



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Optimización de reactores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales

Maestría en Ingeniería de Procesos

Ing. Alejandro Mora Vázquez

Director de Tesis:

Dr. Héctor F. Puebla Núñez

Departamento de Energía, UAM-A

Co-director de Tesis:

Dr. Hugo O. Méndez Acosta

CUCEI, Universidad de Guadalajara

Octubre de 2014



Índice

Contenido

Índice	2
Índice de figuras	4
Índice de tablas.....	4
Agradecimientos.....	5
Nomenclatura	6
Resumen	9
Trabajos derivados de esta tesis	10
CAPITULO 1.....	11
INTRODUCCION.....	11
1.1MOTIVACION.	11
1.2 ESTADO DEL ARTE.....	12
1.3 HIPOTESIS.....	16
1.4 OBJETIVOS	16
1.6 ESTRUCTURA DE LA TESIS	17
CAPITULO 2.....	18
MARCO TEORICO.....	18
Resumen.....	18
2.1 MODELADO DE PROCESOS.	18
2.2 INTRODUCCION A PROCESOS BIOLÓGICOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.	20
2.3 DIGESTIÓN ANAEROBIA.	24
2.4 OPTIMIZACION DE PROCESOS.....	29
2.5 TEORIA DE SISTEMAS BIOQUÍMICOS.	41
CAPITULO 3.....	47
CASOS DE ESTUDIO	47
Resumen.....	47
3.1. TRATAMIENTO DE VINAZAS DEL TEQUILA EN UN DIGESTOR ANAEROBIO TIPO TANQUE AGITADO.....	47
3.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN UN DIGESTOR ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE	57

Resumen.....	63
4.1. TRATAMIENTO DE VINAZAS DEL TEQUILA EN UN DIGESTOR TIPO TANQUE AGITADO.....	63
4.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN UN DIGESTOR ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE.....	71
CAPITULO 5.....	77
CONCLUSIONES.....	77
Resumen.....	77
5.1 CONCUSIONES PRINCIPALES.....	77
5.2 TRABAJO FUTURO.....	78
REFERENCIAS.....	79
ANEXOS.....	83
Programas en matlab.....	83
Anexo 1. Programa para la validación del modelo de digestión anaerobia.....	83
Anexo 2. Programa para la optimización no lineal del modelo de digestión anaerobia.....	84
Anexo 3. Programa para la optimización lineal del modelo de digestión anaerobia ...	85
Anexo 4. Programa para la optimización no lineal del modelo de digestión anaerobia de lodo activado.....	86
Anexo 5. Programa para la optimización lineal del modelo de digestión anaerobia de lodo activado.....	87
Anexo 6. Ecuaciones simbólicas en el sistema S para el caso de estudio.....	88
Anexo 7. Ecuaciones simbólicas en el sistema S para el caso de estudio.....	91

Índice de figuras

FIGURA 1. DIAGRAMA DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	26
FIGURA 2. PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA.....	28
FIGURA 3 TIPOS DE OPTIMIZACIÓN.....	31
FIGURA 4 DIGESTOR ANAEROBIO DEL TIPO CSTR.....	53
FIGURA 5 EVALUACIÓN DEL MODELO.....	56
FIGURA 6 REACTOR UASB (BERMÚDEZ ET AL. 2003).....	58
FIGURA 7 MODELO CONCEPTUAL DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DEL LODO BIOLÓGICO. 59	
FIGURA 8 EVALUACIÓN DEL MODELO.....	62
FIGURA 9 ANÁLISIS PARAMÉTRICO DEL CASO DE ESTUDIO 1	66
FIGURA 10 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.	67
FIGURA 11 VARIACIÓN DE LA TASA DE DILUCIÓN EN FUNCIÓN DEL ESTADO DE CONSUMO DE DQO Y LA PRODUCCIÓN DE METANO.....	76

Índice de tablas

TABLA 1 PARÁMETROS (ZÁRATE, 2013).....	54
TABLA 2 CONDICIONES INICIALES Y VARIABLES DEL SISTEMA (ZÁRATE 2013).....	54
TABLA 3 PARÁMETROS DEL MODELO.....	61
TABLA 4 CONDICIONES INICIALES	61

Agradecimientos

A Rosalinda Mora.

A Lulú Robles.

A Alejandra Mora.

A Soledad Vázquez.

