



UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS QUÍMICAS

REGIÓN XALAPA

**“Modelado matemático de la digestión anaerobia de residuos
agroindustriales”**

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

IQ. Claudio Bedolla Arroyo

Director

Dr. Eliseo Hernández Martínez

Co-Director

Dra. Ma. Teresa Leal Ascencio

Asesor externo

Dr. Hugo O. Méndez Acosta

Veracruz, Xalapa

31 de mayo de 2020

Resumen General

La digestión anaerobia (DA) es un proceso biológico que permite la valorización de residuos orgánicos transformándolos en productos de valor agregado, a través una serie de reacciones interconectadas con características específicas dependientes del sustrato e inoculo. Esto exige condiciones de operación particulares, que tradicionalmente se determinan de manera experimental, lo cual implica altos costos y largos tiempo de experimentación. El modelamiento matemático es una herramienta que contribuye en la adecuada implementación de la DA, ya que permite realizar el diseño y escalamiento de los reactores, así como la evaluación del comportamiento dinámico de las variables clave del proceso, y contribuyen con el monitoreo, control y optimización. Con ese objetivo, se han propuesto diversos modelos matemáticos, los cuales pueden clasificarse de acuerdo con el grado de detalle que ofrecen sobre las etapas de la DA. Por ejemplo, los modelos de una sola etapa se caracterizan por considerar un solo consorcio microbiano sin incluir etapas intermedias. Por otro lado, están los modelos de dos etapas, los cuales han mostrado un mayor número de aplicaciones. Sin embargo, su extensión a distintos sustratos se ve limitado por la diferencias en sus estructuras y planteamiento. Y finalmente, los modelos detallados que considera todas las etapas de la digestión, resultan complejos en su aplicación debido a la gran cantidad de parámetros que contienen. En ese sentido, en este trabajo se propone un modelo matemático simple y robusto, capaz de adaptarse a diferentes sustratos y condiciones de operación. El modelo propuesto considera tres etapas (hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis) y para su implementación solo requiere de las mediciones macroscópicas clásicas (i.e., DQO, AGV, biogás). Para mostrar la flexibilidad del modelo se evalúan tres sustratos diferentes en distintas configuración i) vinaza tequilera en operación por lotes y lotes secuencial, ii) hidrolizado ácido de bagazo de agave (HABA) en un reactor continuo y iii) producción de AGV a partir de lactosuero en una operación por lotes. Los resultados muestran altos coeficientes de determinación $R^2 > 0,90$ para cada caso de estudio, evidenciando que el modelo propuesto es fácilmente adaptable a diferentes sustratos y condiciones de operación con la necesidad de pocos parámetros a estimar. Además, resultó flexible a la incorporación de diferentes efectos como la inhibición por pH.

Índice general

Resumen General	II
1. Generalidades	8
1.1. Antecedentes	8
1.2. Planteamiento del problema	12
1.3. Justificación	13
1.4. Hipótesis	14
1.5. Objetivos	14
1.5.1. Objetivo general	14
1.5.2. Objetivos particulares	14
1.6. Trabajos derivados de la tesis	15
2. Marco Teórico	16
2.1. Desechos agroindustriales	16
2.2. Digestión anaerobia	18
2.2.1. Modos de operación del reactor	20
2.3. Modelado del proceso de DA	21
2.3.1. Modelos cinéticos	23
2.3.2. Modelos dinámicos	26
2.4. Ajuste de parámetros	29
2.4.1. Gradiente descendente	29
2.4.2. Gauss-Newton	30

2.4.3. Levenberg-Marquard	31
2.5. Análisis de sensibilidad paramétrica	31
3. Metodología	33
3.1. Modelo matemático	33
3.2. Ajuste de parámetros	36
3.3. Análisis de sensibilidad paramétrica	37
4. Resultados	39
4.1. Caso 1: Vinaza tequilera	39
4.1.1. Reactor por lotes	40
4.1.2. Reactor por lotes secuencial	43
4.2. Caso 2: Hidrolizado ácido de bagazo de agave	51
4.2.1. Producción de metano	51
4.3. Caso 3: Lactosuero	56
4.3.1. Producción de AGV	56
4.3.2. Producción de AGV incorporando mediciones de pH	59
5. Conclusiones	68
5.1. Perspectivas	69

Índice de figuras

2.1. Esquema del proceso de digestión anaerobia	19
4.1. Mediciones experimentales de un reactor por lotes para vinaza tequilera: a) DQO, b) AGV y c) volumen acumulado de metano	40
4.2. Dinámica del modelo reducido para la DA de vinaza tequilera: a) DQO, b) AGV c) Volumen acumulado de metano	42
4.3. Mediciones experimentales de un reactor por lotes secuencial: a) DQO, b) AGV y c) volumen acumulado de metano	44
4.4. Dinámica del modelo reducido para 5 secuencias distintas a) S_2 b)AGV y c) volumen de metano	46
4.5. Dinámica del proceso de DA para 16 secuencias utilizando los parámetros promedio a) S_2 b)AGV c) volumen de metano acumulado y d) Biomasa	48
4.6. Análisis de sensibilidad paramétrica para el modelo matemático de vinaza tequilera en con- diciones mesofílicas a) S_1 b) AGV y c) volumen de metano acumulado	49
4.7. Dinámica del proceso de DA para 16 secuencias consecutivas a) S_2 b) AGV y c) volumen de metano acumulado d) Biomasa	50
4.8. Mediciones experimentales de la DA de HABA	52
4.9. Mediciones experimentales de la concentración de entrada en la DA de HABA	53
4.10. Dinámica del modelo reducido para la DA de HABA	55
4.11. Dinámica de las variables no medidas en la DA de HABA	55
4.12. Mediciones experimentales de la producción de AGV	57

4.13. Dinámica del modelo reducido para la producción de AGV a) DQO b) S_1 c) AGV y d) SSV	59
4.14. Dinámica de pH y producción de biogas a) pH=5.5 y b) pH=7.5	61
4.15. Dinámica de las variables clave a diferentes condiciones de operación a) pH = 5.5, T = 35°C, b) pH= 5.5, T = 40°C, c) pH = 7.5, T = 35 °C y d) pH = 7.5, T = 40 °C	63
4.16. Dinámica de las variables clave a diferentes condiciones de operación a) pH = 5.5, T = 35°C, b) pH= 5.5, T = 40°C, c) pH = 7.5, T = 35 °C y d) pH = 7.5, T = 40 °C	65
4.17. Dinámica de AGV incluyendo las funciones de pH y temperature a diferentes condiciones de operación. a) pH = 5.5, T = 35°C, b) pH= 5.5, T = 40°C, c) pH = 7.5, T = 35 °C y d) pH = 7.5, T = 40 °C	66
4.18. Simulación numérica del modelo propuesto en el intervalo de $5 < pH < 8$ y $30^{\circ}C < T < 45^{\circ}C$, a) Producción de AGV y b) disminución de DQO (%) . .	67

Índice de tablas

4.1. Parámetros estimados para la DA de vinaza tequilera	43
4.2. Parámetros estimados para diferentes secuencias de un reactor por lotes secuencial	47
4.3. Concentración del sustrato para la evaluación de cada nivel de CVA	53
4.4. Parámetros estimados para la DA de HABA	56
4.5. Parámetros estimados para la producción de AGV	58
4.6. Parámetros estimados para la producción de AGV incluyendo las mediciones de pH	64

Capítulo 1

Generalidades

1.1. Antecedentes

El sector agroindustrial es uno de los más importantes en la actividad económica del país, ya que comprende la manufactura para la elaboración de productos derivados del sector agrícola, principalmente para alimentación que en los últimos años ha presentado un incremento significativo. En los últimos años, en promedio ha contribuido con el 8.5 % del PIB nacional, mostrando un incremento constante. Sin embargo, a pesar de la contribución que genera este sector para el desarrollo del país, su desarrollo también ha generado diversas problemáticas, principalmente por la generación de residuos, los cuales si no se disponen adecuadamente pueden causar problemas serios de contaminación. Aunado a esto, la falta de infraestructura y recursos han propiciado que los pequeños y medianos productores desechen sus efluentes en ríos, lagos y/o campos de cultivo (Gelegenis *et al.*, 2007; Parra, 2010; Parra-Orobio *et al.*, 2015).

Una de las alternativas para el aprovechamiento de estos residuos es mediante la digestión anaerobia (DA), la cual permite obtener productos de valor agregado como los ácidos grasos volátiles (AGV) o fuentes de energía renovable como el metano, mediante la degradación total o parcial de diferentes materias primas, incluso aquellas con alto contenido orgánico, como los residuos agroindustriales (Browne y Murphy, 2013; Arreola-Vargas *et al.*, 2016). No

obstante, la DA presenta importantes desafíos para su implantación debido principalmente a las diferentes etapas presentes durante el proceso (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis), las cuales se llevan a cabo por diferentes grupos de microorganismos cada uno con características específicas que pueden variar de acuerdo al sustrato a tratar (Khanal, 2011). Esto hace necesario mantener las variables importantes del proceso como temperatura, pH, carga orgánica (CO), mezclado y tiempo de retención hidráulica (TRH) dentro de los rangos adecuados para cada consorcio de microorganismos (Micolucci *et al.*, 2016; del Real Olvera y Lopez-Lopez, 2012). Por esta razón se han desarrollado extensos estudios para analizar el efecto de estas variables. Por ejemplo, sobre la temperatura de operación del proceso, se ha reportado que es posible operar a condiciones mesofílicas y termofílicas, haciéndose mayor énfasis a las condiciones mesofílicas por su menor exigencia energética y mayor estabilidad (Gavala *et al.*, 2003, Rivas *et al.*, 2010). Al respecto del pH, diversos reportes indican que un pH neutro favorece la producción de metano, mientras que un pH ligeramente ácido incrementa la generación de ácidos grasos (Davila-Vazquez *et al.*, 2008 y Latif *et al.*, 2017). Otra variable importante es el TRH, donde se ha indicado que tiempo de retención grandes pueden favorecer la producción de metano (Espinoza-Escalante *et al.*, 2009). Así mismo, a fin de mejorar el rendimiento del proceso, se han evaluado distintas configuraciones de reactores considerando sistemas en una o dos etapas (Blumensaat y Keller, 2005; Lavagnolo *et al.*, 2018).

De acuerdo con lo anterior, la implementación del proceso de DA a gran escala no es una tarea simple, ya que requiere de estudios particulares de las condiciones de operación y configuración del reactor, lo que conlleva a la necesidad de extensos trabajos de laboratorio que resultan costosos en tiempo e insumos. Una alternativa para reducir la carga experimental es mediante el uso de modelos matemáticos, los cuales mejoran la comprensión del sistema, permiten el diseño y escalamiento del proceso, así como la evaluación del comportamiento dinámico de las variables clave del proceso en un amplio rango de condiciones experimentales. Y por otro lado, resultan vitales para el desarrollo de esquemas de control y optimización (Appels *et al.*, 2008; Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Es así que, con el objetivo de contar con herramientas que permitan la descripción del proceso de DA para determinar la viabilidad

del uso de diferentes sustratos, o bien, para la generación de esquemas de monitoreo, control y/u optimización, se han desarrollado y propuesto diversos modelos matemáticos que, de acuerdo con el grado de detalle que ofrecen sobre las etapas de la DA pueden clasificar en tres tipos principales (Lauwers *et al.*, 2013; Ficara *et al.*, 2012).

Los modelos más simples son los de una sola etapa también conocidos como *black-box*, que se caracterizan por considerar un solo consorcio microbiano, es decir no considera etapas intermedias vinculando de manera inductiva el sustrato hidrolizado con los productos de la digestión sin incluir ningún conocimiento previo de las reacciones físicas y químicas que se producen (Speece, 1983; Hill & Barth, 1977). Por otro lado, están los modelos *grey-box*, son aquellos en los que los parámetros tienen una interpretación física y generalmente consideran dos etapas relevantes (acidogénesis y metanogénesis). Un ejemplo de estos modelos es el AM2 (Bernard *et al.*, 2001), el cual describe la dinámica de la etapa acidogénica y metanogénica en una operación continua, considerando un término de inhibición por sustrato para la etapa metanogénica, así como la cuantificación del flujo de gas generando y el equilibrio electroquímico (alcalinidad). Y finalmente, los modelos que consideran la descripción de todas las etapas intermedias de la DA o modelos *white box*, siendo el modelo ADM1 el mas representativo, ya que considera 19 reacciones bioquímicas y la interacción de 24 compuestos, así como los efectos de inhibición entre los compuestos (Batstone *et al.*, 2002).

Cabe resaltar que los modelos simplificados de una sola etapa no son capaces de describir el comportamiento dinámicos de los compuestos intermedios, lo cual limita su aplicación a diferentes condiciones de operación (Donoso-Bravo *et al.*, 2011) Así mismo, a pesar de que los modelos de dos etapas son más flexibles, su aplicación aún resulta muy específica y depende completamente de los parámetros del modelo, es decir, la predicción del modelo está sujeta a las mediciones disponibles del proceso. Por ejemplo, algunos modelos reportados en la literatura con este enfoque donde se utilizan diferentes sustratos (residuos sólidos orgánicos, vinaza tequilera, codigestion de lactosuero y desechos de ganado), presentan diferencias significativas en su desarrollo; desde el número de etapas utilizados para describir el proceso, pasando por las ecuaciones cinéticas para cada una de las etapas, hasta las mediciones necesarias para la validación del modelo, lo que dificulta su extensión a otros estudios (Haag *et al.*, 2003;

Robles-Rodríguez *et al.* 2013; Hublin y Zelic, 2013 y Moguel-Castañeda *et al.*, 2020). Mientras que otros, como el propuesto por Fekih-Salem *et al.*(2019), en busca de robustecer este tipo de modelos, incorporaron diferentes términos como la mortalidad (o descomposición), la inhibición por sustrato y las concentraciones de entrada de hidrógeno. Sin embargo, su modelo no mostró una validación con datos experimentales.

Por ultimo, los modelos que consideran un mayor número de etapas, también se vuelven los más complicados de aplicar, ya que requieren la estimación de un mayor número de parámetros para describir cada una de las reacciones bioquímicas (Brulé *et al.*, 2004), entonces para su aplicación se ha optado por simplificaciones al modelo, como lo propone Bernard *et al.* (2006), donde muestran una metodología para identificar el número máximo de etapas que deben tomarse en cuenta para reproducir un conjunto de datos disponible. La metodología muestra que las principales características del modelo se pueden obtener utilizando únicamente las etapas acidogénica y metanogénica. En ese sentido, se han reportado diferentes propuestas para simplificar el modelo ADM1, el cual, por la estructura ha servido como marco de referencia para la aplicación a diferentes sustratos y diferentes fines. Por ejemplo, se han reportado algunos estudios sobre simplificaciones al modelo ADM1 para la descripción de la producción de AGV e hidrógeno, validándolo con diferentes datos experimentales a partir de reducciones particulares (Arudchelvam *et al.*, 2010, Wang *et al.*, 2017 y Blanco *et al.*, 2019). Por su parte, Pastor-Poquet *et al.*, (2018) simplificaron el modelo ADM1 para describir la dinámica de sólidos, la relación de masa/volumen y la relación entre la eliminación de sólidos totales y la producción de biogás para residuos sólidos municipales en un reactor por lotes, mostrando una buena aproximación a los datos experimentales. Además, mostraron que es posible adaptar este modelo a diferentes aplicaciones de digestión anaerobia con alto contenido de sólidos que posean características similares, de lo contrario sería necesario una restructuración al modelo. Mientras que otros trabajos centraron su atención en simplificaciones al modelo ADM1 con el fin de utilizarlos en esquemas de monitoreo y control para la producción de hidrógeno (Hassam *et al.*, 2015 y Giovannini *et al.*, 2018). Los modelos propuesto resultaron muy similar al AM2. Otro enfoque del modelado se basa en el tipo de configuraciones, como los reactores por lotes secuencia (Keener y Xu 2019), o

bien incorporar efectos de diferentes variables, como la temperatura, sobre las cinéticas de reacción (Kovalovszki *et al.*, 2020).

En general, los modelos reportados con mayor número de aplicaciones son aquellos que se caracterizan por su fácil implementación debido a que requieren un menor número de parámetros a estimar. A pesar de que el modelo ADM1 puede ser simplificado para su aplicación, dicha simplificación requiere del conocimiento específico de cada una de las reacciones que se describen en el modelo, para así conservar aquellas de mayor importancia en el proceso. En ese sentido, en este trabajo se propone un modelo matemático simple y robusto capaz de adaptarse a diferentes condiciones de operación y distintos tipos de sustratos. El modelo propuesto considera tres etapas de la DA (hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis) y para su implementación solo requiere de las mediciones macroscópicas clásicas de la DA (i.e., DQO, AGV y biogas). Para mostrar la flexibilidad del modelo propuesto se evalúan tres casos de estudio a diferentes condiciones de operación, i) producción de metano a partir vinaza tequilera en operación secuencial por lotes, ii) producción de AGV a partir de lactosuero en una fermentación por lotes y iii) producción de metano con hidrolizado ácido de bagazo de agave (HABA) en un reactor continuo. Los resultados muestran que es posible describir el comportamiento dinámico de las variables clave de los tres casos de estudio mediante el modelo propuesto alcanzando coeficientes de determinación $R^2 > 0.90$.

1.2. Planteamiento del problema

El crecimiento y desarrollo del sector agroindustrial lleva consigo un incremento en la generación de residuos correspondientes a la manufactura de las materias primas, lo que ha motivado el desarrollo tecnológico para remediar esta problemática. Por ende, la DA surge como una alternativa viable para la degradación de residuos potencialmente contaminante y la generación de fuentes de energía o productos de valor agregado. A pesar de los estudios realizados para la determinación de las condiciones que maximicen la eficiencia de este proceso, no es posible definir condiciones estandarizadas para los diferentes sustratos debido a su

naturaleza compleja. Por esta razón, se han implementado alternativas que pueden mejorar el rendimiento y la eficiencia de la operación, como el modelado y simulación de procesos, los cuales son esenciales para el diseño de controladores, además son capaces de determinar condiciones de operación que aumenten el rendimiento del producto deseado. Los modelos basados en el ADM1 son los que se ajustan con mayor detalle a lo observado experimentalmente. Sin embargo, son los más complejos y extensos, lo que dificulta su implementación a casos específicos. Por otro lado, los modelos más simples resultan muy particulares, lo que conlleva a un análisis y restructuración para cada caso de estudio. Por ello, resulta necesario el desarrollo de un matemático robusto y flexible que sea capaz de adaptarse a diferentes tipos de sustrato, así como simple para su implementación.

1.3. Justificación

Los modelos matemáticos han sido empleados como una herramienta para el estudio, diseño e implementación de procesos físicos, químicos y biológicos aplicados en diferentes áreas de la ingeniería, debido a su capacidad de predecir el comportamiento dinámico, lo que reduce los costos de experimentación y facilitan la implementación de esquemas de monitoreo, control y optimización. De este modo, la generación de un modelo matemático generalizado capaz de predecir el comportamiento de un proceso como la digestión anaerobia y ajustarse para diferentes sustratos a distintas condiciones de operación y distintas configuraciones, podría contribuir en el diseño e implementación de equipos que permitan el aprovechamiento de los efluentes de pequeñas y medianas empresas para disminuir su impacto ambiental y generar una fuente de energía renovable. Entonces, la disponibilidad de un modelo matemático robusto y flexible podría generar beneficios como la reducción de tiempos y gastos económicos, así como la determinación de condiciones de operación que favorezca la producción del producto de interés y garantice la estabilidad del proceso.

