$ tiene solo un valor mínimo, esto implica un procedimiento unidimensional de búsqueda por la comparación del costo a dos puntos sucesivos que permiten un mejor refinamiento del intervalo en el cual el costo mínimo es falso, suponemos que el costo $\ell(\theta_i) \Delta \ell(0)$ es conocido y sea $k_1 > 0$ el valor inicial del parámetro tamaño de paso, considerando las tres alternativas en donde mantenemos k denotando el parámetro óptimo del tamaño de paso se tiene:

- a) $\ell(0) > \ell(k_1)$ esto implica que $k^* > 0$.
- b) $\ell(0) = \ell(k_1)$ esto implica que $0 \leq k^* \leq k_1$.
- c) $\ell(0) < \ell(k_1)$ esto implica que $k^* < k_1$.

Si a) o c) ocurren, el mínimo no ha sido acotado por lo que se requiere un segundo punto de arranque, sea $k_2=k_1+h_1$, $h_1>0$, con la premisa de que a) ha ocurrido por lo que se considera:

d) $\ell(k_1) > \ell(k_2)$ esto implica que $k^* > k_1$.

e) $\ell(k_1) = \ell(k_2)$ esto implica que $k_1 \leq k^* \leq k_2$.

f) $\ell(k_1) < \ell(k_2)$ esto implica que $0 \leq k^* \leq k_2$.

En e) y f), un intervalo cerrado conteniendo k^* se ha determinado, el caso d) requiere más experimentación para formar $k_{i+1}=k_i+h_i$, $h_i>0$ hasta $\ell(k_{i+1}) > \ell(k_i)$, después el óptimo k^* ha sido acotado, procedimientos para obtener un estimado más preciso de k^* puede utilizarse, suponiendo el caso c) cambiando el signo de k_1 y considerando las siguientes tres alternativas:

g) $\ell(0) > \ell(-k_1)$ esto implica que $k^* < 0$.

h) $\ell(0) > \ell(-k_1)$ esto implica que $-k_1 \leq k^* \leq 0$.

i) $\ell(0) < \ell(-k_1)$ esto implica que $-k_1 \leq k^* \leq k_1$.

Un intervalo cerrado se ha determinado en los casos h),i). Si g) sucede, un procedimiento para buscar acotar el mínimo es necesario.

Un procedimiento unidimensional de búsqueda puede ser caracterizado como directo o del tipo gradiente.

PROCEDIMIENTO ACELERADO ACOTADO:

El procedimiento consta de los siguientes pasos:

-Se define un paso inicial h_1 y se mantiene $k_1=h_1$.

-Se calcula $\ell(k_1)$.

a) Si $\ell(k_1) < \ell(k_0)$, sea $i=1$ y continuar el proceso.

b) si $\ell(k_1) > \ell(k_0)$, sea $h_i = -h_1$, sea $k_1 = h_1$ y se calcula nuevamente $\ell(k_1)$.

-si $\ell(k_1) < \ell(k_0)$, sea $i=1$ y se hace $h_i = 2h_{i-1}$, pero si $\ell(k_1) > \ell(k_0)$, entonces $-k_1 \leq k^* \leq k_1$ y el acotado puede darse por terminado, $k_0 \Delta 0$ nota que el intervalo de acotamiento es:

$$k_i - k_{i-2} = 3(2^{i-2}) h_i.$$

Después de que el mínimo se ha aproximado, es generalmente necesario reducir el intervalo para obtener un estimado más preciso de k^* . un procedimiento que puede ser usado para mejorar este estimado es el procedimiento de Fibonacci y Golden.

PROCEDIMIENTO DE BÚSQUEDA FIBONACCI Y GOLDEN

Este procedimiento es útil para un número fijo de evaluaciones de función N , cuyos puntos deben ser usados para las funciones de evaluación que puedan causar que la tasa inicial al intervalo final sea lo más grande posible.

El mínimo k^* se define como un intervalo inicial, después de N pasos puede conocerse en un intervalo pequeño, para provocar esto el intervalo final debe ser lo más pequeño como sea posible a el intervalo inicial, uno debe usar esos puntos para funciones de evaluación de acuerdo a la búsqueda de Fibonacci.