A Isabel Campos.

Al Dr. Héctor Puebla Núñez.

A la Dra. Margarita González Brambila.

Al Dr. José Antonio Colín Luna.

Al Dr. Jorge Ramírez Muñoz.

Al Dr. Gabriel Soto Cortés.

Al Dr. Carlos Tapia Medina.

Al Dr. Jesús I. González Trejo.

Al CONACyT por la beca otorgada de estudios de posgrado.

Nomenclatura

AGCL Ácidos grasos de cadena larga

AGV Ácidos grasos volátiles

DBO demanda bioquímica de oxígeno

DQO demanda química de oxígeno

IWA International Water Association

k_1 coeficiente de consumo de DQO por la biomasa acidogénica $\frac{kg\ DQO}{kg\ X_1}$

k_2 coeficiente de rendimiento de AGV por la biomasa acidogénica $\frac{mol\ AGV}{kg\ X_1}$

k_3 coeficiente de consumo de AGV por la biomasa metanogénica $\frac{kg\ DQO}{kg\ X_2}$

k_4 coeficiente de producción de CO_2 por la biomasa acidogénica $\frac{kg\ CO_2}{kg\ X_1}$

k_5 coeficiente de producción de CO_2 por la biomasa metanogénica $\frac{kg\ CO_2}{kg\ X_2}$

k_6 coeficiente de producción de metano por la biomasa metanogénica $\frac{kg\ CH_4}{kg\ X_1}$

K_H constante de Henry $\frac{kg\ CO_2}{m^3 kPa}$

K_I constante de inhibición por AGVs $\left(\frac{mol\ AGV}{m^3}\right)^{\frac{1}{2}}$

$k_L a$ coeficiente de transferencia líquido-gas h^{-1}

K_{S1} saturación media para la DQO $\frac{kg\ DQO}{m^3}$

K_{S2} saturación media para los AGV $\frac{mol\ AGV}{m^3}$

S_1 demanda química de oxígeno $\frac{kg\ DQO}{m^3}$

S_2 ácidos grasos volátiles $\frac{mol\ AGV}{m^3}$

t tiempo d

α fracción de biomasa en la fase líquida *adimensional*

β proporción C_{Tf} -DQO $\frac{kg\ CO_2}{kg\ DQO}$

γ_1 relación $\frac{k_2}{k_1}$ identificable $\frac{mol\ AGV}{kg\ DQO}$

γ_2 relación $\frac{k_4}{k_1}$ identificable $\frac{mol\ CO_2}{kg\ DQO}$

γ_3 relación $\frac{k_5}{k_3}$ identificable $\frac{mol\ CO_2}{kg\ AGV}$

γ_4 relación $\frac{k_6}{k_3}$ identificable $\frac{mol\ CH_4}{mol\ AGV}$

$\mu_{máx1}$ velocidad máxima de crecimiento para acetógenos d^{-1}

$\mu_{máx2}$ velocidad máxima de crecimiento para metanógenos d^{-1}

ξ_1 biomasa acidogénica multiplicada por $k_1 \frac{kg\ DQO}{m^3}$

ξ_2 biomasa metanogénica multiplicada por $k_3 \frac{mol\ AGV}{m^3}$

A Concentración de ácidos volátiles (g COD dm^{-3})

b^A coeficiente de decaimiento de formadores de ácido (d^{-1})

b^M coeficiente de decaimiento de metanógenos (d^{-1})

f_d fracción biodegradable neta de biomasa activa (adimensional)

k^A tasa máxima específica de utilización de sustrato por formadores de ácido (g DQO utilizado g^{-1} biomasa DQO d^{-1})

k^M tasa máxima específica de utilización de sustrato por metanógenos (g DQO utilizado g^{-1} biomasa DQO d^{-1})

K_c^M coeficiente de velocidad media para metanógenos (g DQO dm^{-3})

k_d coeficiente de la tasa de células muertas del lodo activado (d^{-1})

k_H coeficiente de la tasa de hidrólisis (d^{-1})

K_s^A coeficiente de velocidad media para la acidogénesis ($g\ DQO\ dm^{-3}$)

M concentración de metano ($g\ DQO\ dm^{-3}$)

P concentración de DQO particulada degradable ($g\ dm^{-3}$)

Q tasa de flujo volumétrico ($dm^3\ d^{-1}$)