1.4. Hipótesis

Es factible generar un modelo matemático generalizado que considere las etapas más importantes del proceso de digestión anaerobia para la descripción del comportamiento dinámico de las variables claves del proceso (i.e. DQO, AGV y biogas), que se puede adaptar a diferentes sustratos con distintas condiciones de operación y configuración del reactor a partir de reducciones simples basadas en las características de cada sustrato.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Desarrollar y evaluar un modelo matemático que sea capaz de predecir el comportamiento dinámico del proceso de digestión anaerobia para diferentes residuos agroindustriales.

1.5.2. Objetivos particulares

1. Establecer un modelo matemático para un sistema de digestión anaerobia considerando los fenómenos más representativos que caractericen al sistema.
2. Implementar un método de estimación de parámetros para el ajuste de los parámetros del modelo de DA propuesto.
3. Validar el modelo matemático frente a diferentes resultados experimentales.
4. Realizar un análisis de sensibilidad paramétrica para determinar las mejores condiciones de operación de la DA.

1.6. Trabajos derivados de la tesis

Artículos

1. B.-Arroyo, C., Lara-Musule, A., Alvarez-Sanchez, E., Trejo-Aguilar, G., Bastidas-Oyanedel, J. R., & Hernandez-Martinez, E. (2020). An Unstructured Model for Anaerobic Treatment of Raw Cheese Whey for Volatile Fatty Acids Production. *Energies*, 13(7), 1-14.
2. Perez-Morales, J., B.-Arroyo, C., Morales-Zarate, E., Hernández-García, H., Méndez-Acosta, H.O., & Hernández-Martínez, E. (2020). Mathematical modeling of volatile fatty acids production from cheese whey: evaluation of pH and substrate-inoculum ratio effects. *Fuel*. (En revisión)

Congresos

1. Pérez-Morales, J., B.-Arroyo, C., Morales-Zarate, E., Hernández-García, H., Méndez-Acosta H.O., & Hernández-Martínez., E. (2020). Mathematical modeling of volatile fatty acids production from cheese whey: evaluation of pH and substrate-inoculum ratio effects. *International Mexican Congress of Chemical Reactor Engineering*. Zacatecas, Zacatecas.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Desechos agroindustriales

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura define a la agroindustria como el conjunto de actividades económicas que favorecen la transformación de los productos procedentes de la ganadería, la agricultura, la pesca y lo forestal (FAO, 2013). Según el Banco Mundial, al término del 2015, las actividades del sector agroindustrial contribuían en un 21 % del producto interno bruto (PIB) en latinoamerica, cifra que seguía en aumento. El desarrollo de agroindustrias competitivas es crucial para la generación de empleos e ingresos, sobre todo en países en desarrollo. A pesar de que este sector contribuye con la creación de empleos e ingresos, también está relacionado con la generación de residuos de calidad no comercial. Es posible definir el término residuo como productos orgánicos sólidos, semisólidos o líquidos generados a partir del uso directo de productos primarios o industrializados los cuales carecen de utilidad en el proceso que los generó. En su mayoría, estos residuos están compuestos por lípidos y celulosa que, pese a su dificultad de degradación en algunos casos, es posible su desdoble a monosacáridos y ésteres más simples mediante procesos físicos, químicos y/o biológicos, que les permite ser utilizados para la generación de alternativas renovables como los bioenergéticos (Mejías-Brizuela *et al.*, 2016), lo que los convierte en potencial materia prima, para la generación de nuevos productos de valor agregado,

y evitar así, los problemas ambientales derivados de su inadecuada disposición.

Particularmente, en México los productos que se industrializan son variados como las frutas, verduras, tubérculos, vainas, semillas, raíces y hojas; algunos son comercializados en fresco y otros son transformados en harinas, aceites, néctares, jugos, vinos, mermeladas, ensaladas, concentrados en polvo, entre otros. Lo que genera notables cantidades de residuos, que surgen desde la cosecha misma, pasando por los centros de concentración y distribución, y finalizando en la industrialización, comercialización y consumo. Algunos ejemplos de agroindustrias y los residuos que genera, son los siguientes:

- **Agrícola:** Durante la cosecha de cultivos se generan como residuos primarios hojas y tallos del maíz; tallos y vaina de sorgo; puntas y hojas de caña de azúcar; paja de trigo, paja de cebada y de frijol, así como cáscara de algodón. De la post-cosecha se generan residuos secundarios obtenidos del procesamiento entre los que están: bagazo de caña de azúcar, mazorcas y olotes; bagazo de maguey o agave, así como pulpa de café (Valdez-Vazquez *et al.*, 2010).
- **Industria azucarera:** La producción de azúcar genera residuos de cosecha, coproductos y subproductos tales como bagazos, cachazas, melazas, vinazas, sacarosa y aguas residuales. En este sentido, para la elaboración de productos como néctares, zumos y mermeladas únicamente se utiliza la pulpa y se desecha aproximadamente el 50 % del fruto (Kushwaha, 2015).
- **Industria tequilera:** La elaboración del tequila genera dos residuos principales, la vinaza tequilera donde alrededor de 7-10 litros de este residuo es generado por litro de tequila elaborado (Mendez-Acosta *et al.*, 2010), y bagazo de agave donde se produce 1.4 kg de bagazo por cada litro de tequila producido (CRT, 2019).
- **Industria quesera:** Durante la elaboración de queso el principal residuo que se genera es el lactosuero, el cual representa entre el 85 - 90 % del volumen total de leche procesada. Aproximadamente, para la elaboración de 1 kg de queso se generan 10 L de

este subproducto (Prazeres *et al.*, 2012).

- **Producción de café y cacao:** El aprovechamiento del grano corresponde con alrededor de un 10% del peso del fruto fresco (Abarca *et al.*, 2010).
- **Aceite de palma:** Para la producción de aceite de palma solo aprovecha el 9% de la extracción, la industria de la cerveza utiliza un 8% de los componentes del grano y la industria del papel utiliza menos del 30% para producción. (Saval, 2012).

2.2. Digestión anaerobia

La DA es un proceso biológico que ha servido como una de las principales alternativas para el tratamiento de residuos orgánicos mediante diferentes etapas químicas y microbiológicas en el que una comunidad de bacterias coopera para llevar a cabo una fermentación estable y autorregulada a través de la asimilación, transformación y descomposición de materia orgánica en biogás, teniendo como subproducto CO_2 y biomasa, la cual puede usarse como abono (Angelidaki *et al.*, 2003). En general, el proceso de DA se puede dividir en cuatro etapas principales como se muestra en la Figura 2.1. La primera etapa (hidrólisis o licuefacción) consiste en la transformación de materia orgánica compleja como proteínas, carbohidratos y lípidos en productos solubles simples como azúcares, ácidos grasos de cadena larga, aminoácidos y glicerina. Esta etapa se lleva a cabo por la acción de las enzimas extracelulares excretadas por la fermentativa (grupo 1). En la segunda, llamada acidogénesis, las bacterias fermentativas utilizan los productos de hidrólisis para formar compuestos intermedios como los ácidos orgánicos, incluyendo los AGV. Estos ácidos y el etanol son convertidos en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono por otro grupo de arqueas conocidas como acetogénicas, productoras de hidrógeno (grupo 2). Posteriormente, los ácidos orgánicos se oxidan parcialmente por biomasa acetogénicas, que producen cantidades adicionales de ácido acético e hidrógeno. Este último resulta de importancia ya que altas concentraciones inhiben las fases de acidogénesis / acetogénesis. Finalmente, tanto el ácido acético como el hidrógeno son la materia prima para el crecimiento de arqueas metanogénicas y la generación de biogás,

compuesto principalmente de metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno (Khanal, 2011). Las arqueas productoras de metano pueden clasificarse en dos tipos. Los acetotróficos o acetoclásticos (grupo 3) son los encargados de la generación de metano a partir de acetato. Y los metanógenos hidrogenotróficos (grupo 4) que producen metano a partir de H_2 y CO_2 . Además, es posible producir acetato a partir de H_2 y CO_2 por homoacetógenos (grupo 5) (Lauwers *et al.*, 2013).

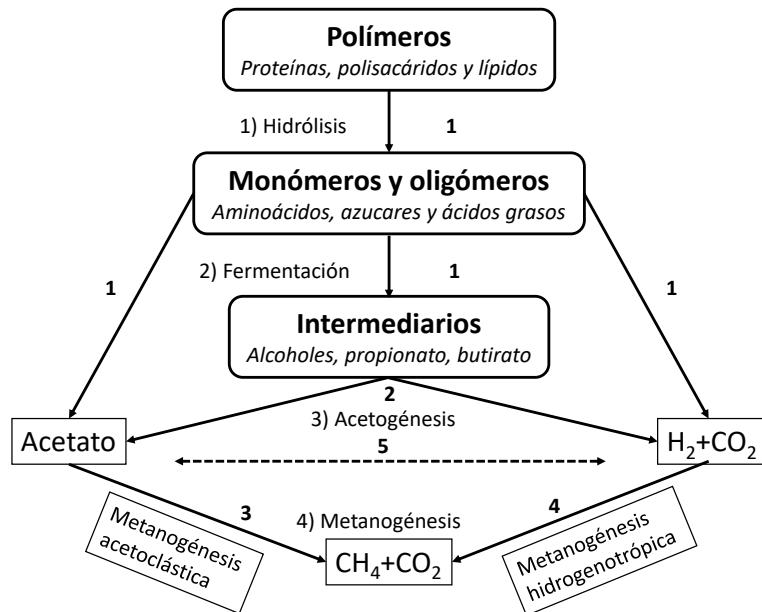


Figura 2.1: Esquema del proceso de digestión anaerobia

La composición de biogás resultante depende de varios factores: (i) el estado de oxidación del carbono en el sustrato, (ii) el tiempo de residencia, (iii) la configuración del reactor y (iv) la temperatura. Las características específicas que poseen cada grupo de microorganismos, convierte a la DA en un proceso complejo. Sin embargo, ha demostrado ser un proceso barato y robusto dado a su capacidad de funcionar con una amplia variedad de sustratos y estabilidad bajo diferentes condiciones de operación (Donosso-Bravo *et al.*, 2011; Duan *et al.*, 2017).

2.2.1. Modos de operación del reactor

Las condiciones de operación y la configuración del reactor tienen una influencia directa en los costos operativos, así como en el rendimiento de la producción de metano. Es por ello, que se han utilizado diferentes configuraciones de reactores, como lo son:

- Lotes: En la operación por lotes no hay intercambio de masa con el medio ambiente, es decir, no existen flujos de entrada o salida (excepto la corriente de gas). Todos los sustratos y nutrientes se agregan al comienzo del ciclo de reacción. Algunas de las ventajas que presenta es la posibilidad de identificar el comportamiento de varias variables y posee un lapso relativamente corto en comparación con las operaciones continuas. Sin embargo, su principal inconveniente radica en la incapacidad de observar la sensibilidad del proceso a diferentes condiciones de operación (*Lokshina et al.*, 2001).
- Continuo: En esta configuración, el sustrato y, en algunos casos el inóculo se reemplaza continuamente. Los sistemas continuos permiten un análisis cinético, siempre que se lleven a cabo una serie de experimentos a diferentes tasas de dilución (D). En general, este modo de operación consume más tiempo que el caso de lotes y, por lo tanto, el cálculo del parámetro cinético generalmente se realiza con datos de reactores anaeróbicos continuos que ya están en funcionamiento (*Girault et al.*, 2011).
- Semicontinuo: En este modo, el sustrato y los nutrientes se agregan de forma continua o intermitente en el reactor, sin una corriente de salida, para que el volumen de los medios de reacción aumente durante el ciclo de operación (*Rodrígues et al.*, 2004)

2.3. Modelado del proceso de DA

Los modelos matemáticos permiten la representación de los principales aspectos de un proceso, mejoran la comprensión del sistema y la interacción entre sus componentes. Además predicen su comportamiento bajo diferentes condiciones, revelan oportunidades de optimización, reducen los requisitos de información experimental, los costos, el riesgo y los tiempos de estudio. La generación de un modelo matemático debe elegirse según cuatro principios básicos, (i) simplicidad, el modelo debe ser lo más simple posible; (ii) causalidad, el modelo debe representar las relaciones de causa-efecto más relevantes; (iii) identificabilidad, los valores de los parámetros desconocidos deben ser identificables a partir de los datos disponibles; y (iv) capacidad predictiva, el modelo debe seguir siendo válido en futuras condiciones razonables o alternativas (Donoso-Bravo *et al.*, 2011).

En ese sentido, existen diferentes clasificaciones de modelos: dinámicos y no dinámicos; modelos *white-box*, *grey-box* y *black-box*; y los modelos estructurados y no estructurados. Los modelos dinámicos constan de varias ecuaciones diferenciales (ED), basadas en consideraciones de balance de materia para la descripción de variables de estado como la concentración de componentes o la biomasa respecto al tiempo, mientras que los modelos no dinámicos solo predicen variables independientes del tiempo. Por otra parte, los modelos *white-box* son deductivos y usan información *a priori* para describir las reacciones bioquímicas que ocurren durante la digestión. En contraste, los modelos *black-box* o modelos basados en datos, vinculan de manera inductiva la entrada a la salida no incluyen ningún conocimiento previo de las reacciones físicas y químicas que ocurren. Los *Grey-box* o modelos inspirados mecánicamente son aquellos en los que los parámetros tienen una interpretación física pero son ajustables, por ejemplo, mediante un procedimiento de estimación de parámetros. Esto suele ser el resultado de una aproximación o simplificación del proceso descrito. Debido a que los procesos de digestión anaerobia son de una complejidad significativa, la mayoría de los modelos dinámicos son de este tipo. Por ultimo, los modelos estructurados buscan la descripción del proceso de manera detallada, y éstos resultan útiles principalmente cuando la finalidad es observar un compuesto específico. Por el contrario, en modelos no estructurados son matemáticamente

más manejables y más fáciles de verificar experimentalmente. Este tipo de modelos pueden considerarse una buena aproximación en dos casos distintos. Cuando la composición de la biomasa no es relevante para los aspectos del sistema o cuando la biomasa no cambia drásticamente con el tiempo (Lauwers *et al.*, 2013).

Esto deja claro que para la generación de un modelo de digestión anaerobia, no existe un enfoque general debido a lo complejo del proceso. Sin embargo, si es posible identificar una serie de pasos. El primer paso corresponde a la selección, donde se debe hacer una valorización entre la precisión y la complejidad (elección del tipo de modelo). Esta elección inicial de tipo y detalles de un modelo está parcialmente impulsada por la cantidad de conocimiento *a priori* disponible en el sistema y el objetivo del modelado. El siguiente paso es la selección de parámetros, la cual debe basarse en una evaluación de la identificabilidad de los parámetros específicos, es decir, la capacidad de determinar los valores de los parámetros de manera única. En algunos casos, los valores de los parámetros pueden tomarse de la literatura si las condiciones del experimento son suficientemente similares a las informadas anteriormente, y / o cuando el parámetro demuestra poca variabilidad. El tercer paso es la recopilación de datos experimentales para la validación del modelo. Un problema para la DA es la cuantificación espacial y temporal de las poblaciones microbianas específicas que están activas en el sistema en cualquier momento. Las alternativas para tratar los temas de incertidumbre con respecto a la biomasa incluyen: (i) suponer una composición de biomasa constante, (ii) asignar una fracción fija de sólidos suspendidos volátiles (VSS) a cada grupo microbiano, (iii) estimar la concentración de biomasa inicial a partir de una simulación preliminar del digestor o incluyéndolos en la estimación de parámetros y (v), utilizar estimadores de estado, basados en la medición de otras variables. Finalmente, el modelo resultante debe someterse a un procedimiento de validación y reajuste a partir de los datos experimentales y los resultados del modelo (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Para ello, se han utilizado diversas funciones de costo o funciones de objetivo para la estimación de parámetros, como mínimos cuadrados, mínimo módulo o máxima verosimilitud. Además, se ha aplicado un gran número de algoritmos de minimización: Gauss-Newton, el método de gradiente descendente, Levenberge-Marquardt, y algoritmos genéticos por nombrar algunos.

2.3.1. Modelos cinéticos

Como se describió en la sección 2.2, el proceso de DA es sumamente complejo, por lo que un tratamiento matemático completo requeriría la solución simultánea de las ecuaciones de balance de masa para cada sustrato individual y población bacteriana junto con la transferencia de masa en interfase entre la fase líquida y las fases de gas. Claramente, tal tratamiento resulta poco práctico. Por esta razón, a continuación se describen solo aquellos componentes, vías de reacción y factores que se consideran más importantes para la generación de modelos simples que puedan predecir el comportamiento dinámico de los digestores.

Crecimiento microbiano

Durante la DA, los microorganismos encargados de llevar a cabo el proceso consumen materia orgánica para su crecimiento y la generación de productos. Este crecimiento microbiano suele darse bajo una variedad de condiciones físicas, químicas y nutricionales. Y puede representarse de la siguiente manera:



$$\sum S + X \rightarrow \sum P + nX \quad (2.1)$$

El comportamiento del crecimiento microbiano pasa a través de una serie de diferentes fases, comenzando con una fase de adaptación que representa un período de tiempo en el que ocurren cambios sutiles pero complicados en la organización interna de las células individuales y está relacionado con factores como la concentración, el tipo de sustrato, el pH o algún agente inhibidor. Posteriormente, se tiene una fase de crecimiento exponencial que continúa hasta que se agota el sustrato, luego entra la fase estacionaria durante la cual los organismos dejan de crecer, y por último la fase de declive en la que la actividad del microorganismo disminuye a medida que la población celular desaparece.

Para la descripción matemática de la tasa de crecimiento de una masa microbiana frecuentemente se utiliza un crecimiento exponencial dada por la ley de Malthus:

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

donde t representa el tiempo y μ es la tasa de crecimiento específica de microorganismos la cual puede ser una función de las variables del proceso ($\mu = f(S, T, pH, \dots)$).

Sustrato limitado

En 1947, Monod propuso el uso de una ecuación de tipo isoterma de saturación para relacionar la tasa de crecimiento de los microorganismos con una alimentación limitada. A lo que se conoce como la ecuación de *Monod* y generalmente se expresa como:

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_s + S} \quad (2.3)$$

donde S es la concentración del sustrato, K_s es la constante de saturación y μ_m representa la tasa máxima de crecimiento específica. La Ec. (2.3) presenta los casos límite para describir el crecimiento microbiano a altas y bajas concentraciones de sustrato:

$$\text{si } S \gg K_s \quad \mu = \mu_{max} \quad (2.4)$$

$$\text{si } S \ll K_s \quad \mu = \frac{\mu_{max}}{K_s} S \quad (2.5)$$

Inhibición

Es importante mencionar que la Ec. (2.3) es esencialmente empírica y no considera los efectos de inhibición del crecimiento que puede ocasionar un exceso de sustrato. Edwards en 1970 presentó una ecuación derivada de reacciones enzimáticas para describir las tasas de crecimiento de microorganismos en un sistema en el que las altas concentraciones de sustrato era inhibidor del crecimiento:

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_s + S + \left(S^2/K_I\right)} \quad (2.6)$$

donde K_I es la constante de inhibición. Es posible notar que ahora la tasa de crecimiento máxima no se produce en la concentración más alta de sustrato, sino en algún valor intermedio.

Otro caso importante de inhibición del crecimiento microbiano es el de la inhibición del producto, el cual fue introducido por Aiba en 1973 como:

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

donde K_P es la concentración del producto inhibidor. La Ec. (2.7) puede reducirse a la Ec. (2.3) cuando la concentración del producto es cero.