Para grandes valores de N el intervalo se reduce a cada paso por un factor aproximadamente igual a $[(5)^{1/2} - 1]/2$, si uno define un procedimiento de búsqueda en el cual N no es prescrito pero el intervalo que contiene el mínimo, es reducido por el factor $[(5)^{1/2} - 1]/2$.

Sea $\tau = [(5)^{1/2} - 1]/2$ y suponemos que k^* es conocido para estar contenido en el intervalo $(a^{(1)}, b^{(1)})$.

Partiendo del procedimiento se determinan los puntos interiores $k^{(1)}_1$ y $k^{(2)}_2$ acorde a:

$$K_1^{(1)} = b^{(1)} - \tau (b^{(1)} - a^{(1)}).$$

$$K_2^{(1)} = a^{(1)} - \tau (b^{(1)} - a^{(1)}).$$

calculando $\ell(K_1^{(1)})$ y $\ell(K_2^{(1)})$ sea $i=1$.

El procedimiento es el siguiente:

1)

A) Si $\ell(K_2^{(i)}) > \ell(K_1^{(i)})$, sea:

$$b^{(i+1)} = K_2^{(i)}, a^{(i+1)} = a^{(i)}, K_2^{(i+1)} = K_1^{(i)}$$

$$K_1^{(i+1)} = b^{(i+1)} - \tau [b^{(i+1)} - a^{(i+1)}].$$

2)

Si $\ell(K_1^{(i)}) > \ell(K_2^{(i)})$, sea:

$$a^{(i+1)} = K_1^{(i)}, b^{(i+1)} = b^{(i)}, K_1^{(i+1)} = K_2^{(i)},$$

b) calcula

$$k_2^{(i+1)} = a^{(i+1)} + \tau (b^{(i+1)} - a^{(i+1)}) \text{ y salta al paso 3.}$$

3)

si $b^{(i+1)} - a^{(i+1)} < \tau_c$, termina el procedimiento y sea k^* el punto que provee el costo mínimo, de otra manera sea $i=i+1$ se regresa al paso 1.

MÍNIMOS CUADRADOS NO LINEALES CON MATLAB

En el programa Simulink de Matlab dentro de la caja de herramientas de optimización se encuentra un comando que se dedica a resolver los problemas de mínimos cuadrados no lineales el cual toma en cuenta los procesos descritos a través del apéndice A, dicho comando es LSQNONLIN y su funcionamiento se describe a continuación:

Lsqnonlin resuelve problemas de mínimos cuadrados no lineales de la forma:

$$\min_x (F(x)) = f_1(x)^2 + f_2(x)^2 + f_3(x)^2 + \dots + f_m(x)^2.$$

La iteración de este comando comienza con una condición inicial establecida por el usuario y encuentra un mínimo de la suma de cuadrados de las funciones de las cuales se requiere encontrar un mínimo, en general se pide introducir una función de n entradas y regresa un vector de valores evaluados en la función que son los mínimos de la función.

Más que calcular el valor f(x), LSQNONLIN requiere una función definida por el usuario para calcular el vector de evaluación.

$$F(x) = \begin{bmatrix} f_1(x) \\ f_2(x) \\ \cdot \\ \cdot \\ f_n(x) \end{bmatrix}$$

Para que en términos vectoriales se genere el problema de optimización siguiente:

$$\min_x \frac{1}{2} \|F(X)\|_2^2 = \frac{1}{2} \sum_i f_i(x)^2$$

Dónde: X es un vector y $f(x)$ es una función que regresa un vector de valores evaluados.

El comando para mínimos cuadrados no lineales es el siguiente:

$X = \text{LSQNONLIN}(\text{fun}, x_0)$.

Empieza en el punto x_0 y encuentra un mínimo de la suma de cuadrados de funciones definidas en fun (una función que contiene las ecuaciones a minimizar), fun debe regresar un vector de valores evaluados como el mínimo de la función.

Pueden añadirse banderas para poder realizar lo siguiente:

1 Converger a una solución X .

2 Cambiar la tolerancia especificada.

3 Cambiar la magnitud de la dirección de búsqueda mas pequeña que a una tolerancia especificada.

0 Máximo número de evaluación de funciones o de iteraciones alcanzadas.

-1 Terminación del algoritmo por la función de salida.