R tasa de reacción ($g\ dm^{-3}\ d^{-1}$)

S^A concentración de DQO en el substrato soluble ($g\ dm^{-3}$)

t tiempo (d)

V volumen del reactor (dm^3)

X_a^A concentración de microorganismos acidogénicos activos ($g\ DQO\ dm^{-3}$)

X_a^{AS} concentración de DQO de la biomasa de lodos activados viables ($g\ dm^{-3}$)

X_v^M biomasa metanogénica total ($g\ dm^{-3}$)

Y^A coeficiente de producción de formadores de ($g\ biomasa\ de\ DQO\ g^{-1}\ DQO\ utilizado$)

Y_M coeficiente de producción de metanógenos ($g\ biomasa\ de\ DQO\ g^{-1}\ DQO\ utilizado$)

θ tiempo de retención hidráulica (d)

τ parámetro de intercambio (d)

A fase acidogénica

AS lodo activado

M fase metanogénica

Resumen

El tratamiento de aguas residuales de procesos industriales es un tema de gran interés académico e industrial. Por una parte, la complejidad de las aguas residuales y su posible tratamiento es de gran interés científico. Por otra parte, debido a las restricciones ambientales cada vez mayores, las industrias están obligadas a implementar sistemas de tratamiento de aguas residuales. De los distintos tipos de tratamiento de aguas que se aplican para aguas residuales industriales, los procesos biológicos, y en particular la digestión anaerobia, son atractivos debido a su capacidad para tratar aguas residuales con alta carga orgánica y generar como subproducto del tratamiento biogás. La operación tradicional de digestores anaerobios se puede mejorar a través de la optimización de procesos. En el presente trabajo se formulan dos problemas de optimización para dos casos de estudio. Los problemas de optimización se formulan con base a un enfoque convencional de programación no-lineal y un enfoque no convencional basado en la teoría de sistemas bioquímicos. El primer caso de estudio consiste en un modelo de un digestor anaerobio tipo CSTR de cuatro estados, que tiene aplicación en el tratamiento de aguas residuales provenientes del proceso de producción de tequila. El segundo caso de estudio consiste en un modelo genérico de un digestor anaerobio tipo CSTR de siete estados.

Trabajos derivados de esta tesis

Derivado de este trabajo se generaron los siguientes reportes:

1. Puebla, H., Pallares-García, A., Mora-Vazquez, A., Sales-Cruz, M., Hernandez-Martínez, E., Mendez-Acosta, H.O. (2014). Process Engineering of Anaerobic Digestion of Tequila Vinasses. International Conference on Dynamical Systems and Mathematical Biology (ICDSMB 2014), Kolkata, India, 16-21 Noviembre 2014.
2. Puebla, H., Mendez-Acosta, H.O., Mora-Vazquez, A., Gonzalez-Brambila, M., Colin-Luna, J.A. (2014). Steady-state optimization for anaerobic digestion of tequila vinasses in CSTR type digesters. CHISA 2014, Praga, Republica Checa, 23-27 Agosto 2014.
3. Puebla, H., Mendez-Acosta, H.O., Garcia-Peña, I., Mora-Vazquez, A., Gonzalez-Brambila, M. (2013). Control and Optimization of Bioreactors for Anaerobic Digestion of Agroindustrial Processes. BEER 2013. In 6th International Symposium on Biomathematics and Ecology: Education and Research. Arlington, Virginia, SA, October 11-13.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Resumen

En este capítulo se establece la motivación del problema a estudiar. Con base a la problemática a estudiar se presenta la revisión del estado del arte. Posteriormente se formulan las hipótesis y se definen los objetivos de este trabajo. Finalmente se presenta un bosquejo de la organización de este documento.

1.1MOTIVACION.