Mantenimiento

La Ec. (2.3) no permite representar la fase de adaptación de los consorcios al comienzo del proceso de DA, pero puede ser modificada agregando un término adicional como lo propuso Pirt en 1975 como:

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_s + S} - K_d \quad (2.8)$$

La constante K_d se conoce como el coeficiente la tasa de mantenimiento específica. En procesos continuos con bajas concentraciones de sustrato, el mantenimiento se vuelve significativo y debe incluirse en la expresión para la tasa de crecimiento.

pH

Si bien las ecuaciones cinéticas consideradas relacionan las concentraciones de sustrato y producto con la tasa de crecimiento específica de los consorcios microbianos, existen otros factores que también pueden tener una influencia para su crecimiento. En general, los microorganismos tienen un pH óptimo, generalmente cerca de la neutralidad, aunque varias especies pueden tolerar ambientes más hostiles e incluso crecer en ellos. El efecto del pH en la tasa de crecimiento específica se representa modificando μ_{max} :

$$\mu_{\max}(pH) = \frac{\mu_{m_{pH}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H^+]}} \quad (2.9)$$

donde K_{a1} y K_{a2} son constantes y $[H^+]$ representa las concentraciones de iones hidrógeno

Temperatura

Se han clasificado tres amplias categorías de microrganismos que presentan diferentes rangos de temperatura para su crecimiento óptimo. Los psicrófilos tienen una temperatura óptima por debajo de 20 °C, los mesófilos entre 20 y 45 °C, y los termófilos tienen sus temperaturas de crecimiento óptimas por encima de 45 °C. Ryu y Mateles en 1968 demostraron que la tasa de crecimiento como función de la temperatura pueden ser descritos por la ecuación de Arrhenius:

$$\mu_{max} = \mu_0 \exp \left\{ -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (2.10)$$

donde $\mu_{max}(T)$ es la tasa máxima de crecimiento específica a temperatura T, μ_0 es la tasa máxima de crecimiento específica a la temperatura T_0 , R es la constante de gas y E_a la energía de activación. Por lo tanto la Ec. (2.8) puede escribirse como:

$$\mu = \mu_{\max}(T) \frac{S}{K_s + S} - K_d \quad (2.11)$$

2.3.2. Modelos dinámicos

En términos generales, la descripción dinámica de un reactor biológico parte de un balance de masa general considerando factores como las condiciones de operación, la configuración del reactor y el sustrato a digerir, los cuales permiten hacer la particularización del caso de estudio.

$$\{\text{ACUMULACIÓN}\} = \{\text{ENTRADAS}\} - \{\text{SALIDAS}\} \pm \{\text{GENERACIÓN / CONSUMO}\} \quad (2.12)$$

Los modelos más representativos reportados en la literatura se muestran a continuación.

Digestor anaerobio de tanque agitado

En un reactor de tanque agitado se considera un mezclado perfecto, por lo que las variaciones espaciales de concentración, temperatura, velocidad o alguna variables de estado son despreciables. Esta configuración puede ser descrito por las siguientes ecuaciones (Bernard *et al.*, 2001):

$$\frac{dS}{dt} = \tau(S_{in} - S) \pm r_S \quad (2.13)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\alpha\tau X + r_X \quad (2.14)$$

donde el primer término de cada ecuación refiere a la acumulación, en el segundo se consideran las entradas y salidas del proceso y el último término describe la generación o consumo de materia, siendo S la concentración del sustrato (g/L) y X la de la biomasa (g/L), con S_{in} como las concentraciones de entrada del sustrato, mientras que la Ec. (2.14) que representa la biomasa no considera una entrada de esta. Por otra parte, la constante τ se define como la tasa de dilución calculada a partir de la relación del caudal del afluente sobre el volumen del reactor. Este parámetro permite adaptar el modelo para una operación por lotes si $\tau = 0$ o una operación en continuo definiendo su valor numérico. Además considera la fracción de biomasa disuelta en la fase líquida como α , donde, si $\alpha = 0$, el modelo describe un reactor de tanque agitado de lecho fijo, y con $\alpha = 1$, representa un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) ideal.

Digestor tubular

Los reactores tubulares consisten en un tubo cilíndrico de longitud L y operan de manera continua. Dependiendo del tipo de régimen con el que operen, las características del modelo pueden variar. Si se tiene un régimen de flujo turbulento el transporte convectivo se vuelve el dominante lo que permite considerar al sistema como un reactor de flujo pistón (PFR). Mientras que, si el régimen es laminar, sería necesario describirlo considerando los efectos difusivos, además de las variaciones de concentración en más de una dirección espacial. Este tipo de digestor puede ser descrito a partir de un balance de materia general en un

volumen diferencial como la siguiente ecuación (Vavilin *et al.*, 2007):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D_{iX} \frac{\partial c_i}{\partial X} \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[D_{iY} \frac{\partial c_i}{\partial Y} \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{iZ} \frac{\partial c_i}{\partial Z} \right] - \frac{\partial}{\partial Z} (uc_i) + r_i \quad (2.15)$$

donde c_i es la concentración de sustrato o producto, D_i representa el coeficiente difusivo en cada dirección y u es la velocidad del fluido. Si se desprecian los términos de transporte en la Ec. (2.15), es posible obtener un modelo para un digestor CSTR. Además, de no considerar entradas ni salidas, la Ec. (2.15) puede describir un digestor por lotes de mezcla perfecta.

Modelo ADM1

El modelo de digestión anaerobia No. 1 (ADM1) es un modelo estructurado que reúne los principales procesos bioquímicos y fisicoquímicos de la DA (Batstone *et al.*, 2002, 2015). Los procesos bioquímicos incluyen la desintegración de compuestos como carbohidratos, proteínas y lípidos; hidrólisis extracelular de estos sustratos a azúcares, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga (AGCL), respectivamente; acetogénesis de azúcares y aminoácidos a AGV e hidrógeno; acetogénesis de AGCL y AGV a ácido acético; y se separan los pasos de metanogénesis del ácido acético y el hidrógeno/ CO_2 . Los procesos fisicoquímicos incluyen la transferencia de gas y el equilibrio de las especies iónicas de los principales compuestos inorgánicos (CO_2 y NH_3). En total este modelo describe el crecimiento microbiano de 12 tipos diferentes de consorcios (X_i) y 12 sustratos distintos (S_i), mediante 19 procesos consecutivos y simultáneos. El ADM1 puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} S_{in,i} - \frac{q_{out}}{V_{liq}} S_{liq,i} + \sum_1^{19} \rho_j \nu_{i,j} \quad (2.16)$$

donde $\sum_1^{19} \rho_j \nu_{i,j}$ representa la suma del producto de las tasas de reacción del proceso j por su respectivo coeficiente, las cuales se presentan en Batstone et al., 2002. ρ_j es la transferencia entre el gas y el líquido. Por ejemplo para el CO_2 :

$$\rho_{CO_2} = k_L a_{CO_2} (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} p_{gas,CO_2}) \quad (2.17)$$

de la ecuación anterior, $k_L a$ es el coeficiente de transferencia gas-líquido, K_{H,CO_2} es la constante de la ley de Henry, p_{gas,CO_2} es la presión del CO_2 en la fase gas y S_{liq,CO_2} , representa

la concentración del CO_2 en el líquido.

2.4. Ajuste de parámetros

Cada modelo que se usa para hacer predicciones de un proceso contiene parámetros cuyos valores deben especificarse para representar el sistema de interés. Incluso los modelos más simples pueden contener una gran cantidad de parámetros que necesitan estimarse. Aunque es posible encontrar todos los parámetros de manera experimental, realizar los experimentos necesarios para hallar estos valores suele ser difícil en la práctica, por lo que se recurre a diferentes técnicas numéricas de ajuste de parámetros. Estas técnicas buscan minimizar la diferencia entre los datos y el modelo propuesto variando el valor de los parámetros. Al ajustar una función $\hat{y}(t_i; P)$ de una variable independiente t y un vector de n parámetros P a un conjunto de m datos (t_i, y_i) , es habitual y conveniente minimizar la suma de los cuadrados de los errores (o residuos ponderados) entre los datos medidos $y(t_i)$ y la función de ajuste $\hat{y}(t_i; P)$. Esta medida se denomina criterio de error de chi cuadrado y está dada por la siguiente expresión:

$$\chi^2(P) = \sum_{i=1}^m [y(t_i) - \hat{y}(t_i; P)]^2 \quad (2.18)$$

La Ec. (2.18) puede ser escrita en su forma matricial como:

$$\chi^2(P) = (y(t_i) - \hat{y}(t_i; P))^T (y(t_i) - \hat{y}(t_i; P)) \quad (2.19)$$

Existen diferentes metodologías para la minimización de χ^2 , las cuales pueden ser técnicas analíticas como la regresión no lineal o polinómica cuando el modelo propuesto es lineal respecto a los parámetros. O métodos iterativos como gradiente descendente, Gauss-Newton y Levenberg-Marquard, cuando las ecuaciones son no lineales respecto a los parámetros.

2.4.1. Gradiente descendente

El método de gradiente descendente (MGD) es un método de minimización que actualiza los valores de los parámetros desconocidos en la dirección opuesta al gradiente de la función

objetivo. El MGD converge bien para problemas con funciones objetivas simples y con un gran número de parámetros. Para minimizar el error del modelo con los datos experimentales se debe cumplir que la derivada de la Ec. (2.19) sea igual a 0.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial P} = -2(y(t_i) - \hat{y}(t_i; P))^T J = 0 \quad (2.20)$$

donde J es la matriz Jacobiana $\left(\frac{\partial \hat{y}(t_i; P)}{\partial P}\right)$ de tamaño $m \times n$ evaluado en cada dato medido, y representa la sensibilidad local de la función $\hat{y}(t_i; P)$ respecto a los parámetros. Por lo tanto, los parámetros son ajustados iterativamente con un valor h , que representa el descenso más pronunciado del error representado como:

$$h_{gd} = \alpha J^T (y(t_i) - \hat{y}(t_i; P)) \quad (2.21)$$

donde α es una constante positiva que determina la longitud del paso.

2.4.2. Gauss-Newton

El método de Gauss-Newton es un método para minimizar una función objetivo de suma de cuadrados. Se supone que la función objetivo es aproximadamente cuadrática en los parámetros cerca de la solución óptima. Para problemas de tamaño moderado, el método de Gauss-Newton por lo general converge mucho más rápido que el método del gradiente descendente. La función evaluada con los parámetros del modelo puede aproximarse a través de una expansión de la serie de Taylor de primer orden.

$$\hat{y}(P + h) \approx \hat{y}(P) + \left(\frac{\partial \hat{y}}{\partial P}\right) h = \hat{y} + Jh \quad (2.22)$$

Sustituyendo la aproximación de la Ec. (2.22) en la Ec. (2.19) y desarrollando el producto se tiene:

$$\chi^2(P + h) \approx y^T y + \hat{y}^T \hat{y} - 2y^T \hat{y} - 2(y - \hat{y})Jh + h^T J^T Jh \quad (2.23)$$

Para obtener la actualización del parámetro h que minimiza a χ^2 se toma $\frac{\partial \chi^2}{\partial h} = 0$ teniendo

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial h} = 2(y - \hat{y})Jh + 2h^T J^T Jh \quad (2.24)$$

entonces el parámetro de actualización h que minimiza la función objetivo se representa como:

$$(J^T J) h_{gn} = J^T(y - \hat{y}) \quad (2.25)$$

Cabe destacar que en este método se hace una aproximación de la matriz Hessiana por medio de la matriz Jacobiana lo que evita el cálculo de la segunda derivada. Sin embargo, la matriz $J^T J$ no siempre es invertible, por lo tanto, en el caso de que el método de Gauss-Newton no funcione, este inconveniente puede ser superado mediante la adición de un factor de amortiguación.

2.4.3. Levenberg-Marquard

El método de Levenberg-Marquard (LM) combina el MGD y MGN, ya que varía de manera adaptativa las actualizaciones de parámetros entre la actualización cada uno y se expresa como:

$$(J^T J + \lambda I) h_{lm} = J^T(y - \hat{y}) \quad (2.26)$$

donde I es la matriz identidad mientras que λ es un término de amortiguamiento donde para valores pequeños del parámetro el método resulta en MGN y para valores grandes se transforma en MGD

2.5. Análisis de sensibilidad paramétrica

El análisis de sensibilidad paramétrica local se puede utilizar para evaluar, por un lado, los parámetros más influyentes y, por otro lado, los parámetros con influencias más débiles en los resultados medidos (al menos en el escenario considerado), posiblemente involucrados en correlación con otros parámetros. Este primer análisis puede conducir a una reformulación o simplificación del modelo, eliminando parámetros correlacionados, y también puede llevar a la reformulación de un nuevo diseño experimental y métodos de recolección de datos para tener datos más informativos en relación con los parámetros que se estimarán. De esta forma, la sensibilidad de los parámetros al modelo matemático puede ser calculada de la siguiente

manera (Giovannini *et al.*, 2018):

$$\frac{dZ_j}{dt} = \left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_{(x,P,t)} Z_j + \left[\frac{\partial f}{\partial P_j} \right]_{(x,P,t)} \quad (2.27)$$

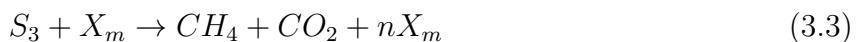
donde Z_j es la función de sensibilidad, f , x son las variables de estado (i.e. S, X, AGV y q) y P es el vector de parámetros estimados. La Ec. (2.27) debe de ser resuelta de manera simultánea al modelo matemático por cada uno de los parámetros del modelo.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Modelo matemático

La propuesta del modelo se basa en lo reportado por Bernard *et al.* (2001) y Moguel-Castañeda (2017) que describen el proceso de la DA como etapas consecutivas donde el producto de una etapa sirve como sustrato para la siguiente. En este trabajo, el modelo propuesto considera la dinámica de únicamente tres etapas de la digestión, donde la acidogénesis y acetogénesis se considera como una sola. Este sistema de reacciones es representada por las siguientes reacciones, donde cada una de ellas refiere a una etapa de la digestión:



El sustrato uno (S_1) representa a los compuestos de cadena larga, S_2 a los azúcares, glucidos y aminoácidos, y S_3 a los AGV. Los subíndices h , a y m la concentración de la biomasa X (g/L) en las etapas hidrolíticas, acidogéticas y metanogénicas. Mientras que los coeficientes k , l , m y n refieren al incremento o decremento de la biomasa debido al crecimiento o la muerte microbiana. La descripción dinámica de la serie de reacciones anteriores representa los términos de generación y consumo del balance de masa general descrito en la Ec. (2.12).

Bajo la consideración de un proceso continuo en un reactor de tanque agitado en estado dinámico, a continuación se describe el balance de materia para cada una de las etapas.

Hidrólisis

La hidrólisis está dada por la degradación de compuestos de cadena larga como carbohidratos y proteínas (S_1) a partir de un grupo de bacterias hidrolíticas (X_h), en g/L de modo que:

$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1,in} - S_1) - \frac{\mu_h X_h}{Y_{X_h/S_1}} \quad (3.4)$$

donde Y_{X_h/S_1} representa el coeficiente de rendimiento biomasa/sustrato, el subíndice *in* refiere a la concentración de alimentación en g/L y D es la tasa de dilución calculado como el inverso del tiempo de residencia, donde si $D = 0$ corresponde a una operación por lotes. Por su parte, μ_h es la tasa de crecimiento específica debido al consumo de S_1 , la cual esta descrita por una cinética de primer orden tal que:

$$\mu_h = K_h S_1 \quad (3.5)$$

con K_h como la constante de saturación. El cambio de la concentración de las bacterias hidrolíticas con respecto al tiempo se describe de la siguiente manera:

$$\frac{dX_h}{dt} = D(X_{h,in} - X_h\alpha) + (\mu_h - K_{d_h}) X_h \quad (3.6)$$

donde α es la fracción de bacteria en la fase líquida como se describe en la Ec. (2.14), y K_{d_h} la constante de mantenimiento y muerte de las bacterias hidrolíticas.

Acidogénesis

La descripción de la etapa acidogénica considera las reacciones que se llevan a cabo en la acetogénesis. Por lo tanto, el modelo matemático considera esta etapa como el consumo de los compuestos formados en la hidrólisis (S_2) para la formación de AGV ($mmol/L$) medidos como equivalente ácido acético. Por lo tanto, el cambio de la concentración de S_2 (g/L)

resulta función de la dinámica de la etapa hidrolítica y el consumo de este sustrato para la producción de AGV, de forma que:

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2in} - S_2) + \mu_h X_h Y_{S_2/X_h} - \frac{\mu_a X_a}{Y_{X_a/S_2}} \quad (3.7)$$

donde los términos de la derecha representan las entradas y salidas del proceso, la generación de S_2 por las bacterias hidrolíticas y el consumo de este por las bacterias acidogénicas, respectivamente. Y_{S_2/X_h} es el coeficiente de rendimiento de la producción de S_2 debido a las biomasa hidrolítica y Y_{X_a/S_2} el coeficiente de rendimiento del consumo de S_2 por la biomasa acidogénica, con:

$$\mu_a = \frac{\mu_{a\max} S_2}{K_{S_2} + S_2} \quad (3.8)$$

con $\mu_{a\max}$ y K_{S_2} como la tasa de crecimiento máxima y la constante de saturación para la biomasa acidogénica, respectivamente. La dinámica de las bacterias acidogénicas se describe de manera análoga a la Ec. (3.6):

$$\frac{dX_a}{dt} = (\mu_a - K_{d_a} - \alpha D) X_a \quad (3.9)$$

Metanogénesis

Finalmente, la etapa metanogénica considera a los AGV como materia prima para la producción de metano y el crecimiento de bacterias metanogénicas de manera similar la Ec (3.7) tal que:

$$\frac{dAGV}{dt} = D(AGV_{in} - AGV) + \mu_a X_a Y_{AGV/X_a} - \frac{\mu_m X_m}{Y_{X_m/AGV}} \quad (3.10)$$

donde Y_{AGV/X_a} es el coeficiente de rendimiento de la producción de AGV debido a las bacterias acidogénicas y $Y_{X_m/AGV}$ es el coeficiente de rendimiento del consumo de AGV por las bacterias metanogénicas, con μ_m descrita como una cinética tipo Haldane la cual considera inhibición por sustrato:

$$\mu_m = \frac{\mu_{m\max} AGV}{AGV + K_{AGV} + \frac{AGV^2}{K_{I_{AGV}}}} \quad (3.11)$$

siendo $K_{I_{AGV}}$ la constante de inhibición asociado a los AGV. La variación de la concentración de las bacterias metanógenicas (g/L) se describe por:

$$\frac{dX_m}{dt} = (\mu_m - K_{d_m} - \alpha D) X_m \quad (3.12)$$

Además, el flujo de metano ($mmolL^{-1}d^{-1}$) es calculado como:

$$q_{CH_4} = \mu_m X_m Y_{CH_4/X_m} \quad (3.13)$$

siendo Y_{CH_4/X_m} el coeficiente de rendimiento de la producción de metano por la biomasa metanogénica. El modelo propuesto contiene 6 ecuaciones diferenciales Ecs. (3.4), (3.6), (3.7), (3.9), (3.10) y (3.12), y una ecuación algebraica Ec. (3.13) que describen la dinámica de la DA utilizando 3 etapas (hidrólisis, acidogénesis-acetogénesis y metanogénsis). Con 16 parámetros que requieren ser calculados o estimados. El modelo propuesto es resuelta en el software Matlab utilizando el método de Runge-Kutta.