-2 Cotas de inconsistencia.

-4 Línea de búsqueda que no puede decrementar el residuo a lo largo de la corriente dirección de búsqueda.

APÉNDICE B.- DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD SULFATO REDUCTORA

La actividad sulfato-reductora se determinará según el procedimiento reportado por Celis (2004). Esta prueba se lleva a cabo en botellas serológicas de 120 mL de volumen, conteniendo 50 mL de medio mineral e inóculo a una concentración de 2 g SSV/L, el sustrato es ácido propiónico a 2.5 g COD/L y se adiciona sulfato de sodio para tener una relación COD/SO₄²⁻ de 0.66.

La actividad metanogénica se inhibe utilizando ácido 2-bromoetanosulfónico (BESA) 50 mM. El pH del medio se ajusta a 7. Las botellas se sellan con tapones de hule y anillos de aluminio. La atmósfera de las botellas se intercambia utilizando N₂/CO₂ (70/30 v/v) por 3 minutos; para equilibrar la fase gaseosa de las botellas a la presión atmosférica el exceso de gas se purga en un recipiente que contenga agua (Figura B.1). Las botellas se incuban a 35 °C por 72 horas. Después de incubarlas 72 horas se repone el ácido propiónico a 1 g COD/L y 1.5 g SO₄²⁻, la atmósfera se cambia como se menciono anteriormente y las botellas se incuban a 35 °C.

El seguimiento de la actividad se hace mediante el consumo de AGV, la concentración de sulfato se determina al inicio y al final de la prueba. El sulfuro disuelto en el líquido se determina también al finalizar el ensayo por el método de yodométrico.

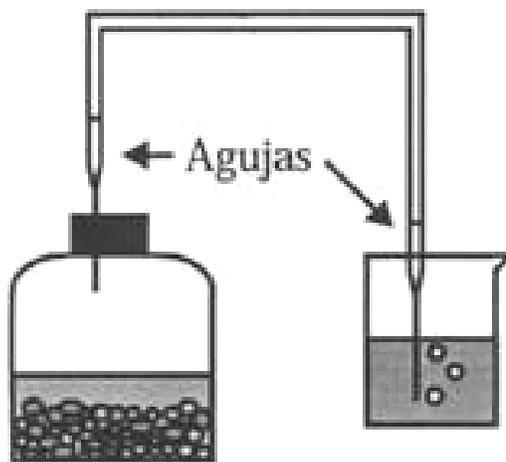


Figura B.1. Equilibrio de la fase gaseosa de las botellas con la presión atmosférica (Celis, 2004).

BIBLIOGRAFIA:

- [1] N. Knobel and E. Lewis. "A mathematical model of high sulfate wastewater anaerobic treatment system". *Water research*, 2002 *el sevier*. vol. 36(1),257-265.
- [2] T.Brüser, P. Lens, and H.Truper, (2000). "The biological sulfur cycle. In: *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution-Principles and Engineering*". *International Water Association*. Londres, pp. 47-85.
- [3] J. Cork, Jerger and A.Maka, (1986). "Biocatalytic production of sulfur from processwaste streams". *Biotechnol Bionerg*. Symp. 16:149-162
- [4]D. Dochain and P. Vanroileghem. "Dinamical modeling and estimation wastewater treatment processes". London *IWA* 2001.
- [5] G. Bastin and D. Dochain. "On-line estimation and adaptive control of bioreactors " Amsterdam *el sevier*,1990.
- [6] H. Sorenson. "Parameter Estimation", *Dekker* 1980, california.
- [7] J. Janssen, R. Hagen, G. Lettinga, J.N. Buisman, P. Ijspeert, A. Hof,1991, "Kinetic Parameters of a Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur with Oxygen",*Biotechnology and Bioengineering*, vol 38,813-820.
- [8] J. Janssen, R. Sieyster, J. Bontsema and G. Lettinga,1995, "Biological Sulphide Oxidation in a fed-Batch Reactor",*Biotechnology and Bioengineering*, vol 47,327-330.
- [9] J. Janssen, P.Lens and G. Lettinga,1996, "Performance of a Sulfide-Oxidizing Expanded-Bed Reactor Supplied with Dissolved Oxygen",*Biotechnology and Bioengineering*, vol 53,32-40.
- [10] J. Janssen, S. Meijer, J. Bontsema, G. Lettinga, 1998, "Application of the redox potencial for controlling a sulfide oxidizing biorreactor", **Biotechnology and Bioengineering**, 60(1), 147-155.
- [11] J. Janssen G. Lettinga y Keizer, 1997, "Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles",*Elsevier Science B.V*,151 (1999),398-397.