Las razones por las que la calidad del agua se deteriora son principalmente el aumento de la población y de las áreas urbanas, así como el incremento de la producción de bienes por parte de las industrias. México padece un grave problema con respecto al agua debido a que la contaminación del aire, el suelo, el agua y el crecimiento demográfico implican que la cantidad de agua disponible para cada persona disminuya de forma considerable. De acuerdo con (OECD, 2013) los usuarios del agua en México son vulnerables, y lo serán en las próximas décadas, en especial en las cuencas de los ríos Lerma y Bravo. Se estima que en los próximos 20 años México deberá proporcionar servicios de agua potable a 36 millones de habitantes más, y servicios de saneamiento a otros 40 millones, debido al crecimiento demográfico. Los estados que afrontarán los mayores retos son Baja California, Chiapas, México, Jalisco, Puebla y Veracruz. Mejorar la calidad de los ríos, lagos y acuíferos constituye otro reto importante en México, ya que afecta a los usuarios finales, la actividad empresarial, la protección del medio ambiente y el valor de las propiedades (OECD, 2013). Un ejemplo relevante de aguas residuales de relevancia económica y ambiental en el país es el tratamiento de desechos industriales provenientes de la producción de tequila en el Estado de Jalisco. Esto debido a que las aguas residuales de esta clase de industrias se disponen sobre cuencas hidráulicas que a su vez llegan a donde se encuentran asentamientos humanos o ecosistemas que son sensibles a los cambios en el entorno, de tal forma que es vital crear una sinergia entre las comunidades y el medio ambiente, de lo contrario se romperá el equilibrio y no será

posible que los ecosistemas puedan subsistir. Las aguas residuales de industrias del tequila, denominadas vinazas del tequila, contienen una alta carga orgánica, las cuales deben cumplir con las Normas Oficiales Mexicanas para que puedan ser dispuestas en un sistema de alcantarillado urbano o municipal a cierta temperatura (NOM-002-ECOL-1996) y a un nivel permisible para ser descargada (NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-064-ECOL-1994).

La problemática del tratamiento de aguas residuales de industrias es muy variada y existe una gran variedad de métodos para su tratamiento. Por ejemplo, la rápida industrialización observada en las últimas décadas ha generado una gran cantidad de aguas residuales con un alto contenido orgánico, tales como las que se generan de procesos agro-industriales, que de ser tratadas apropiadamente pueden ser una fuente de energía. En esta tesis, el interés es la digestión anaerobia de aguas residuales. Por medio de una digestión anaerobia se degrada un alto porcentaje de materia orgánica y además permite obtener biogás (metano, dióxido de carbono e hidrógeno), lo cual le da un valor agregado. En efecto, la digestión anaerobia es una técnica excelente para la valorización energética de distintos tipos de biomasa (Lauwers et al. 2013). La aplicación de la digestión anaerobia para el tratamiento de aguas residuales, implica lograr una estabilidad en el proceso así como la obtención de un máximo de biogás con una degradación de DQO que reduzca en forma significativa la alta carga orgánica de las aguas residuales. La optimización de procesos es una herramienta que puede ser útil para lograr en forma eficiente estas tareas. La optimización es una herramienta que permite mejorar los procesos debido a su gran margen de operación. En efecto, utilizando algunas de sus técnicas se puede mejorar el desempeño de un sistema de tratamiento de aguas residuales.

1.2 ESTADO DEL ARTE.

Con base a la problemática del tratamiento de aguas residuales por medio de la digestión anaerobia y su optimización, en esta sección se discuten algunas contribuciones relevantes a estos temas.

1.2.1 Digestión anaerobia.

La transformación de materias primas en productos de interés comercial requiere actualmente de procesos que tomen en cuenta no solamente la obtención del material a procesar y las herramientas necesarias para realizarlo, se debe considerar el tratamiento de los desechos generados para minimizar el impacto ambiental generado. El manejo apropiado y la valorización de aguas residuales con alta carga orgánica por medio de procesos anaerobios representan una gran oportunidad para combinar el tratamiento de residuos y la producción de energía renovable.

La digestión anaerobia puede aplicarse a residuos ganaderos, agrícolas, así como a los residuos de las industrias de transformación de dichos productos. También es adecuado para el tratamiento de aguas residuales con alta carga orgánica. La digestión anaerobia se puede llevar a cabo con uno o más residuos con las únicas premisas de que sean líquidos, contengan material fermentable, y tengan una composición y concentración relativamente estable (IDEA, 2007). A pesar de las ventajas que tienen este tipo de plantas su uso continúa siendo limitado debido a que se sabe que son inestables bajo ciertas circunstancias tales como las variaciones en sus condiciones de operación (Fripiat et al., 1984).