3.2. Ajuste de parámetros

Para el ajuste del modelo matemático se aplica el método de LM a partir de datos experimentales de diferentes casos de estudio. Además de los parámetros del modelo, también se realiza la estimación de las condiciones iniciales de aquellas variables de estado con las que no se cuente con información experimental (i.e. concentraciones de biomasa). La función objetivo a minimizar se planteó como una sumatoria ponderada de los cuadrados de la diferencia entre los N datos experimentales de cada conjunto j y lo predicho por el modelo, de manera que:

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^{N_j} w_j [y_j(t_i) - \hat{y}_j(t_i : p)]^2 \quad (3.14)$$

donde $\hat{y}_j(t_i : p)$ representa los valores de cada conjunto de datos experimentales y $y_j(t_i)$ es el valor predicho por el modelo. Por su parte w_j es un parámetro de ponderación calculado como:

$$w_j = \frac{1}{N_j (\max(\hat{y}_j) - \min(\hat{y}_j))} \quad (3.15)$$

El proceso iterativo para la estimación de los parámetros se realiza partiendo de valores tomados de la literatura (Bernard *et al.*, 2001 y Moguel-Castañeda *et al.*, 2018). Con la sumatoria de los datos experimentales de carbohidratos y proteínas se busca ajustar la Ec. 3.4. Usando las mediciones de AGV se ajusta la Ec. 3.10 y la Ec. 3.7 es ajustada a partir de la diferencia entre las mediciones de DQO y la sumatoria de carbohidratos, proteínas y AGV. La información de volumen de metano generado se utiliza para ajustar la Ec. 3.13. Y por último, las mediciones de sólidos suspendidos volátiles sirven para la dinámica de las biomasa.

3.3. Análisis de sensibilidad paramétrica

A partir del modelo propuesto (Ecs 3.4-3.13) se realiza un análisis de sensibilidad paramétrica como se describe en Holmberg (1982) y Giovannini *et al.*, (2018)

$$\frac{dZ_j}{dt} = \left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_{(x,P,t)} Z_j + \left[\frac{\partial f}{\partial P_j} \right]_{(x,P,t)} \quad (3.16)$$

donde a partir de las ecuaciones diferenciales del modelo propuesto se tiene:

$$\frac{df}{dx} = \begin{bmatrix} \frac{df_{S_1}}{dS_1} & \frac{df_{S_1}}{dX_h} & \bullet & \bullet & \bullet & \frac{df_{S_1}}{dX_m} & \frac{df_{S_1}}{dq_{CH_4}} \\ \bullet & \bullet & \bullet & & & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & & & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & & \bullet & & \bullet & \bullet \\ \frac{df_{q_{CH_4}}}{dS_1} & \frac{df_{q_{CH_4}}}{dX_h} & \bullet & \bullet & \bullet & \frac{df_{q_{CH_4}}}{dX_m} & \frac{df_{q_{CH_4}}}{dq_{CH_4}} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$\frac{df}{dP_j} = \begin{bmatrix} \frac{df_{S_1}}{dK_h} & \frac{df_{S_1}}{dY_{X_h/S_1}} & \bullet & \bullet & \bullet & \frac{df_{S_1}}{dK_{d_m}} & \frac{df_{S_1}}{dY_{CH_4/X_m}} \\ \bullet & \bullet & \bullet & & & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & & & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & & \bullet & & \bullet & \bullet \\ \frac{df_{q_{CH_4}}}{dK_h} & \frac{df_{q_{CH_4}}}{dY_{X_h/S_1}} & \bullet & \bullet & \bullet & \frac{df_{q_{CH_4}}}{dK_{d_m}} & \frac{df_{q_{CH_4}}}{dY_{CH_4/X_m}} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

Las Ecs. (3.17)-(3.18) son resueltas simultáneamente al modelo matemático para cada uno de los parámetros considerados, y describen la sensibilidad de cada uno de los parámetros (P_j) a cada variable de estado x .

A partir del análisis de sensibilidad paramétrica es posible identificar aquellos parámetros que no tienen una incidencia significativa sobre la dinámica del proceso. Por lo que su valor puede permanecer constante en una región de operación. Por otro lado, también permite encontrar aquellos parámetros que tienen una mayor influencia sobre el comportamiento de las variables de estado. Es decir, pequeños cambios en los valores de estos parámetros generará cambios importantes en la dinámica de las variables de estado. Lo que permite utilizarlos para la generación de funciones a fin de incluir algunos efectos de las variaciones evaluadas en el proceso (e.g. pH y T). Este tipo de funciones pueden describirse por un polinomio de primer orden que incluya las variables consideradas, como:

$$P_j = a_j + b_j \nu_1 + c_j \nu_2 \dots \quad (3.19)$$

donde P_j representa el parámetro del modelo, a , b y c son parámetros constantes que deben estimarse y ν es la variable del proceso incluida.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos para cada caso de estudio. El ajuste del modelo descrito en las Ecs. (3.4)- (3.13) se realiza partiendo de una simplificación del modelo considerando las características de cada sustrato y condiciones de operación (i.e configuración del reactor, tiempos de operación, etc.). Finalmente, a partir del análisis de sensibilidad paramétrica se evalúa el efecto de las variables del proceso (e.g. pH, T, CVA) sobre los parámetros del modelo a fin de incluir estas variaciones sobre el modelo propuesto.

4.1. Caso 1: Vinaza tequilera

La DA de la vinaza tequilera se realizó en Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara. Para las pruebas experimentales se utilizó como sustrato vinaza cruda recolectada de un depósito de enfriamiento en una fábrica de tequila ubicada en La Laja, México, y como inoculo un lodo granular de un reactor anaeróbico de una cervecería ubicado en Guadalajara, México. El seguimiento del proceso se realizaron mediciones de concentración de DQO y AGV, así como el volumen de metano producido. Aprendiendo en dos configuraciones diferentes, lotes y lotes alimentados.

4.1.1. Reactor por lotes

Operación experimental

La digestión se llevó a cabo en una operación tipo batch dentro de un reactor anaerobio de 5.1 L de capacidad con una temperatura controlada a 32° y un pH de 7. La operación duró 168 horas de donde se realizaron mediciones de DQO, AGV y volumen de metano (Figura 4.1). Los primeros 3 datos se midieron cada 6 horas y posteriormente las mediciones se realizaron cada 24 horas. La dinámica de las variables clave muestra que alrededor de las 50 horas de operación se eliminó casi en su totalidad la DQO y AGV.

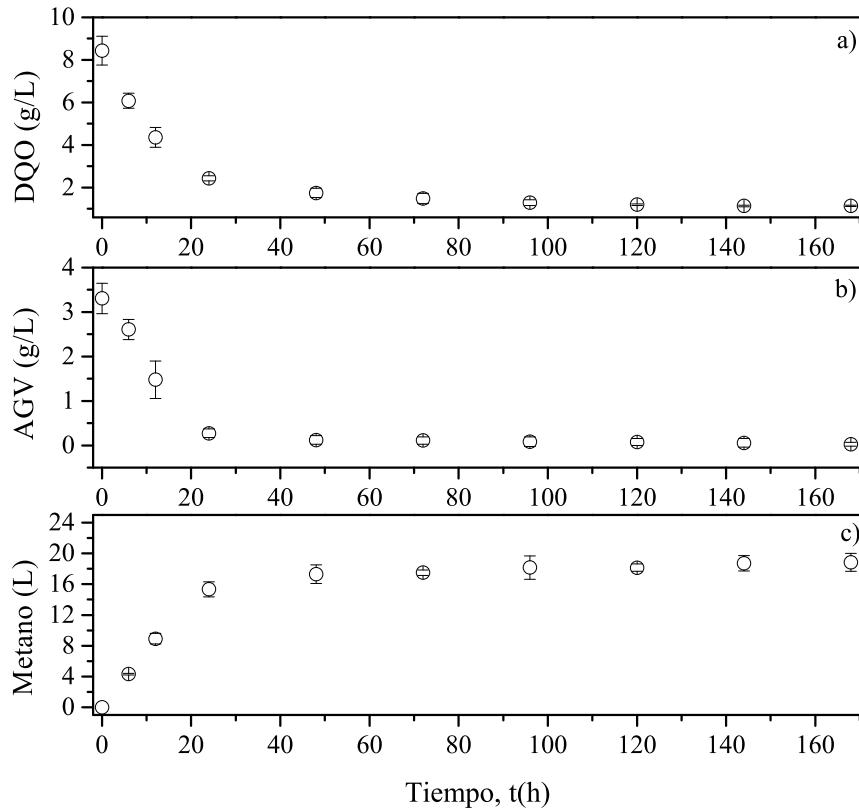


Figura 4.1: Mediciones experimentales de un reactor por lotes para vinaza tequilera: a) DQO, b) AGV y c) volumen acumulado de metano

Reducción del modelo

El modelo descrito por las Ecs. (3.4)-(3.13), se simplifica asumiendo las siguientes consideraciones:

- La vinaza tequilera se compone principalmente de azúcares (S_2), es decir, la etapa de hidrólisis no está presente en el proceso de DA, por lo tanto las Ecs. (3.4)- (3.6) son eliminadas del modelo.
- La configuración por lote no considera entradas ni salidas, i.e., $D = 0$

Entonces, el modelo de la DA queda como sigue :

$$\frac{dS_2}{dt} = -\frac{\mu_a X_a}{Y_{X_a/S_2}} \quad (4.1)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = (\mu_a - K_{d_a}) X_a \quad (4.2)$$

$$\frac{dAGV}{dt} = \mu_a X_a Y_{AGV/X_a} - \frac{\mu_m X_m}{Y_{X_m/AGV}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = (\mu_m - K_{d_m}) X_m \quad (4.4)$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = \mu_m X_m Y_{CH_4/X_m} \quad (4.5)$$

Estimación de parámetros

A partir de las mediciones de la concentración de DQO y AGV se calcula la concentración del sustrato S_2 como $S_2 = DQO - \eta AGV$, donde η es un factor de conversión equivalente a 1,07 $g_{AGV} g_{DQO}^{-1}$ (Miron *et al.*, 2000). Posterior a los cálculos se realiza la estimación de la concentración inicial de la biomasa acidogénica y metanogénica, así como los parámetros del modelo reducido. En la Tabla 4.1 se puede notar que los valores de los parámetros se encuentran en el orden de magnitud con lo reportado en la literatura (Bernard *et al.* 2001; Robles-Rodriguez *et al.*, 2013; Weedermann *et al.*, 2015). Nótese que existe una diferencia importante en los valores de los rendimientos, lo cual corresponde a la diferencia en la configuración del reactor usado (Bernard *et al.* 2001; Robles-Rodriguez *et al.*, 2013).

La dinámica del modelo matemático ajustado comparado con los datos experimentales se muestra en la Figura 4.2, donde se puede observar que el coeficiente de determinación R^2 muestra valores superiores a 0.99, lo que indica que es posible describir la dinámica del proceso de DA de vinaza tequilera en una operación por lotes a partir del modelo propuesto. Cabe mencionar que para el mismo tipo de sustrato, Lovato *et al.*, (2018) presentan un modelo que permite sin embargo, el modelo que proponen considera la descripción de 9 reacciones biológicas, lo que implica mayor complejidad en su implementación.

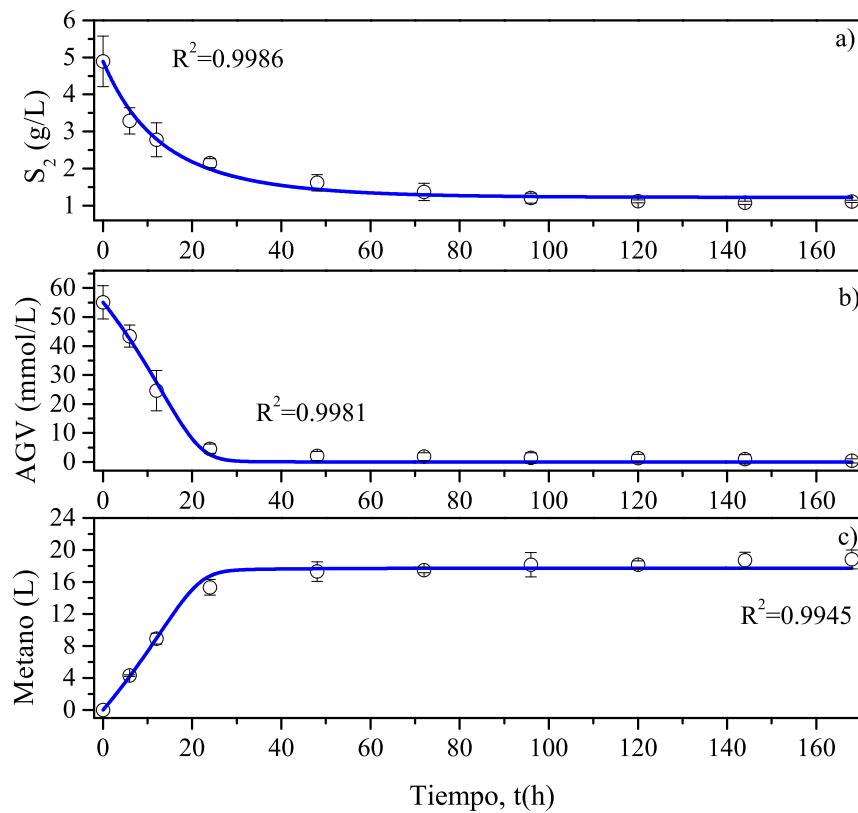


Figura 4.2: Dinámica del modelo reducido para la DA de vinaza tequilera: a) DQO, b) AGV c) Volumen acumulado de metano

Tabla 4.1: Parámetros estimados para la DA de vinaza tequilera

Parámetro	Unidades	Valor	Reportado	Referencia
$\mu_{a_{\max}}$	h^{-1}	0.011	0.02	Robles-Rodriguez <i>et al.</i> , 2013
K_{S_2}	g/L	23.87	3.5	Robles-Rodriguez <i>et al.</i> , 2013
Y_{X_a/S_2}^{-1}	g_{X_a}/g_{S_2}	84.07	42.14	Bernard <i>et al.</i> , 2001
K_{d_a}	h^{-1}	0.046	0.02	Weedermann <i>et al.</i> , 2015
$\mu_{m_{\max}}$	h^{-1}	0.031	0.02	Robles-Rodriguez <i>et al.</i> , 2013
K_{AGV}	$mmol/L$	13.29	16	Robles-Rodriguez <i>et al.</i> , 2013
$K_{I_{AGV}}$	$mmol/L$	106.11	729	Robles-Rodriguez <i>et al.</i> , 2013
K_{d_m}	h^{-1}	0.0002	0.02	Weedermann <i>et al.</i> , 2015
Y_{AGV/X_a}	$mmol/g$	76.64	116.5	Bernard <i>et al.</i> , 2001
$Y_{X_m/AGV}^{-1}$	$mmol/g$	32.17	268	Bernard <i>et al.</i> , 2001
Y_{CH_4/X_m}	$mmol/g$	78.33	453	Bernard <i>et al.</i> , 2001

4.1.2. Reactor por lotes secuencial

Operación experimental

El proceso se llevó a cabo en un reactor de flujo ascendente (AnSBR) en una operación por lotes secuencial a 38°C. El modo de operación consistió en cuatro etapas, alimentación, reacción, sedimentación y recambio. En la etapa de alimentación el reactor fue cargado con un volumen útil de 1.2 L. La reacción se llevó acabo durante 5 días y después se dejó sedimentar para conservar la mayor cantidad de biomasa, posteriormente se extrajo 0.85 L del efluente, y se realimentó con el sustrato crudo para llevar a cabo la reacción nuevamente. La realimentación se realizó de manera consecutiva durante 16 secuencias, donde se tomaron mediciones de DQO, AGV y biogas. Los datos experimentales se muestran en la Figura 4.3, donde es posible observar que cada 5 días las concentraciones de DQO y AGV se incrementan (Figura 4.3a y 4.3b), lo que corresponde con una secuencia. Por otro lado, para la concentración de AGV se tiene 1 dato por día para 8 de las 16 secuencias. Mientras que para el flujo de

metano se cuenda con un dato por día de manera consecutiva, el cual se gráfica como metano acumulado (Figura 4.3c).

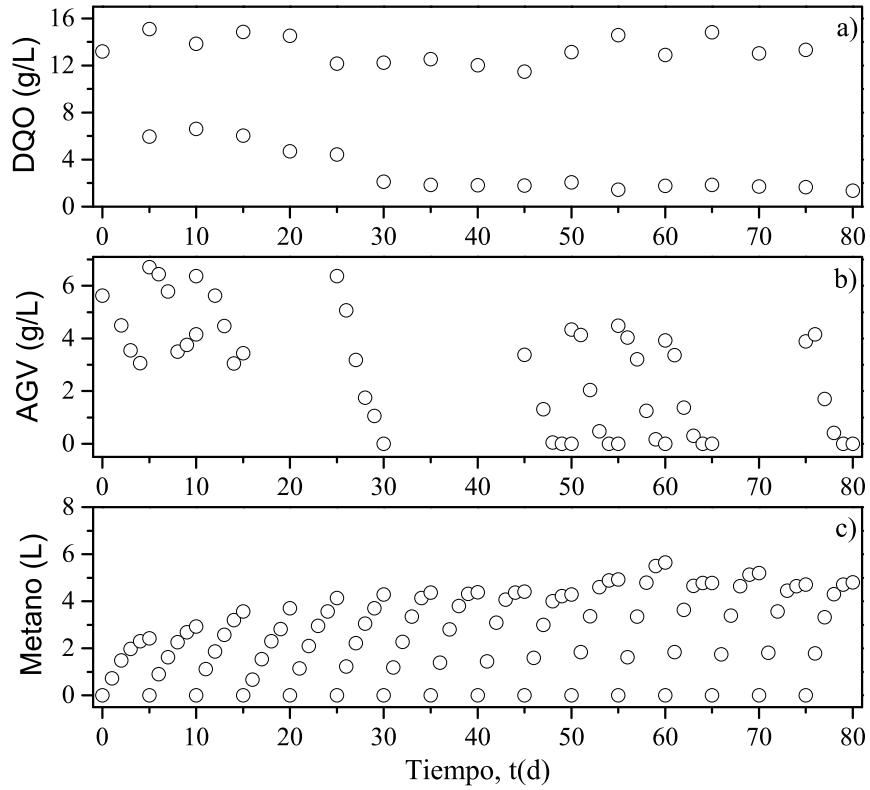


Figura 4.3: Mediciones experimentales de un reactor por lotes secuencial: a) DQO, b) AGV y c) volumen acumulado de metano

Reducción del modelo

La reducción del modelo se realiza de manera análoga al caso anterior, dado que las características del sustrato son las mismas y la operación puede considerarse como un reactor por lotes para cada una de las secuencias. Por lo tanto, las Ecs. (4.1)-(4.5), pueden describir la dinámica de las secuencias individuales. Sin embargo, el modelo reducido deberá ser resuelto de manera iterativa una vez por cada una de las 16 secuencias, relacionandolas a partir de la concentración de la biomasa. Es decir, la concentración inicial de la biomasa de cada

secuencia será una fracción de la concentración final de la secuencia anterior.

Estimación de parámetros

La estimación de los parámetros se realizó de manera independiente para las secuencias 2, 6 y 11-13, como se muestra en la Figura 4.4, donde se verificó la capacidad del modelo de predecir el comportamiento dinámico de la DA de vinaza tequilera en una operación por lotes incluso con poca información experimental (solo dos datos de la DQO, inicial y final), obteniendo altos valores del coeficiente de determinación ($R^2 > 0.98$ para AGV y $R^2 > 0.96$ para metano). Se observa que en la secuencia 2 se presentan dificultades para describir el comportamiento del AGV (Figura 4.4b), principalmente para los últimos dos días de operación debido al incremento en su concentración, la cual puede estar asociada a un error de medición, o bien, a una acumulación de AGV debido al bajo consumo por las arqueas metanogénicas, lo cual tendría sentido si se considera que en ese periodo la producción de metano fue baja (Figura 4.4c).