-
- [12] J. Janssen, L. Ruitenberg and C. Buisman, 2001, "Industrial applications of new sulphur biotechnology", *Water Science and Technology* **44**, 85-90.
- [13] A.B. Jensen, y C. Webb, (1995). "Treatment of H₂S-containing gases: a review of microbiological alternatives". *Enzyme Microbiol. Technol.* **17**, 2-10.
- [14] P.Lens, M. Bosch, L. Hulshoff and G. Lettinga (1998b), "The use of staged sludge bed reactors for the treatment of sulfate rich wastewaters", *Water Resource.***32**, 1178-1192.
- [15] P. Lens and J. Kuenen, 2001, "The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology", *Water Science and Technology* **44**(8), 57-66
- [16] P. Lens, A.Visser, A. Janssen, L. W. Hulshoff Pol and G. Lettinga 1998, "Biotechnological treatment of sulfate rich wastewater ", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **28**(1), 41-88.
- [17] P. Lens y J. Kuenen,2001, "The biological sulfur cycle, novel opportunities for environmental ". *Biotechnology. Water Sci. thechnol* **44**(8): 57-66
- [18] M.A.M. Reis, J.S. Almeida, P.C. Lemos and M.J. Carrondo,1992. "Effect of Hydrogen sulfide on Growth of Sulfate Reducing Bacteria". *Biotechnology and Bioengineering*, **vol 40**, 593-600.
- [19]M.Gromvec."Mathematical models in biological waster water treatment".*IWA publishing*
- [20]Melcald y Eddy (2003). " Wasterwater Engineering Treatment and Reuse". *Mc. Graw Hill*. Fourth edition. Pp 64, 720-722, 952954.
- [21] W.Barnett and F. Andrews. "Dynamics and control of waster water systems". *Lancaster, Pennsylvania: Technomic* 1998.
- [22] Oleszkiewicz and D. McCartney,1991, "Sulfide Inhibition of Anaerobic Degradation of Lactate and Acetate, *Water Resource.* **Vol 25**(2),203-209.

[23] P. Fox and V. Venkatasubbiah. "Coupled Anaerobic/Aerobic Treatment of High-Sulfate Wastewater with Sulfate Reduction and Biological Sulfide Oxidation. *Water Science. thechnologie* . vol 34:359-366.

[24] S. Moosa, M. Nemati and S.T.L. Harrison, 2002. "A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate", Effect of sulphate concentration. *Science. thechnologie* . vol 30:359-366.

[25]S. Kalyuzhnyi, P. Lens and G. Lettinga, 1998 "Mathematical modeling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria".Biodegradation V.9:187-199,1998 *Kluwer Academic Publishers*.

[26] E. Smet, P. Lens and V. Langenhove, 1998, "Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds", *Crit. Rev. Environment Sciencee Technologies*. **28**(1), 89-117.

[27] R.E Speece, (1983). "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater". *Enviorentment Science. Technologies*. **17**, 416A-427A.

[28] P. Lens, L. Hulshoff Pol, (2000). "The chemical sulfur cycle". In: *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution-Principles and Engineering. International Water Asosciation*. Londres, pp. 1-31.

[29] I. Suzuki, (1999). "Oxidation of inorganic sulfur compounds: Chemical and enzymatic reactions". *Microbiol*. **45**: 97-105.

[30] V. Ende, J. Meier and V. Germenden, (1997), "Syntrophic growth of sulphate-reducing bacteria and colorless sulfur bacteria during oxigen limitation". *FEMS Microbiol. Ecologie*. **23**, 65-80.