En la literatura se han reportado diversas aplicaciones de la digestión anaerobia, incluyendo la co-digestión anaerobia. La co-digestión de desechos orgánicos es una tecnología que puede ser aplicada a residuos sólidos y líquidos. Algunos ejemplos recientes a destacar de digestión y co-digestión anaerobia son los siguientes. Dareioti et al (2009) presenta el análisis de la co-digestión de una mezcla que contenía aguas residuales de un molino de olivo, estiércol de vaca y suero de queso utilizando un proceso anaerobio de dos etapas en dos reactores del tipo CSTR bajo condiciones mesófilicas. Kacprzak et al. (2009) hacen notar que la eficiencia del proceso de digestión anaerobia depende del tipo y composición del material a tratar. Nadais et al. (2010) discuten el potencial de la digestión anaerobia de aguas residuales provenientes de la producción de leche. Bertin et al. (2012) describen la aplicación del proceso anaerobio de dos etapas para una co-digestión de suero de queso y estiércol de ganado.

En el contexto de problemáticas ambientales nacionales, es importante destacar los esfuerzos que se han reportado en el tratamiento de aguas residuales de la industria del tequila, denominadas vinazas del tequila, a través de procesos de digestión anaerobia. El

proceso biológico para tratamiento de las vinazas como es la digestión anaerobia ha sido utilizada a nivel laboratorio, planta piloto e industrial debido a las ventajas tanto técnicas como económicas que presenta. A nivel laboratorio, Méndez-Acosta et al. (2009) mostró que un digester anaerobio es capaz de remover de un 90% a un 95% de materia orgánica como la DQO, además el sistema propuesto puede producir biogás rico en metano (López et al. 2010). Espinoza-Escalante et al. (2009) presenta el estudio del efecto de tres parámetros operacionales (pH, tiempo de retención hidráulica (TRH) y temperatura de crecimiento) para un biorreactor semicontínuo para tratamiento de vinazas del tequila por digestión anaerobia. López et al. (2010) menciona que algunas plantas de tratamiento por medio de la digestión anaerobia de vinazas del tequila no han podido cumplir con las normas mexicanas que debido a la complejidad técnica del tratamiento por lo que los esfuerzos para mejorarlas continúan. Robles et al (2012) presenta un estudio para el tratamiento de vinaza de mezcal en el que se muestra lo agresiva que es para el medio ambiente debido al alto contenido de materia orgánica tóxica y recalcitrante, por lo que se justifica el tratamiento antes de ser descargada en los sistemas de alcantarillado además de un esbozo de tratamientos físico-químicos y biológicos que pueden ser utilizados dependiendo de la composición de la vinaza.

1.2.2. Modelado de la digestión anaerobia.

Para fines de abordar desde un enfoque de ingeniería el problema de tratamiento de aguas residuales a través de medios biológicos, es fundamental contar con modelos matemáticos que describan el comportamiento de esta clase de unidades de tratamiento. En efecto, la digestión anaerobia es compleja por naturaleza, su optimización y futura mejora se encuentran ligados a la disponibilidad de modelos matemáticos ya que éstos son de gran importancia para su simulación y control (Lauwers et al. 2013).

Muchos modelos han sido presentados con el fin de aportar una mayor comprensión de la fenomenología de digestión anaerobia. En efecto, el modelado matemático tiene el potencial de proveer una explicación racional de la relación entre el mezclado y la cinética de la digestión anaerobia (Bello-Mendoza et al., 1998). Sin embargo, el poder predictivo de los modelos de digestión anaerobia se limita debido a la falta de conocimiento de las bacterias que se encuentran involucradas en el proceso y sus limitantes metabólicas y fisiológicas (Yu et al. 2013).

En la literatura existen varias contribuciones de modelado de procesos de digestión anaerobia. Una aportación importante al tema ha sido el modelo presentado por Andrews (1968) que enfatizaba la inestabilidad del sistema a partir de la inhibición del crecimiento y que era caracterizada por el modelo de Haldane. Posteriormente Graef y Andrews (1974) presentaron un modelo con una sola población bacteriana. Los modelos matemáticos enfocados al entendimiento y optimización del proceso, de digestión anaerobia, describen reacciones en forma estructurada, siendo el IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) el ejemplo mejor establecido y que presenta una mayor complejidad. La finalidad de este modelo fue la creación de una plataforma común para el desarrollo de simulaciones aplicables a un amplio rango de procesos específicos de la digestión anaerobia (Rivera *et al.* 2009). Bernard *et al.* (2001) presento un modelo simple de dos biomazas y dos substratos para la digestión de vinazas del vino, el cual fue adaptado por Méndez-Acosta *et al.* (2010) para la digestión anaerobia de vinazas del tequila.