Los valores de los parámetros ajustados se reportan en la Tabla 4.2 los cuales corresponden con lo reportado en la literatura y los estimados en el reactor por lotes (Tabla 4.1). Estos parámetros se muestran consistentes por cada una de las secuencias y en algunos casos la diferencia entre ellos no es significativa, tal como las constantes de mantenimiento (K_{d_a} y K_{d_a}) y el rendimiento de consumo del sustrato S_2 (Y_{X_a/S_2}). Mientras que otros parámetros si presentan cambios importante como el caso de $\mu_{m_{max}}$, el cual duplicó su valor. Por otro lado, también es importante notar que los cambios de cada uno de los parámetros presentan tendencias crecientes o decrecientes aproximadamente constantes respecto al número de secuencias

Para mostrar el alcance del modelo propuesto en el sistema secuencial completo, se propone el promedio de los parámetros estimados y entre cada lote se consideró a la disminución de la concentración de la biomasa dada por el volumen de recambio correspondiente con la operación física del proceso. Es decir, la concentración inicial de la secuencia $i + 1$, deberá de ser una fracción de la concentración final de la secuencia i como: $X_{i+1} = \xi X_{jfinal}$, con $1 > \xi > 0$, donde ξ fue un parámetro estimado.

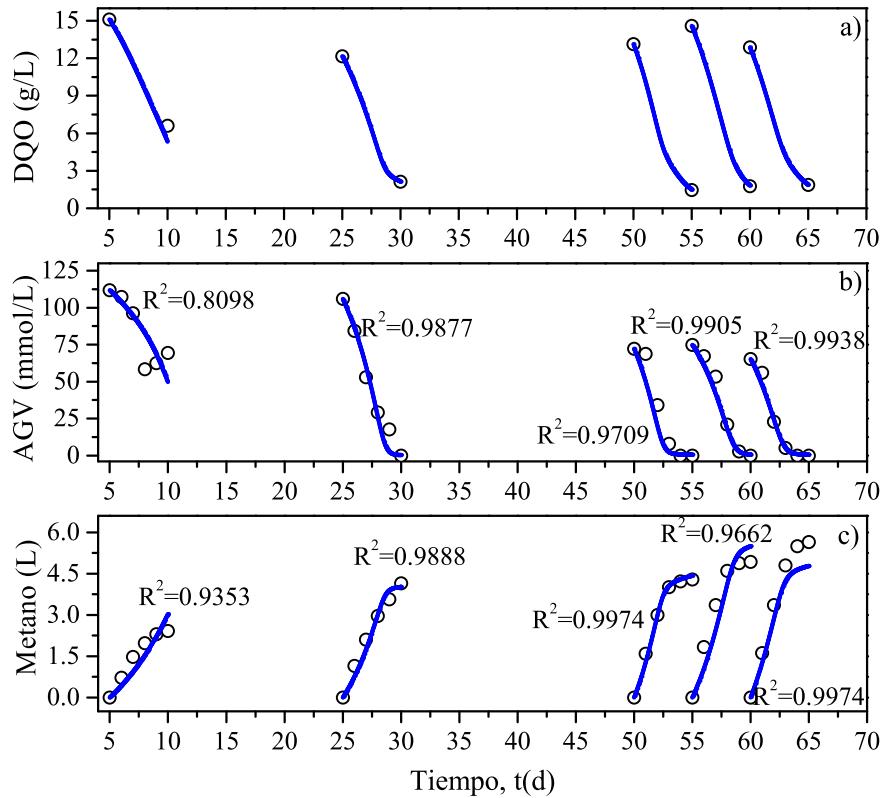


Figura 4.4: Dinámica del modelo reducido para 5 secuencias distintas a) S_2 b)AGV y c) volumen de metano

La Figura 4.5 muestra la simulación de las 16 secuencias, donde se presenta una buena correspondencia entre el modelo y los datos experimentales, ($R_{global}^2 > 0,80$ para DQO y AGV; y $R_{global}^2 > 0,70$ para metano). Sin embargo, se observa una diferencia importante para las primeras 5 secuencias, principalmente en la dinámica de la concentración de AGV (Figura 4.5b) y metano acumulado (Figura 4.5c), donde el modelo predice un consumo total de los AGV y una producción dos veces mayor de metano. Lo que indica que el modelo considera un rendimiento del proceso mucho mayor al rendimiento real, que concuerda con las variaciones de los parámetros de la Tabla 4.2. Esta variación entre la predicción del modelo y los datos experimentales puede estar asociado a una adaptación microbiana debido al paso de las secuencias lo que corresponde con la operación experimental, donde la mayor cantidad

Tabla 4.2: Parámetros estimados para diferentes secuencias de un reactor por lotes secuencial

Parámetro	Secuencia 2	Secuencia 6	Secuencia 11	Secuencia 12	Secuencia 13
$\mu_{a_{\max}} (h^{-1})$	0.0575	0.0516	0.0608	0.0680	0.0683
$K_{S_2} (g/L)$	8.26	8.32	9.52	12.60	12.88
$Y_{x_a/S_2}^{-1} (g/g)$	1.198	1.237	1.307	1.459	1.466
$K_{d_a} (h^{-1})$	0.0158	0.0149	0.0138	0.0141	0.0136
$\mu_{m_{\max}} (h^{-1})$	0.014	0.019	0.025	0.021	0.029
$K_{AGV} (mmol/L)$	20.69	18.74	19.32	18.55	21.89
$K_{I_{AGV}} (mmol/L)$	95.74	108.72	110.38	106.16	144.15
$K_{d_m} (h^{-1})$	0.0018	0.0017	0.0014	0.0013	0.0012
$Y_{AGV/X_a} (mmol/g)$	3.954	3.376	3.263	3.219	4.258
$Y_{X_m/AGV}^{-1} (g/mmol)$	277.77	302.99	254.01	215.23	188.80
$Y_{CH_4/X_m} (mmol/g)$	354.05	362.31	428.72	439.00	432.20

de biomasa es sedimentada para su conservación por cada una de las secuencias. Por otro lado, la dinámica de la concentración de la biomasa corresponde con la física del proceso, observando que durante la etapa de reacción se presenta un crecimiento y muerte de los microorganismos, mientras que durante la etapa de recambio, su concentración disminuye debido a la extracción del efluente y la adición de sustrato (Figura 4.5d). Para tener una métrica que permita determinar la relevancia de las variaciones de cada uno de los parámetros se realizó el análisis de sensibilidad paramétrica.

La Figura 4.6b se observa que para la $\mu_{m_{\max}}$ exhibe mayor sensibilidad en la producción de los AGV y en menor medida en la producción de metano (Figura 4.4c), donde Y_{CH_4/X_m} también mostró una alta sensibilidad. Este parámetro está relacionado con la cantidad de metano producido por las arqueas metanogénicas, y mostró un incremento a lo largo del proceso. Por otra parte, K_{AGV} resultó ser el parámetro más sensible del modelo para la dinámica de AGV y CH_4 , con ordenes de magnitud muy superiores al resto. Mientras que

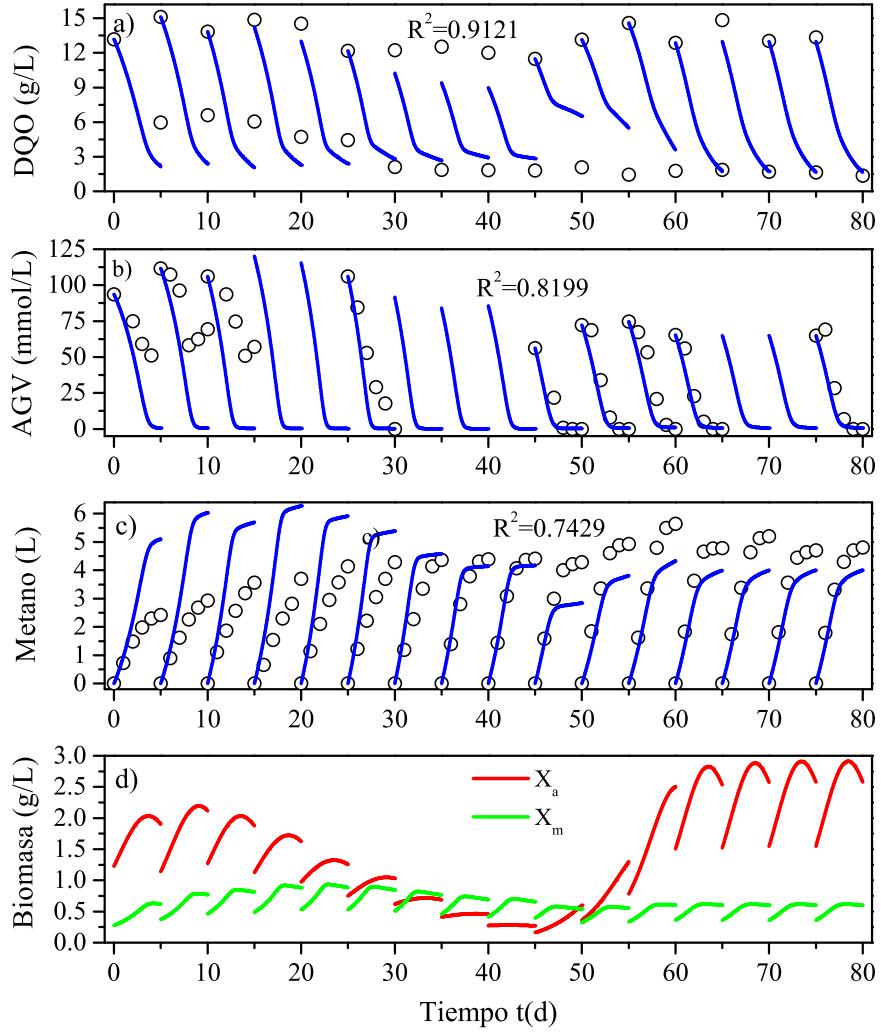


Figura 4.5: Dinámica del proceso de DA para 16 secuencias utilizando los parámetros promedio a) S_2 b)AGV c) volumen de metano acumulado y d) Biomasa

para el caso de la dinámica del sustrato S_1 (Figura 4.4a), $\mu_{a_{max}}$ es quien muestra una mayor sensibilidad. Esta alta sensibilidad de los parámetros descritos coincide con la consideración de la adaptación microbiana, ya que μ_{max} y K_{AGV} están relacionados con la afinidad entre el sustrato y los consorcios microbianos. μ_{max} representa la velocidad máxima de multiplicación que puede alcanzar el microorganismo debido al consumo del sustrato. Mientras que, K_{AGV} es la afinidad de los organismos al sustrato, entre mayor afinidad mayor será el valor de K_{AGV} .

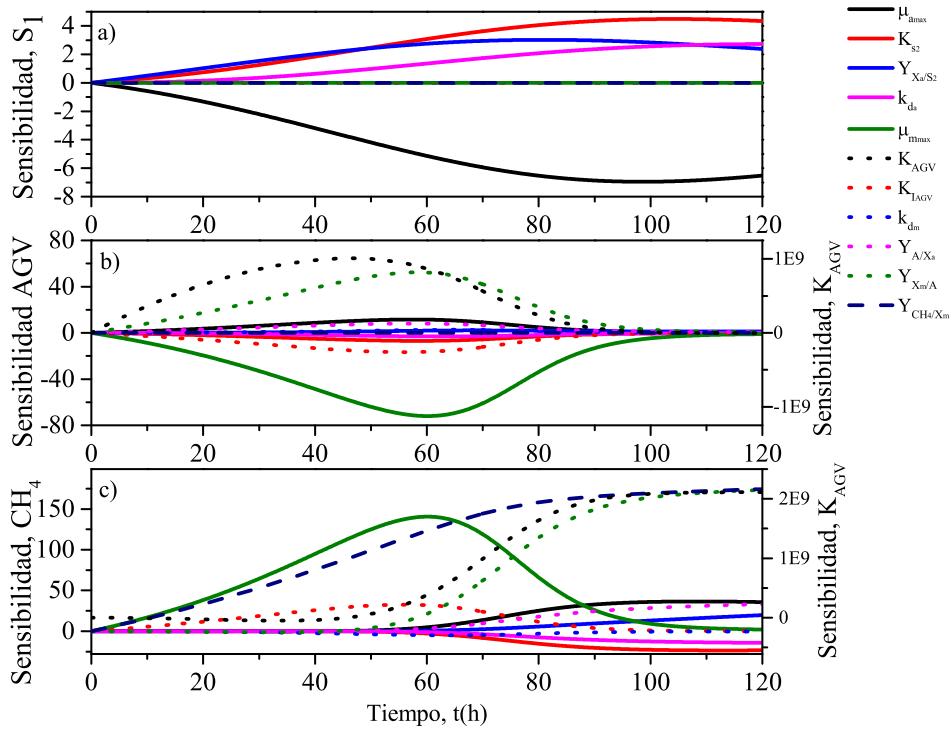


Figura 4.6: Análisis de sensibilidad paramétrica para el modelo matemático de vinaza tequilera en condiciones mesofílicas a) S_1 b) AGV y c) volumen de metano acumulado

A partir del análisis de sensibilidad paramétrica local, es posible definir los valores de los parámetros más sensibles como una función respecto al número de secuencias, lo cual puede estar bien relacionado con la adaptación de las arqueas al proceso. Para este caso, a partir de las tendencias de los valores de los parámetros mostradas en la Tabla 4.2, se proponen los valores de $\mu_{m_{max}}$, K_{AVG} y Y_{CH_4/X_m} como una función lineal dependientes del número de secuencias.

Partiendo de las funciones propuestas a los parámetros sensibles, se realizó la simulación del proceso completo para las 16 secuencias (Figura 4.7) con los valores estimados de $\xi = 0,6$ y 1.23 g/L y 0.277 g/L para la concentración inicial de biomasa acidogénica y metanogénica, respectivamente. En la Figura 4.7 se puede apreciar una buena correspondencia entre los datos experimentales y el modelo propuesto ($R^2 > 0,92$), a pesar de ello se presentan

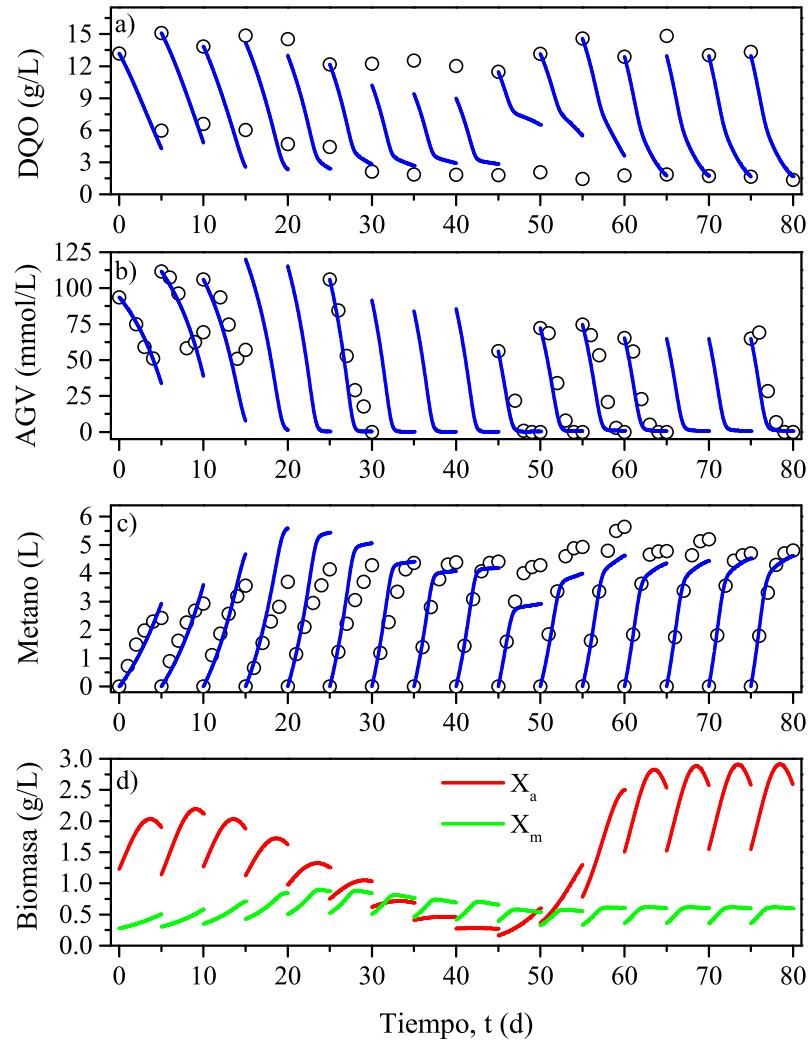


Figura 4.7: Dinámica del proceso de DA para 16 secuencias consecutivas a) S_2 b) AGV y c) volumen de metano acumulado d) Biomasa

mayores dificultades para describir la dinámica de la DQO, lo que puede estar relacionado con la falta de información experimental. Para el caso de la dinámica de la concentración de AGV, se tiene diferencias significativas para los valores finales de las secuencias 2 y 3, relacionadas con el incremento de la concentración de AGV en los últimos días del proceso, lo cual solo podría ser explicado por una desactivación de las arqueas metanogénicas o por un incremento sustancial de la actividad de la biomasa acidogénica. Para ambos casos, el

modelo no considera este tipo de fenómenos. A pesar de ellos, estas ligeras desviaciones sobre la descripción de las primeras secuencias no limitan la predicción del modelo sobre el proceso global.

Por otro lado, para la producción de metano se tienen un ajuste más preciso, con pequeñas diferencias para las secuencias 4 y 5. Sin embargo, esta diferencia se debe a la falta de información de la concentración de AGV para esas secuencias, la cual está directamente relacionada con la producción de metano. Cabe resaltar que a pesar de que los datos experimentales posteriores a la secuencia 13 no fueron considerados para la estimación de los parámetros, el modelo es capaz de predecir el comportamiento de las últimas secuencias (14-16) de manera precisa. Aunado a esto, es posible observar la dinámica de la concentración de la biomasa, la cual corresponde con la física del proceso (Figura 4.7d), ya que durante la etapa de reacción se presenta un crecimiento y muerte de los microorganismos. Mientras que, durante la etapa de recambio, la concentración disminuye debido a la extracción del efluente y la adición de sustrato. Por otro lado, se muestra un estado estacionario para la concentración de cada uno de los consorcios microbianos.

4.2. Caso 2: Hidrolizado ácido de bagazo de agave

En la DA a partir de HABA se utilizó como inoculo un lodo proveniente de un digestor anaerobio de la destilería Casa Herradura localizada en Amatitán, Jalisco. Por su parte, los hidrolizados ácidos de bagazo fueron proporcionados por la UTJ (Universidad Tecnológica de Jalisco), ubicada en Guadalajara, Jal. Durante la operación del proceso se monitorearon las concentraciones de DQO y AGV, así como el flujo de biogás generado.

4.2.1. Producción de metano

Operación experimental

Para este caso de estudio, se realizó una operación continua utilizando un reactor de tanque agitado de flujo ascendente con un volumen de trabajo 1.55 L. La operación del reactor

consistió en 3 diferentes etapas con cargas de volúmenes aplicadas (CVAs) entre $1.8 - 5 gDQOL - 1d - 1$ durante 111 días como se muestra en la Tabla 4.3. El incremento de la CVA consistió en mantener el TRH mientras que la concentración de DQO del sustrato se incrementaba. Durante la operación del proceso se monitoreó la concentración de DQO, AGV y el flujo de biogás (Figura 4.8), así como las concentraciones de entrada de DQO y AGV (Figura 4.9).

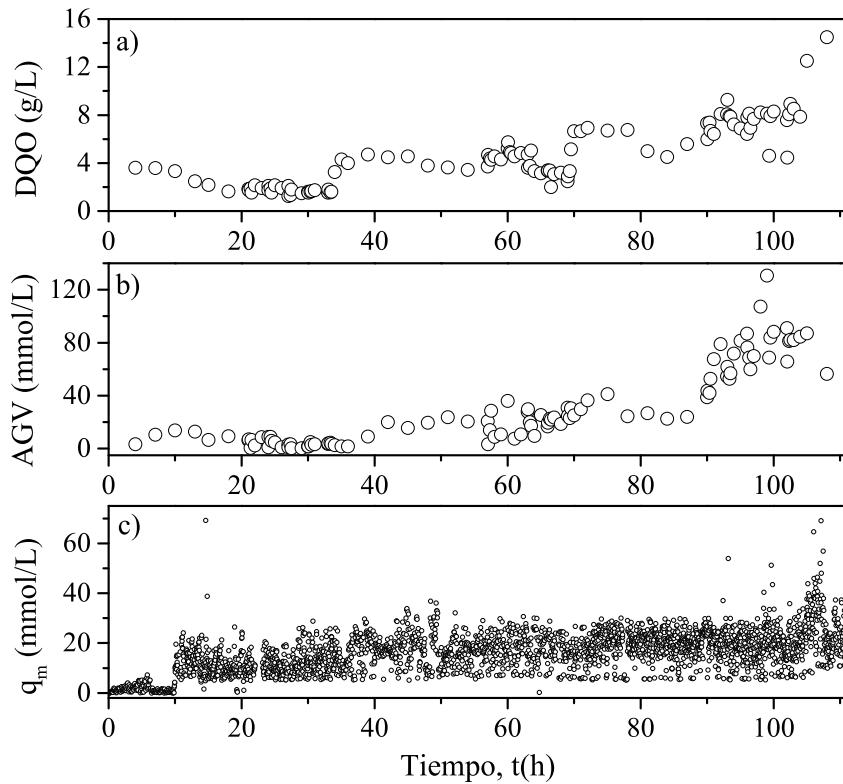


Figura 4.8: Mediciones experimentales de la DA de HABA

Reducción del modelo

De manera análoga al caso de estudio anterior, se puede realizar una simplificación al modelo propuesto en las Ecs. (3.4-3.13) considerando una operación continua y que se cuenta con un sustrato previamente hidrolizado, lo que permite despreciar la etapa hidrolítica (Ecs.

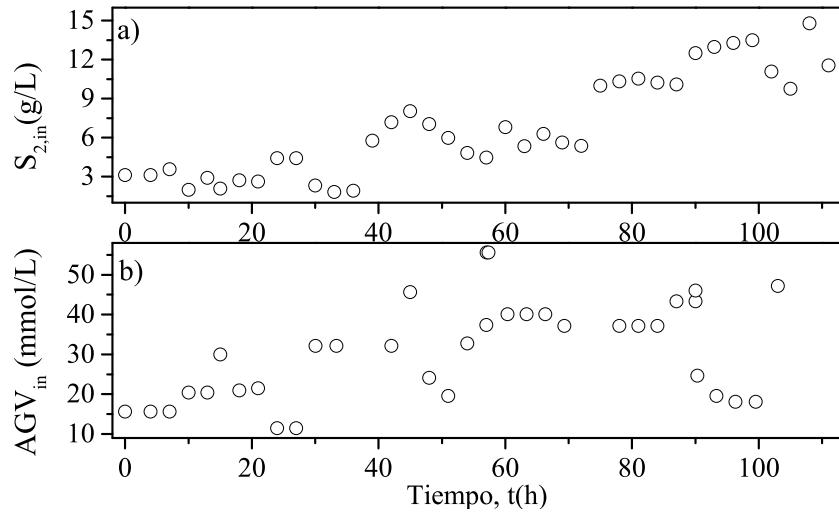


Figura 4.9: Mediciones experimentales de la concentración de entrada en la DA de HABA

Tabla 4.3: Concentración del sustrato para la evaluación de cada nivel de CVA

Etapa	DQO $gDQOL^{-1}$	CVA $gDQOL^{-1}D^{-1}$	Días
I	5.3	1.8	0-36
II	10.1	3.4	34-70
III	14.9	5	70-111

3.4- 3.6), resultando:

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2,in} - S_2) - \frac{\mu_a X_a}{Y_{X_a/S_2}} \quad (4.6)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = (\mu_a - K_{d_a} - \alpha D) X_a \quad (4.7)$$

$$\frac{dAGV}{dt} = D(AGV_{in} - AGV) + \mu_a X_a Y_{AGV/X_a} - \frac{\mu_m X_m}{Y_{X_m/AGV}} \quad (4.8)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = (\mu_m - K_{d_m} - \alpha D) X_m \quad (4.9)$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = \mu_m X_m Y_{CH_4/X_m} \quad (4.10)$$

Estimación de parámetros

Nuevamente, para la estimación de los parámetros del modelo reducido se consideró la concentración de AGV en milimoles y a $S_2 = DQO - \eta AGV$. Las concentraciones en la alimentación $S_{2,in}$ y AGV_{in} se aproximaron a una función continua utilizando una interpolación lineal. La Figura 4.10 presenta el comportamiento dinámico de las concentraciones de DQO_{total} y AGV, así como producción de metano a lo largo de todas las condiciones bajo las cuales fue evaluado experimentalmente. Se puede notar que el modelo propuesto muestra un ajuste adecuado para las diferentes cargas orgánicas utilizadas. Así mismo es posible observar el comportamiento dinámico de aquellas variables que en la operación, no pudieron ser monitoreadas, tal como las concentraciones de los diferentes consorcios microbianos. En la Figura 4.11, se muestra el comportamiento dinámico de la concentración de biomasa acidogénica y metanogénica predicha, donde se puede identificar la disminución de las concentraciones de biomasa con respecto de los valores iniciales. Dicha disminución puede ser explicada por una diferencia entre la concentración de acidógenos y metanógenos que inicialmente se consideró presente en el inóculo y/o, debido al proceso de adaptación de las poblaciones al nuevo sustrato dado por el HABA.

Con base en estos resultados, se comprobó que es posible particularizar el modelo propuesto para el análisis y estimación de parámetros del proceso de digestión anaerobia con el empleo de residuos de la industria tequilera, particularmente para el tratamiento de hidrolizados ácidos de bagazo de agave. Adicionalmente, se verificó que el modelo reducido puede ser utilizado para predecir el comportamiento del sistema ante la presencia de perturbaciones como son incrementos en la carga orgánica (CVA).

Finalmente, con respecto a los parámetros calibrados (Tabla 4.4), sus valores concuerdan con lo reportado en la literatura (Tabla 4.1), así como el comportamiento observado en el sistema durante la etapa experimental. De hecho, se corrobora que las arqueas metanogénicas ven afectado su desarrollo en reactores tipo CSTR comparado con el desarrollo que tendrían en reactores empacados de biopelícula (PBR) (Rittmann *et al.*, 2018). En contraste, las bacterias

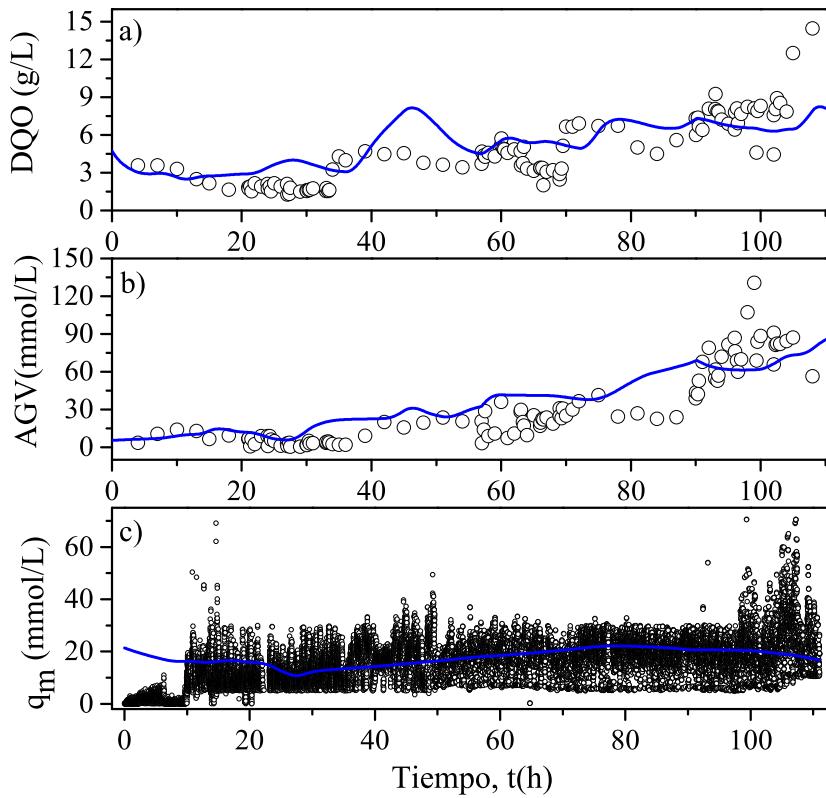


Figura 4.10: Dinámica del modelo reducido para la DA de HABA

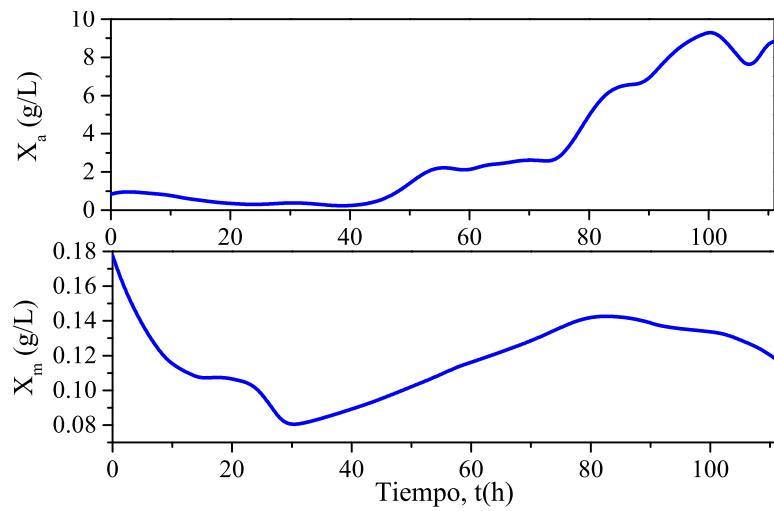


Figura 4.11: Dinámica de las variables no medidas en la DA de HABA

acidogénicas presentaron un mejor desarrollo como consecuencia de incremento de CVAs.

Tabla 4.4: Parámetros estimados para la DA de HABA

Parámetro	$\mu_{a_{\max}}$	K_{S_2}	Y_{X_a/S_2}^{-1}	K_{d_a}	$\mu_{m_{\max}}$	K_{AGV}	$K_{I_{AGV}}$	K_{d_m}	Y_{AGV/X_a}	$Y_{X_m/AGV}^{-1}$	Y_{CH_4/X_m}
Valor	1.2	8.06	1.13	0.048	0.036	3.48	231.98	0.001	6.457	144.035	560.69

4.3. Caso 3: Lactosuero

Para este caso de estudio, se utilizó como sustrato lactosuero crudo colectado en el municipio de Coacozelintla, Veracruz, y como inóculo lodo de un reactor anaerobio operado a 33 °C, pH = 8, TRH = 30 días; alimentado con lactosuero (3,6g/Ld). Los datos experimentales fueron obtenidos en el laboratorio 34a en la Facultad de Ciencias Químicas - Xalapa, de la Universidad Veracruzana, en un reactor de flujo ascendente (AnSBR).

4.3.1. Producción de AGV

Operación experimental

La producción de AGV se realizó durante 120 horas en un digestor en operación por lotes con un volumen de 3.2 L, a condiciones mesofílicas ($T=30.25$ °C) y un pH = 7.43 con una relación S/I = 25.86 g_{DQO}/g_{SSV} . Cada 8 horas aproximadamente, se realizaron mediciones de las concentraciones de los compuestos correspondientes a S_1 (Figura 4.12a), así como la concentración de DQO y AGV (Figura 4.12b). Además se le dio seguimiento a la concentración de sólidos volátiles suspendidos (SSV) con mediciones cada 25 horas (Figura 4.12c). Debido a la duración del proceso y la finalidad del experimento, no se determinó el volumen de biogas producido, pues se considera que la etapa metanogénica comienza pasado los 5 días de operación.

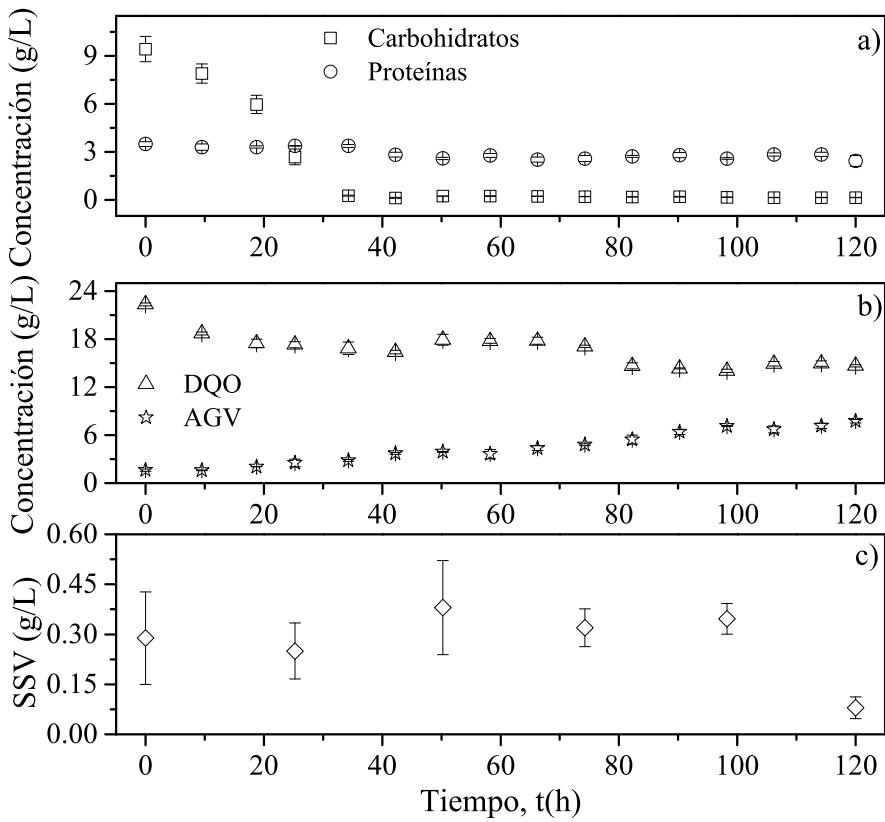


Figura 4.12: Mediciones experimentales de la producción de AGV

Reducción del modelo

Tomando en cuenta los tiempos de operación para la producción de AGV y la falta de información del volumen de gas generado, se pueden despreciar las Ecs. (3.11)-(3.13), así como las entradas y salidas debido a la configuración del reactor, por lo que el modelo matemático descrito en metodología puede reducirse como :

$$\frac{dX_h}{dt} = (\mu_{h_{S_1}} - K_{d_h}) X_h \quad (4.11)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = (\mu_a - K_{d_a}) X_a \quad (4.12)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -\frac{\mu_h X_h}{Y_{X_h/S_1}} \quad (4.13)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = \mu_h X_h Y_{S_2/X_h} - \frac{\mu_a X_a}{Y_{X_a/S_2}} \quad (4.14)$$

$$\frac{dAGV}{dt} = \mu_a X_a Y_{AGV/X_a} \quad (4.15)$$

Estimación de parámetros

A partir de las ecuaciones anteriores y los datos experimentales reportados (DQO, carbohidratos, proteínas, AGV y SSV) se realiza la estimación de los parámetros del modelo considerando a los carbohidratos y proteínas como S_1 , los SSV como la suma de X_h y X_a y a la diferencia de la DQO menos carbohidratos, proteínas y AGV medidos en equivalente DQO como S_2 . Los parámetros estimados se reportan en la Tabla 4.5, los cuales son consistentes con los valores reportados en la literatura.

Tabla 4.5: Parámetros estimados para la producción de AGV

Parámetro	K_h	K_{d_h}	Y_{X_h/S_1}	$\mu_{a_{\max}}$	K_{S_2}	K_{d_a}	Y_{S_2/X_h}	Y_{X_a/S_2}	Y_{AGV/X_a}
Valor	0.0046	0.046	26.85	0.468	2.7	0.338	11.25	0.985	12.034

Por su parte, la simulación dinámica del proceso con los parámetros estimados se muestra en la Figura 4.13, donde es posible notar que se tiene una buena correspondencia entre los datos experimentales y el modelo propuesto ($R^2_{global} > 0.85$) siendo la dinámica del S_1 y los AGV los que muestran un mejor ajuste. Cabe resaltar que, para este caso de estudio se cuenta con información de la dinámica de la biomasa, obteniendo una buena aproximación entre los datos y el modelo matemático. En contraste con lo reportado por Blanco *et al.*, (2019), donde consideraron un solo consorcio microbiano para la producción de AGV y el ajuste de los datos de biomasa no fue el adecuado, ya que el modelo no capturó la dinámica de crecimiento y muerte de los microorganismos. Esto indica que la estructura de las Ecs. (3.6), (3.9) y (3.12) contienen los elementos representativos de la dinámica de la biomasa en la DA.

A pesar de que, la simplificación al modelo ADM1 propuesto por Blanco *et al.*, (2019) para la descripción de la dinámica de AGV a partir de lactosuero no predijo de manera adecuada la dinámica de la biomasa, si presentó una buena aproximación sobre la dinámica de los ácidos

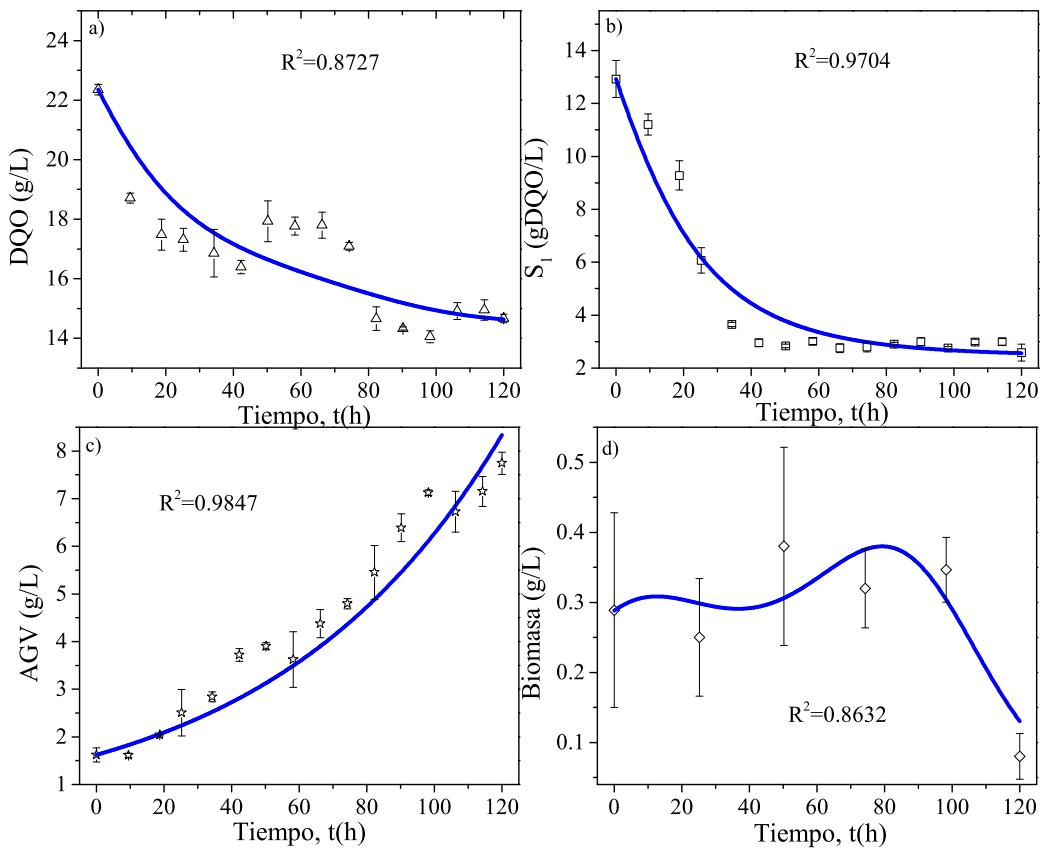


Figura 4.13: Dinámica del modelo reducido para la producción de AGV a) DQO b) S_1 c) AGV y d) SSV

grasos al incorporar las mediciones de pH disponibles. Esta adición sobre la dinámica del pH puede ser fácilmente adaptada al modelo propuesto como se muestra a continuación.