Un enfoque de modelado de procesos bioquímicos alternativo, que se denomina teoría de sistemas bioquímicos, se propuso en la literatura por Savageau (1987), el cual se generalizo a diversas aplicaciones por Torres y Voit (2010). La Teoría de Sistemas Bioquímicos es un enfoque atractivo para el análisis y optimización de procesos bioquímicos que consiste en un modelo canónico que es fácil de manipular para estudios de sensibilidad paramétrica y optimización de procesos. Este enfoque se aplicó a una planta de tratamiento de aguas residuales.

1.2.3.Optimización de biorreactores para tratamiento de aguas residuales.

Con el fin de mejorar los procesos de tratamiento de aguas residuales se han utilizado diversas herramientas que dependen de la naturaleza del modelo, así como la descripción cuantitativa de las variables relevantes de la cinética del sistema y de esa manera llegar a un diseño óptimo.

La optimización de procesos de digestión anaerobia se ha abordado en la literatura con diversos enfoques, incluyendo la programación no-lineal, métodos de superficie de respuesta, etc. Con el fin de obtener una máxima producción de biogás, Hublin *et al.* (2012) realizaron la optimización de un proceso por lote de una etapa de co-digestión anaerobia del suero y el estiércol de vaca. Otro caso de estudio lo presenta Chan *et al.*

(2014) para la optimización de un sistema de tratamiento basado en un bioreactor integrado anaerobio-aerobio para la reducción de materia orgánica y concentraciones de sólidos suspendidos totales en el efluente de un molino de aceite de palma, para lograr niveles especificados por normas correspondientes y con una alta tasa de obtención de metano bajo condiciones termofílicas. Debik et al. (2009) determinaron por medio del análisis de varianza el tiempo de retención óptimo para la remoción de nutrientes para un reactor del tipo SBR para tratamiento de aguas residuales. Los resultados experimentales obtenidos por Espinoza-Escalante et al. (2009) en el estudio de tres parámetros operacionales para un biorreactor de tratamiento de vinazas por medio de la digestión anaerobia fueron utilizados para realizar un análisis a través de la optimización por respuesta múltiple y encontrar los múltiples óptimos para dichos parámetros. Vera (2003) presenta la optimización de bioprocesos para una planta de tratamiento de aguas residuales con base al enfoque de BST. Este enfoque permite reducir el problema de optimización a un problema de programación lineal.

1.3 HIPOTESIS

La optimización de procesos puede mejorar el desempeño de digestores anaeróbios continuos.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo general.

Formular y resolver problemas de optimización en digestores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales.

1.4.2. Objetivos específicos.

1. Estudiar la operación y comportamiento de digestores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales.
2. Seleccionar dos casos de estudio de digestores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales.

3. Formular y resolver problemas de optimización por programación no-lineal en digestores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales.
4. Formular y resolver problemas de optimización por BST en digestores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales.

1.6 ESTRUCTURA DE LA TESIS

El presente trabajo se encuentra dividido en cinco capítulos. En el Capítulo 1 se presenta la motivación del tema de estudio que es la optimización de reactores anaerobios para el tratamiento de aguas residuales. Se dan a conocer algunos estudios relacionados y posteriormente se presenta la hipótesis y el objetivo general y los particulares. El marco teórico se encuentra contenido en el Capítulo 2. Se proporciona una descripción del principio de operación y modelado de la digestión anaerobia. Se presentan las bases de la programación no-lineal y de la BST. En el Capítulo 3 se presentan los casos de estudio. En el Capítulo 4 se presenta la formulación y solución de los dos problemas de optimización. En el Capítulo 5 se establecen las conclusiones principales que derivan de los resultados obtenidos por el trabajo y se comenta el trabajo futuro que resulta luego de un análisis final.

CAPITULO 2

MARCO TEORICO

Resumen

El presente capítulo ofrece un panorama general acerca del tema de la digestión anaerobia, la teoría de sistemas bioquímicos y la optimización de procesos.