4.3.2. Producción de AGV incorporando mediciones de pH

Operación experimental

La fermentación anaeróbica del suero de queso crudo se realizó en un reactor AnSBR con un volumen efectivo de 5.1 L y un TRH=120 h para cuatro diferentes condiciones de operación. Cada experimento se realizó en lotes de forma independiente, es decir, después de un experimento, el digestor se descargó por completo y la siguiente ejecución se cargó

posteriormente. La operación del proceso se llevó a cabo en condiciones mesofílicas, considerando dos temperaturas, 35 y 40 °C; y dos valores de pH, 5.5 y 7.5. Los valores de pH y temperatura coinciden con las condiciones informadas, donde la operación es estable y se favorece la producción de VFA (Lee *et al.*, 2010 y Calero *et al.*, 2018), donde se determinaron las concentraciones de DQO, carbohidratos, proteínas, AGV y el volumen de gas generado. Además se realizó el seguimiento de la serie de tiempo de pH a lo largo del todo el proceso. Para todas las pruebas experimentales realizadas, el sistema de control de pH solo se estableció para evitar la acidificación del sistema, es decir, cuando el pH es inferior al pH inicial, se agrega una solución de NaOH. La Figura 4.14 muestra los perfiles dinámicos del pH, donde se observa que no permanece constante durante la operación del proceso. A un pH inicial = 5.5, el sistema tiende a ser alcalino después de 40 h de operación, alcanzando valores de pH de 6.4 y 7.2 a T = 35 y 40 C, respectivamente. Mientras que a un pH inicial = 7.5, el aumento en el pH se observó después de 90 h de operación, alcanzando valores de pH de 7.7 y 8.1 a T = 35 y 40 °C, respectivamente. Además, se puede notar que cuando el pH comienza a aumentar, la producción de biogás también aumenta, lo que puede deberse a la generación de agentes alcalinos como el bicarbonato de sodio (Kasali *et al.*, 1989). Esto sugiere que los cambios de pH están fuertemente relacionados con la adaptación del consorcio de microorganismos que promueven la generación de biogás.

Reducción del modelo

Para este conjunto de experimentos si se cuenta con información acerca del volumen de biogas generado por lo que se considera el proceso de digestión completo en una operación por lotes. De modo que el modelo propuesto es reducido de la siguiente manera:

$$\frac{dS_1}{dt} = -\frac{\mu_h X_h}{Y_{X_h/S_1}} \quad (4.16)$$

$$\frac{dX_h}{dt} = (\mu_{h_{S_1}} - K_{d_h}) X_h \quad (4.17)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = \mu_h X_h Y_{S_2/X_h} - \frac{\mu_a X_a}{Y_{X_a/S_2}} \quad (4.18)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = (\mu_a - K_{d_a}) X_a \quad (4.19)$$

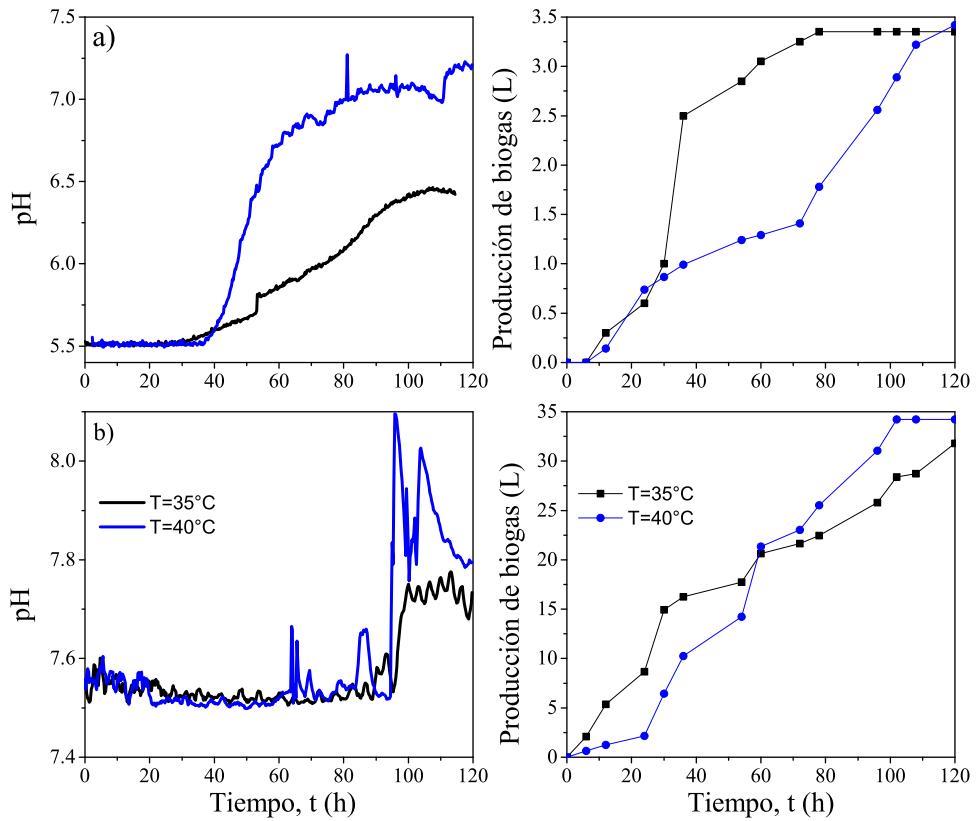


Figura 4.14: Dinámica de pH y producción de biogas a) pH=5.5 y b) pH=7.5

$$\frac{dAGV}{dt} = \mu_a X_a Y_{AGV/X_a} - \frac{\mu_m X_m}{Y_{X_m/AGV}} \quad (4.20)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = (\mu_m - K_{d_m}) X_m \quad (4.21)$$

$$q_{CH_4} = \mu_m X_m Y_{CH_4/X_m} \quad (4.22)$$

Efecto de pH

El efecto del pH se incorpora sobre la tasa de crecimiento de la biomasa acidógena y metanogénica de manera similar a Blanco *et al.*, (2019), de modo que:

$$\mu_{a_{\max}} = \mu_{a_{opt}} \phi_1 \gamma(pH) \quad (4.23)$$

$$\mu_{m_{\max}} = \mu_{m_{opt}} \phi_2 \gamma(pH) \quad (4.24)$$

donde $\gamma(pH)$ esta dado por:

$$\gamma(pH) = \begin{cases} \exp \left[-3 \left(\frac{pH - pH_{\max}}{pH_{\max} - pH_{\min}} \right)^2 \right] & , \quad pH < pH_{\max} \\ 1 & , \quad pH > 1 \end{cases} \quad (4.25)$$

pH_{min} y pH_{max} son los valores mínimos y máximos que se pueden lograr en el proceso. Es importante tener en cuenta que el pH influye principalmente en las bacterias acidogénicas. La modificación al modelo propuesto puede establecer los intervalos de pH donde se favorecerían las actividades de ambos consorcios microbianos.

Estumación de parámetros

Para evaluar el rendimiento del modelo propuesto descrito por las Ecs (4.16) - (4.25), los parámetros del modelo se estimaron utilizando los datos experimentales recopilados para cada condición experimental. La Figura 4.15 muestra los perfiles dinámicos de DQO, AGV y CH_4 obtenidos por el modelo propuesto en comparación con los datos experimentales para todas las combinaciones de pH y temperatura probadas.

Se puede observar que se tiene altos coeficientes de determinación ($R^2 > 0,95$), lo que indica que el modelo propuesto incorporando las mediciones de pH, podría estimar con precisión el comportamiento de las variables clave durante el tratamiento anaeróbico de lactosuero a diferentes condiciones de pH y temperatura. La Tabla 4.6 muestra los valores estimados de los parámetros, que concuerdan con los datos reportados en la literatura (Tabla 4.1) y los obtenidos en este trabajo (Tabla 4.5). Además, cada uno de ellos permanecen en el mismo orden de magnitud para todas las condiciones operativas evaluadas. Sin embargo, es importante de mención que, para cada condición experimental evaluada, los parámetros estimados exhiben un valor diferente, que está asociado con las variaciones en el rendimiento del proceso, donde para cada condición, se obtienen diferentes proporciones de subproductos. Los coeficientes de rendimiento expresan la relación entre los subproductos generados (AGV y biogás) o el material consumido (DQO) por el número de microorganismos en cada consorcio, por lo que se espera que estos coeficientes muestren variaciones significativas. La Tabla 4.6 muestra que

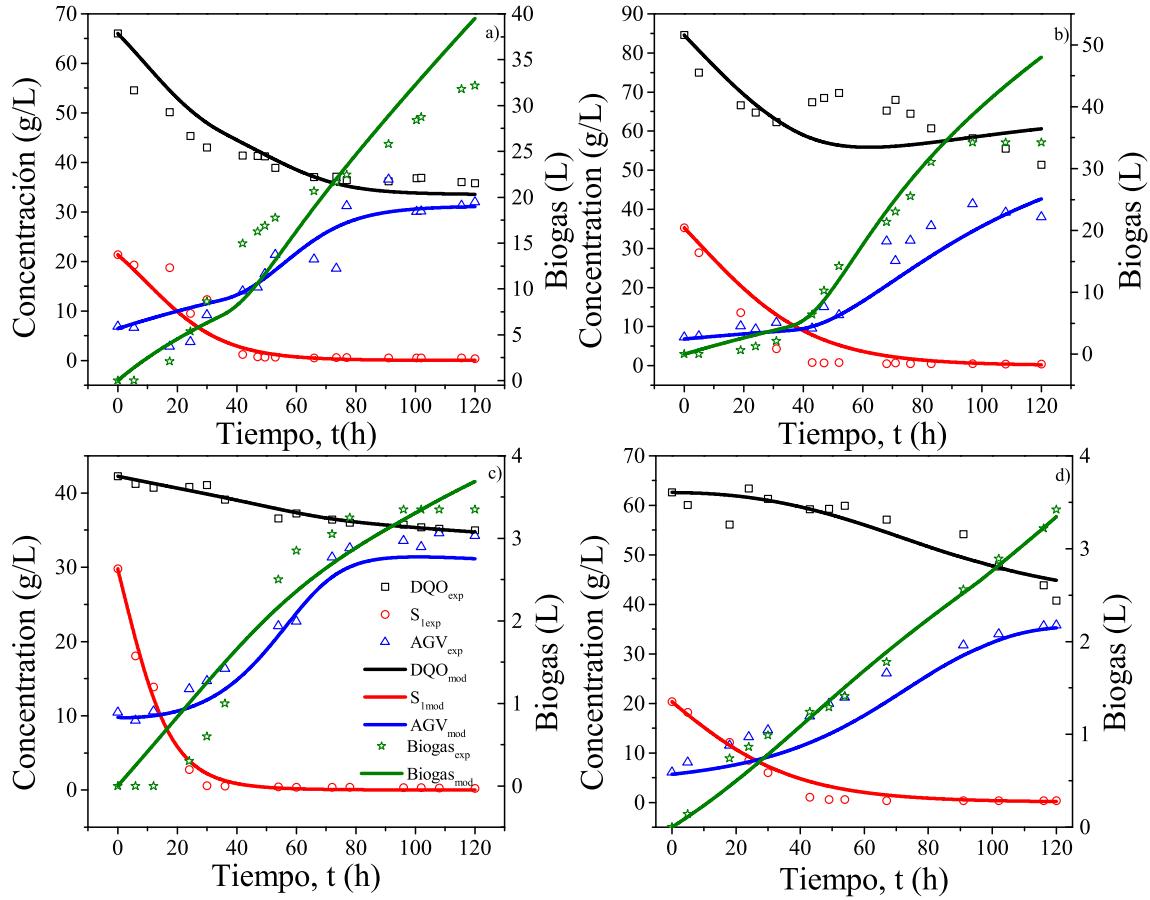


Figura 4.15: Dinámica de las variables clave a diferentes condiciones de operación a) pH = 5.5, T = 35°C, b) pH= 5.5, T = 40°C, c) pH = 7.5, T = 35 °C y d) pH = 7.5, T = 40 °C

las variables Y_{AGV/X_a} , Y_{CH_4/X_m} , Y_{X_a/S_2} y K_{S_2} son las que muestran el mayor porcentaje de cambio. Por ejemplo, el valor de K_{S_2} en condiciones de (pH = 5.5, T = 40°C) y (pH = 7.5, T = 35 °C) es 220.1 y 10.3, respectivamente, es decir, disminuyen en un orden de magnitud.

Al implementar el análisis de sensibilidad local, en la Figura 4.16 se puede corroborar que los parámetros más sensibles son Y_{AGV/X_a} , Y_{CH_4/X_m} , Y_{X_a/S_2} y K_{S_2} . Por lo tanto, para tener un modelo más robusto que pueda predecir el efecto del pH y la temperatura en una amplia gama de condiciones de operación, es posible generar una función de los parámetros que exhiben una mayor variación contra los cambios en el pH y la temperatura. Un modelo

Tabla 4.6: Parámetros estimados para la producción de AGV incluyendo las mediciones de pH

Parámetro	pH=5.5, T=35°C	pH=5.5, T=40°C	pH=7.5, T=35°C	pH=7.5, T=40°C
K_h	0.0025	0.00086	0.0026	0.0013
k_{d_1}	0.0019	0.0016	0.0112	0.003
Y_{X_h/S_1}^{-1}	9.69	26.55	20.93	19.99
$\mu_{a_{\max}}$	0.551	0.139	0.303	0.301
K_{S_2}	76.5	220.151	10.30	16.24
k_{d_2}	0.0110	0.00972	0.099	0.096
Y_{S_2/X_h}	0.00039	0.00087	20.76	23.40
Y_{X_a/S_2}^{-1}	33.65	45.33	0.9405	1.46
Y_{AGV/X_a}	368.465	994.07	13.85	17.32
$\mu_{m_{\max}}$	0.0497	0.0996	0.1884	0.125
K_{AGV}	8.16	2.86	19.30	14.06
$Y_{X_m/AGV}^{-1}$	26.89	84.46	88.74	147.26
k_{d_m}	0.00195	0.00005	0.0312	0.00011
Y_{CH_4/X_m}	489,888.98	250,696.16	152.21	151.146
$K_{I_{AGV}}$	35.43	22.87	408.52	122.69
ϕ_1	0.908	1	0.7610	0.615
ϕ_2	0.1153	0.0854	0.3042	0.310

simplificado puede describirse como un polinomio de primer orden de dos variables, pH y temperatura como:

$$\xi = apH + bT + c \quad (4.26)$$

donde ξ representa los parámetros del modelo; a , b y c son parámetros constantes que deben ser estimados. Teniendo en cuenta los resultados de sensibilidad, se propusieron funciones de temperatura y pH como $Y_{AGV/X_a} = a_1pH + b_1T + c_1$, $Y_{CH_4/X_m} = a_2pH + b_2T + c_2$, $Y_{X_a/S_2} =$

$a_3pH + b_3T + c_3$ y $K_{S_2} = a_4pH + b_4T + c_4$. Para estimar los parámetros a_i , b_i y c_i , $i = 1, 2, 3$ y 4, se realiza el promedio de los parámetros reportados en la Tabla 4.6, y el modelo se reajusta usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Los valores calculados son $a_i = [908.4, -48.859, -163.95, -1.673 \times 10^5]$, $b_i = [0, 0.47, 0, 0]$ y $c_i = [-4434.14, 453.92, 2518.92, 1.26 \times 10^6]$.

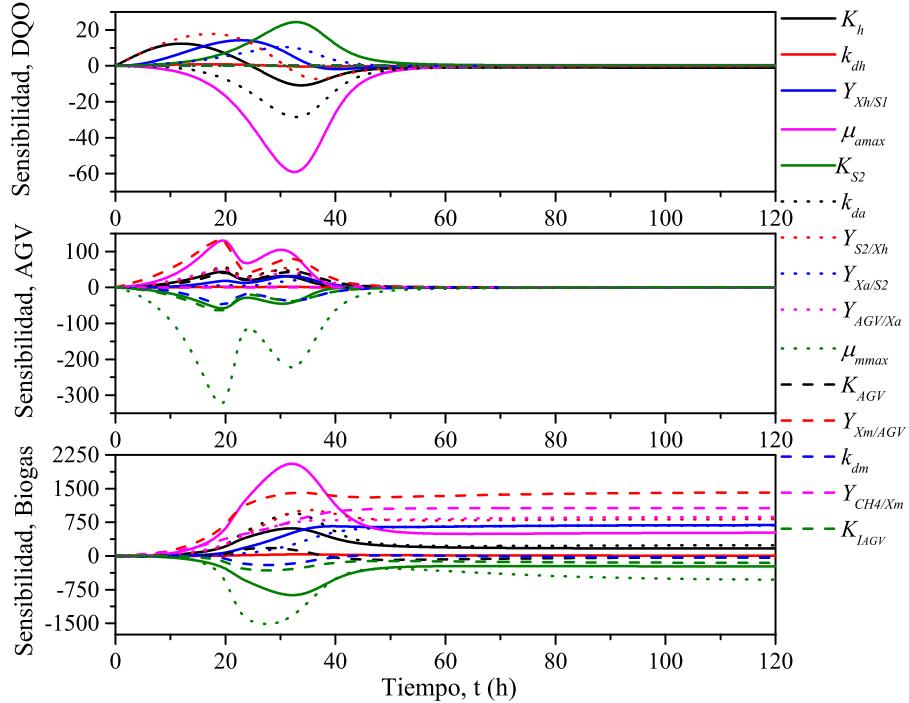


Figura 4.16: Dinámica de las variables clave a diferentes condiciones de operación a) pH = 5.5, T = 35°C, b) pH= 5.5, T = 40°C, c) pH = 7.5, T = 35 °C y d) pH = 7.5, T = 40 °C

Una vez que se han estimado los parámetros del modelo completo (es decir, las funciones propuestas de pH y temperatura), se verifica que el modelo puede estimar el comportamiento dinámico de las variables clave a las condiciones de pH y temperatura evaluadas experimentalmente. La Figura 4.17 muestra la dinámica de la producción de AGV obtenida con el modelo propuesto en comparación con los datos experimentales, donde se identifica que el modelo matemático describe satisfactoriamente el comportamiento dinámico de la producción de AGV para las cuatro condiciones probadas, obteniendo coeficientes de determinación

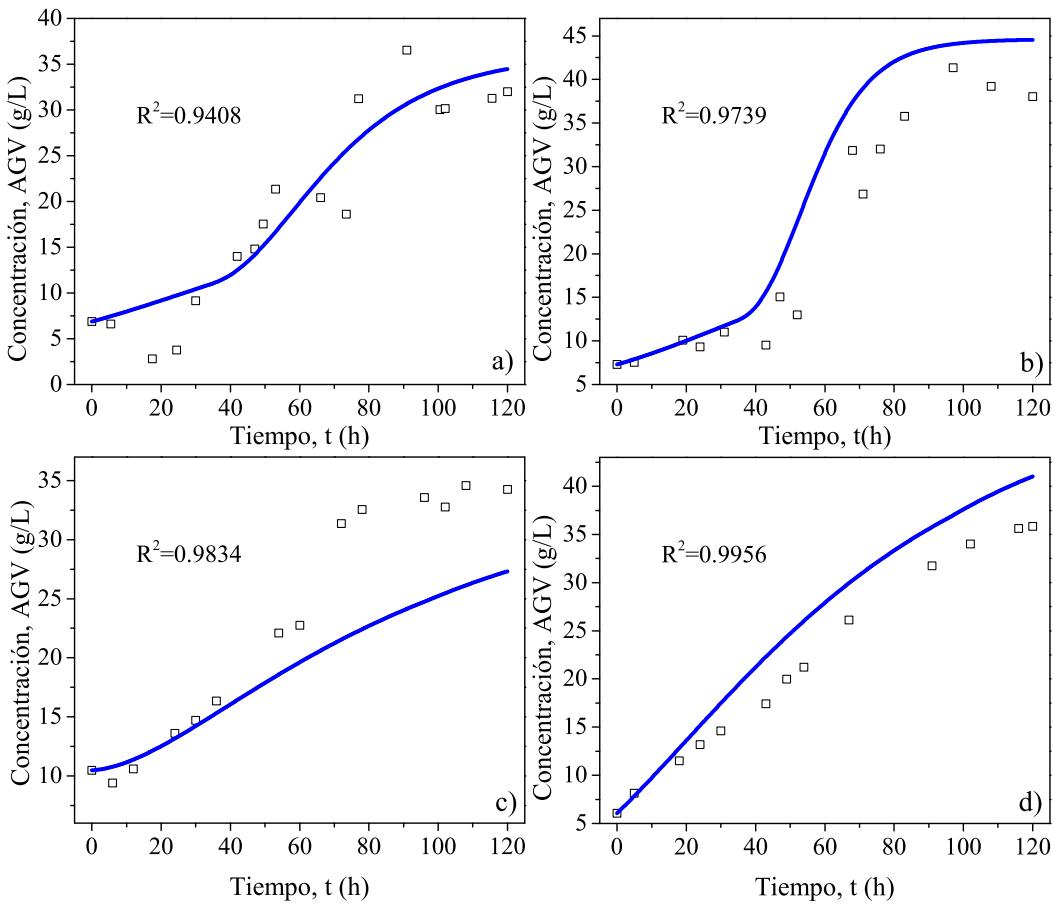


Figura 4.17: Dinámica de AGV incluyendo las funciones de pH y temperatura a diferentes condiciones de operación. a) pH = 5.5, T = 35°C, b) pH= 5.5, T = 40°C, c) pH = 7.5, T = 35 °C y d) pH = 7.5, T = 40 °C

superiores a 0.94. Los mejores ajustes se alcanzan cuando T = 40 °C, que corresponde a donde se obtiene la mayor cantidad final de AGV. Por lo tanto, el modelo propuesto representa correctamente el efecto del pH y la temperatura en el tratamiento anaeróbico del lactosuero.

Finalmente, para identificar la región donde se favorece la producción de AGV y la degradación de DQO, se evalua el modelo con dependencia del pH y la temperatura en el rango de $5 \leq \text{pH} \leq 8$ y $30^\circ \text{C} \leq \text{T} \leq 45^\circ \text{C}$. Considerando un tiempo de simulación de 120 h, la Figura 4.18 muestra los perfiles de producción de VFA y disminución de DQO, encontrando

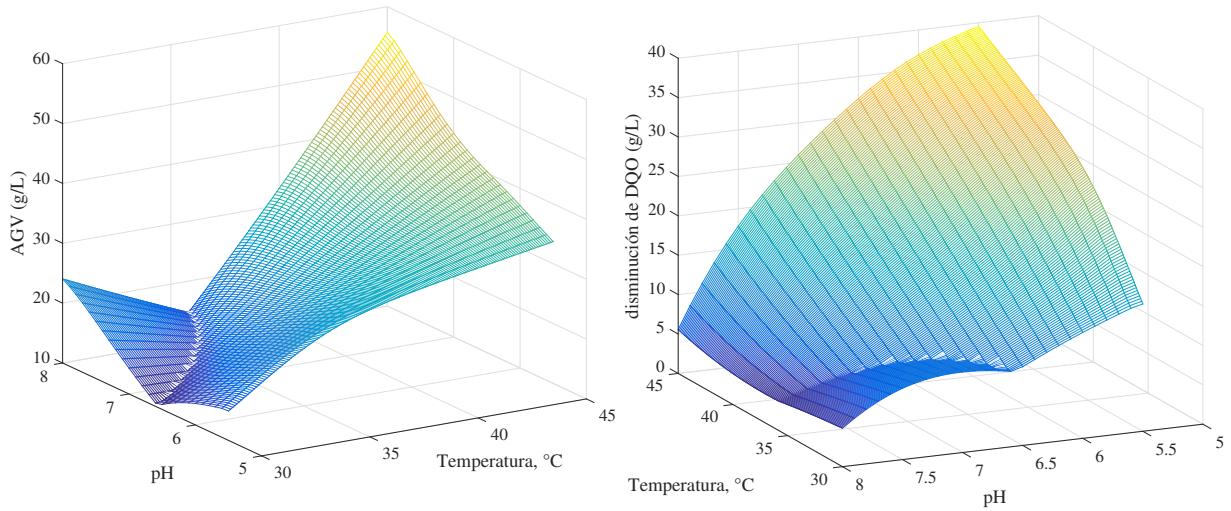


Figura 4.18: Simulación numérica del modelo propuesto en el intervalo de $5 < pH < 8$ y $30^\circ C < T < 45^\circ C$, a) Producción de AGV y b) disminución de DQO (%)

que los resultados de simulación numérica corresponden a los obtenidos experimentalmente.

De acuerdo con la predicción del modelo, se puede observar que las condiciones que favorecen la producción de AGV utilizando lactosuero crudo tienen un pH neutro o alcalino y una temperatura superior a $40^\circ C$. En condiciones de pH controlado, se ha informado que las condiciones que favorecen la generación de AGV utilizando lactosuero como sustrato deben ser un pH ligeramente ácido ($pH = 5.5-6$) en condiciones mesofílicas ($T = 35-37^\circ C$) (Bengtsson *et al.*, 2008 y Calero *et al.*, 2018. Sin embargo, si el pH no se controla, el sistema se autorregula naturalmente en condiciones alcalinas y se favorece la producción de AGV a $pH=7$. Mientras que la mayor eliminación de DQO produce condiciones ácidas.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un modelo matemático robusto y simple para su adaptación a diferentes residuos agroindustriales como vinazas tequileras, hidrolizado ácido de bagazo de agave y lactosuero. El modelo propuesto considera las tres etapas más representativas de la DA, lo que permite incluir una amplia gama de sustratos con diferentes características. Los resultados se realizaron mediante simulaciones numéricas, estimando los parámetros con el método de Levenberg-Marquardt, mostrando una predicción satisfactoria de los datos experimentales en todos los casos de estudio. Los resultados más relevantes se describen como sigue:

- El modelo propuesto considera los fenómenos más representativos de la DA, lo cual permite predecir de manera adecuada las dinámicas de las variables clave del proceso como la concentración de la DQO y los AGV, así como la generación de biogás.
- El modelo generalizado resulta fácilmente adaptable a diferentes condiciones de operación y configuración (e.g. lotes, lotes alimentado y continuo), así como a diferentes sustratos con características particulares.
- Las mediciones macroscopicas clásicas de la DA (e.g. concentración de DQO, carbohidratos, proteínas, AGV y generación de biogás) resultan suficientes para ajustar los parámetros del modelo matemático.

- El análisis de sensibilidad paramétrica permite relacionar las variaciones de los parámetros con los efectos de las variaciones de condiciones de operación (e.g. T, pH) o bien, a algunos otros efectos presentes en el proceso como la adaptación microbiana.
- La estructura del modelo propuesto permite la incorporación de otros fenómenos como los efectos de inhibición por pH.
- El modelamiento matemático es una herramienta útil para evaluar una región de operación y determinar las condiciones que favorezcan el proceso.

5.1. Perspectivas

Para continuar con la investigación se preponen diferentes trabajos a futuro con el fin de validar el modelo propuesto y determinar condiciones de operación que favorezca al proceso.

Caso de estudio I

- Utilizar el modelo propuesto sobre el sistema experimental reportado en Moguel-Castañeda et al., (2020), y a partir del análisis de sensibilidad paramétrica establecer las funciones sobre los parámetros que permitan evaluar el proceso en todo el rango de operación a fin de determinar las mejores condiciones de operación y corroborarlas de manera experimental.
- Realizar mediciones de SSV en una operación por lotes secuencial para corroborar la dinámica de la biomasa.

Caso de estudio II

- Determinar la CVA que maximice la producción de biogás y mejore el rendimiento del proceso.

Caso de estudio III

- Evaluar experimentalmente las condiciones de pH y T que maximizan la producción de AGV.

Bibliografía

- [1] Abarca, D., Martínez, R., Muñoz, J. J., Torres, M. P., & Vargas, G. (2010). Residuos de café, cacao y cladodio de tuna: Fuentes promisorias de fibra dietaria. *Revista Tecnológica-ESPOL*, 23(2).
- [2] Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. (2003). Applications of the anaerobic digestion process. *Biomethanation II*, 1-33.
- [3] Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in energy and combustion science*, 34(6), 755-781.
- [4] Arreola-Vargas, J., Jaramillo-Gante, N. E., Celis, L. B., Corona-González, R. I., González-Álvarez, V., & Méndez-Acosta, H. O. (2016). Biogas production in an anaerobic sequencing batch reactor by using tequila vinasses: effect of pH and temperature. *Water Science and Technology*, 73(3), 550-556.
- [5] Arudchelvam, Y., Perinpanayagam, M., & Nirmalakhandan, N. (2010). Predicting VFA formation by dark fermentation of particulate substrates. *Bioresource technology*, 101(19), 7492-7499.
- [6] Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., ... & Vavilin, V. A. (2002). The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 45(10), 65-73.

- [7] Batstone, D. J., & Rodríguez, J. (2015). Modelling anaerobic digestion processes. In *Anaerobic biotechnology: Environmental protection and resource recovery* (pp. 133-160).
- [8] Bengtsson, S., Hallquist, J., Werker, A., & Welander, T. (2008). Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal*, 40(3), 492-499.
- [9] Bernard, O., Chachuat, B., Hélias, A., & Rodriguez, J. (2006). Can we assess the model complexity for a bioprocess: theory and example of the anaerobic digestion process. *Water science and technology*, 53(1), 85-92.
- [10] Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., & Steyer, J. P. (2001). Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and bioengineering*, 75(4), 424-438.
- [11] Blanco, V. M. C., Oliveira, G. H. D., & Zaiat, M. (2019). Dark fermentative biohydrogen production from synthetic cheese whey in an anaerobic structured-bed reactor: Performance evaluation and kinetic modeling. *Renewable energy*, 139, 1310-1319.
- [12] Blumensaat, F., & Keller, J. (2005). Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research*, 39(1), 171-183.
- [13] Browne, J. D., & Murphy, J. D. (2013). Assessment of the resource associated with biomethane from food waste. *Applied Energy*, 104, 170-177.
- [14] Brulé, M., Oechsner, H., & Jungbluth, T. (2014). Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. *Bioprocess and biosystems engineering*, 37(9), 1759-1770.
- [15] Calero, R. R., Lagoa-Costa, B., Fernandez-Feal, M. M. D. C., Kennes, C., & Veiga, M. C. (2018). Volatile fatty acids production from cheese whey: influence of pH, solid retention time and organic loading rate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(6), 1742-1747.

- [16] del Real Olvera, J., & Lopez-Lopez, A. (2012). *Biogas production from anaerobic treatment of agro-industrial wastewater*. Biogas.
- [17] Davila-Vazquez, G., Alatriste-Mondragón, F., de León-Rodríguez, A., & Razo-Flores, E. (2008). Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: influence of initial substrate concentration and pH. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19), 4989-4997.
- [18] Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C. A., & Wouwer, A. V. (2011). Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. *Water research*, 45(17), 5347-5364.
- [19] Duan, Z., Bournazou, M. N. C., & Kravaris, C. (2017). Dynamic model reduction for two-stage anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 327, 1102-1116.
- [20] Espinoza-Escalante, F. M., Pelayo-Ortíz, C., Navarro-Corona, J., González-García, Y., Bories, A., & Gutiérrez-Pulido, H. (2009). Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and bioenergy*, 33(1), 14-20.
- [21] FAO. (2013). Agroindustrias para el desarrollo (pp. 11-51). Roma
- [22] Fekih-Salem, R., Daoud, Y., Abdellatif, N., & Sari, T. (2019). A mathematical model of anaerobic digestion with syntrophic relationship, substrate inhibition and distinct removal rates.
- [23] Ficara, E., Hassam, S., Allegrini, A., Leva, A., Malpei, F., & Ferretti, G. (2012). Anaerobic digestion models: a comparative study. *IFAC Proceedings Volumes*, 45(2), 1052-1057.
- [24] Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P., & Ahring, B. K. (2003). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water research*, 37(19), 4561-4572.

- [25] Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., & Mavris, V. (2007). Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, 32(13), 2147-2160.
- [26] Giovannini, G., Sbarciog, M., Steyer, J. P., Chamy, R., & Wouwer, A. V. (2018). On the derivation of a simple dynamic model of anaerobic digestion including the evolution of hydrogen. *Water research*, 134, 209-225.
- [27] Girault, R., Rousseau, P., Steyer, J. P., Bernet, N., & Béline, F. (2011). Combination of batch experiments with continuous reactor data for ADM1 calibration: application to anaerobic digestion of pig slurry. *Water science and technology*, 63(11), 2575-2582.
- [28] Haag, J. E., Wouwer, A. V., & Queinnec, I. (2003). Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process. *Chemical Engineering Science*, 58(19), 4307-4316.
- [29] Hassam, S., Ficara, E., Leva, A., & Harmand, J. (2015). A generic and systematic procedure to derive a simplified model from the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Biochemical engineering journal*, 99, 193-203.
- [30] Hill, D. T., & Barth, C. L. (1977). A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 2129-2143.
- [31] Holmberg, A. (1982). On the practical identifiability of microbial growth models incorporating Michaelis-Menten type nonlinearities. *Mathematical Biosciences*, 62(1), 23-43.
- [32] Hublin, A., & Zelić, B. (2013). Modelling of the whey and cow manure co-digestion process. *Waste management & research*, 31(4), 353-360.
- [33] Kasali, G. B., Senior, E., & Watson-Craik, I. A. (1989). Sodium bicarbonate effects on the anaerobic digestion of refuse. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 45(4), 279-289.

- [34] Keener, H. M., & Xu, F. (2019). A Novel Mathematical Model for Predicting Performance of the Sequential Batch Anaerobic Digestion Process: Part I. *Transactions of the ASABE*, 62(3), 719-729.
- [35] Khanal, S. K. (2011). *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- [36] Kovalovszki, A., Treu, L., & Angelidaki, I. (2019). Modeling microbial response to temperature changes in anaerobic digestion: a novel approach. In *16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion*.
- [37] Kushwaha, J. P. (2015). A review on sugar industry wastewater: sources, treatment technologies, and reuse. *Desalination and water treatment*, 53(2), 309-318.
- [38] Latif, M. A., Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2017). Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*, 113, 42- 49.
- [39] Lauwers, J., Appels, L., Thompson, I. P., Degrève, J., Van Impe, J. F., & Dewil, R. (2013). Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4), 383-402.
- [40] Lavagnolo, M. C., Girotto, F., Rafieenia, R., Danieli, L., & Alibardi, L. (2018). Two-stage anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste—Effects of process conditions during batch tests. *Renewable Energy*, 126, 14-20.
- [41] Lee, C., Kim, J., Shin, S. G., O'Flaherty, V., & Hwang, S. (2010). Quantitative and qualitative transitions of methanogen community structure during the batch anaerobic digestion of cheese-processing wastewater. *Applied microbiology and biotechnology*, 87(5), 1963-1973.
- [42] Lokshina, L. Y., Vavilin, V. A., Kettunen, R. H., Rintala, J. A., Holliger, C., & Nozhevnikova, A. N. (2001). Evaluation of kinetic coefficients using integrated Monod and Haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis. *Water Research*, 35(12), 2913-2922.

- [43] Mejías-Brizuela, N., Orozco-Guillén, E., & Galáan-Hernández, N. (2016). Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2(6), 27-41.
- [44] Micolucci, F., Gottardo, M., Cavinato, C., Pavan, P., & Bolzonella, D. (2016). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of the liquid fraction of pressed biowaste for high energy yields recovery. *Waste management*, 48, 227-235.
- [45] Miron, Y., Zeeman, G., Van Lier, J. B., & Lettinga, G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water research*, 34(5), 1705-1713.
- [46] Moguel-Castañeda, J. G., Puebla, H., Méndez-Acosta, H. O., & Hernandez-Martinez, E. (2020). Modeling pH and temperature effects on the anaerobic treatment of tequila vinasses. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.
- [47] Parra-Orobio, B. A., Torres-Lozada, P., Marmolejo-Rebellón, L. F., Cárdenas-Cleves, L. M., Vásquez-Franco, C., Torres-López, W. A. & Abdón, O. A. J. (2015). Efecto de la relación sustrato-inóculo sobre el potencial bioquímico de metano de biorresiduos de origen municipal. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 16(4), 515-526.
- [48] Parra R. A. (2010). Digestión Anaerobia de Lactosuero: Efecto de Altas Cargas Puntuales. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 63(1): 5385-5394.
- [49] Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Steyer, J. P., Trably, E., Escudié, R., & Esposito, G. (2018). High-solids anaerobic digestion model for homogenized reactors. *Water research*, 142, 501-511.
- [50] Prazeres, A. R., Carvalho, F., & Rivas, J. (2012). Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management*, 110, 48-68.
- [51] Rittmann, B. E., & McCarty, P. L. (2012). *Environmental biotechnology: principles and applications*. Tata McGraw-Hill Education.

- [52] Rivas O., Faith M. & Guillén R. (2010). Biodigestores: factores químicos, físicos y biológicos relacionados con su productividad. *Tecnología en Marcha*, 23 (1), 39-46.
- [53] Robles-Rodríguez, C. E., Alcaraz-González, V., García-Sandoval, J. P., González-Álvarez, V., & Méndez-Acosta, H. O. (2013). Modelling and parameter estimation of a two-stage anaerobic digestion system for the treatment of tequila vinasses. In *Proceedings of Anaerobic Digestion Congress AD13, Spain*.
- [54] Rodrigues, J. A. D., Pinto, A. G., Ratusznei, S. M., Zaiat, M., & Gedraite, R. (2004). Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low-strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(3), 423-434.
- [55] Saval, S. (2012). Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro. *BioTecnología*, 16(2), 14-46.
- [56] Speece, R. E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental science & technology*, 17(9), 416A-427A.
- [57] Valdez-Vazquez, I., Acevedo-Benítez, J. A., & Hernández-Santiago, C. (2010). Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 2147-2153.
- [58] Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Flotats, X., & Angelidaki, I. (2007). Anaerobic digestion of solid material: Multidimensional modeling of continuous-flow reactor with non-uniform influent concentration distributions. *Biotechnology and bioengineering*, 97(2), 354-366.
- [59] Wang, D., Liu, Y., Ngo, H. H., Zhang, C., Yang, Q., Peng, L., ... & Ni, B. J. (2017). Approach of describing dynamic production of volatile fatty acids from sludge alkaline fermentation. *Bioresource technology*, 238, 343-351.
- [60] Weedermann, M., Wolkowicz, G. S., & Sasara, J. (2015). Optimal biogas production in a model for anaerobic digestion. *Nonlinear Dynamics*, 81(3), 1097-1112.