2.1 MODELADO DE PROCESOS.

Los modelos se utilizan en todas las tareas humanas y son de distintos tipos y formas. El modelado es la representación de un fenómeno real o virtual, físico químico, económico, social o humano, ya sea de una forma matemática o física, para un propósito determinado.

Para un sistema definido (S) que es el objeto de estudio, un propósito (P) determinado para el modelo en términos apropiados para una toma de decisión, y una forma representativa (M) del modelo, el acto de “modelar” busca reemplazar el sistema real (S) con un modelo (M) con la suficiente fidelidad para ayudar a responder las preguntas que se originen en el momento de comprender el sistema original.

Un modelo propone una relación funcional entre dos o más variables. El modelo matemático de un sistema es la colección de relaciones matemáticas que, para el propósito de desarrollar un diseño o plan, caracteriza el conjunto de soluciones factibles del sistema, es decir son la relación matemática entre variables.

Para llevar a cabo la obtención del modelo de una manera sistemática y eficiente, el proceso de modelado puede dividirse en las siguientes actividades:

- Definir el problema;
- Establecer las características del sistema;
- Tomar y analizar los datos del problema;
- Construir el modelo;
- Resolver las ecuaciones del modelo;

- Verificar e identificar el modelo;
- Calibrar y validar el modelo.

Tradicionalmente los modelos se basan en una combinación de relaciones teóricas, que proveen la estructura del modelo, y observaciones experimentales que proveen los valores numéricos de los coeficientes. Los modelos pueden ser de distintas formas, como por ejemplo, de estado continuo o dinámico; lineal o no lineal; unidimensional o multidimensional. Para procesos biológicos, especificar la estructura del modelo puede ser difícil debido a la complejidad de los procesos celulares y el gran número de factores ambientales que afectan el cultivo celular. Generalmente los modelos de bioprocesos son una aproximación mucho más simplificada y que ha sido deducida más por observación que por leyes teóricas científicas.

Los principios básicos correspondientes a los modelos no son más que los conceptos de balance de materia, cantidad de movimiento y energía. Cada balance puede expresarse en esta forma:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Acumulación neta} \\ \text{en el volumen} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{Transporte neto} \\ \text{de entrada a través} \\ \text{de la superficie} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} - \left. \begin{array}{l} \text{Transporte neto} \\ \text{de salida a través} \\ \text{de la superficie} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} + \left. \begin{array}{l} \text{Generación neta} \\ \text{en el volumen} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} - \left. \begin{array}{l} \text{Consumo neto} \\ \text{en el volumen} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\}$$

El objetivo general de la construcción del modelo es reemplazar estas palabras por expresiones matemáticas que sean tan rigurosas y a la vez contengan tan pocos parámetros desconocidos como sea posible. Para formar un modelo completo es necesario disponer de dos condicionamientos matemáticos:

- a) Las ecuaciones algebraicas o diferenciales que lo rigen,
- b) Las adecuadas condiciones iniciales y límite.

Existen en general dos tipos de clasificación de modelos: dinámico o no dinámico y caja blanca, caja gris o caja negra. El primero se refiere al marco de referencia temporal del modelo de predicciones. Los modelos dinámicos son capaces de hacer predicciones continuas en el tiempo o en intervalos discretos regulares, mientras que los no dinámicos

solamente predicen las variables que son independientes del tiempo. La diferencia entre los modelos de caja blanca, caja gris y caja negra se basa en la cantidad de información incluida a priori. Los modelos de caja blanca son deductivos y utilizan información a priori para describir las reacciones bioquímicas que ocurren durante la digestión. El caso opuesto es el de los modelos de caja negra, o modelos dirigidos por datos, que relacionan la entrada directamente a la salida sin incluir cualquier conocimiento de las reacciones físicas y químicas que ocurren. Los modelos de caja gris o mecánicamente inspirados son aquellos en los que los parámetros tienen una interpretación física pero que son adaptables por medio de un procedimiento de estimación de parámetros. Este es el resultado de una aproximación o simplificación del proceso descrito. Debido a que los procesos de digestión anaerobia son de complejidad significativa la mayoría de los modelos son de este tipo.

2.2 INTRODUCCION A PROCESOS BIOLÓGICOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

2.2.1. Generalidades.

Los procesos biológicos utilizan microorganismos para el tratamiento de aguas residuales. Algunas características de los tratamientos biológicos de aguas residuales son las siguientes:

- Eliminación de nutrientes con nitrógeno y fósforo de aguas residuales para evitar estimular el crecimiento indeseado de algas en la superficie del agua.
- La conversión de residuos orgánicos en metano, combustible de gran utilidad.
- La conversión de materia orgánica putrescible en compuestos inorgánicos inocuos.
- La degradación de contaminantes químicos tóxicos en suelos y aguas subterráneas.

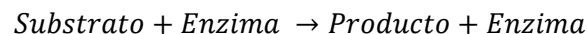
El tratamiento biológico a través de microorganismos ocurre a través de reacciones bioquímicas que convierten substratos orgánicos. Como subproductos del proceso de degradación de contaminantes compuestos por elementos orgánicos es además posible la producción de energía. Por ejemplo, los desperdicios orgánicos pueden ser convertidos

en metano e hidrógeno por medio de la digestión anaerobia. La biomasa que puede ser utilizada para la conversión biológica incluye cultivos de azúcar, granos, árboles, residuos agrícolas, plantas, materiales de desecho orgánico provenientes de las descargas municipales e industriales.

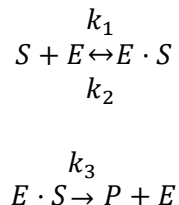
2.2.2. Cinética enzimática.

Un proceso biológico en general consiste en una serie de reacciones bioquímicas elementales catalizadas por enzimas o reacciones enzimáticas. Las enzimas son catalizadores orgánicos producidos por microorganismos y utilizadas por ellos para acelerar la velocidad de miles de reacciones de producción de energía y formación de células que ocurren dentro de la célula. Las dos características importantes de una enzima son su especificidad y la tasa de la reacción que catalizan.

Una reacción enzimática global se puede expresar como,



En forma alterna, una reacción enzimática típica se puede expresar como un par de reacciones elementales,



donde S es el sustrato, E la enzima, $E \cdot S$ es el complejo sustrato-enzima, P es el producto.

La primera reacción es una reacción reversible que consiste en el paso donde la enzima se adhiere al sustrato para formar el complejo enzima-sustrato, que a su vez se puede convertir en el producto y liberar la enzima o en forma reversible regresar al sustrato y enzima libres.

La acumulación de $E \cdot S$ involucra su formación y consumo, por lo que la velocidad neta de acumulación del complejo se puede expresar como,

$$r_{E \cdot S} = k_1[S][E] - k_2[E \cdot S] - k_3[E \cdot S] = 0 \quad 2.2.1$$

Donde $r_{E \cdot S}$ es la velocidad de reacción del complejo $E \cdot S$, k_1 , k_2 y k_3 son las constantes de velocidad de reacción directa e inversa de la primera reacción y directa de la segunda reacción.

Considerando que la concentración total de la enzima es constante a lo largo de la reacción enzimática y $[E_t] = [E] + [E \cdot S]$ o $[E] = [E_t] - [E \cdot S]$, entonces,

$$k_1[S]([E_t] - [E \cdot S]) - k_2[E \cdot S] - k_3[E \cdot S] = 0 \quad 2.2.2$$

de donde,

$$[E \cdot S] = \frac{k_1[E_t][S]}{k_1[S] + k_2 + k_3} \quad 2.2.3$$

La expresión cinética para el sustrato es,

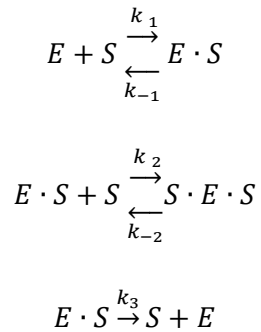
$$r = -\frac{k_3[E_t][S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}} \quad 2.2.4$$

$$-r = \frac{\mu_{max}[S]}{[S] + K_S} \quad 2.2.5$$

donde r es la velocidad de reacción del sustrato, $\mu_{max} = k_3[E_t]$ es la velocidad máxima de crecimiento, K_S es la constante de velocidad de saturación. A esta última ecuación se le conoce como la ecuación de Michaelis-Menten y es la base de las reacciones biológicas enzimáticas.

Para algunas reacciones enzimáticas, el sustrato puede inhibir su propia utilización cuando la concentración de sustrato es alta. El modelo cinético de Haldane ha sido utilizado frecuentemente para describir la utilización enzimática de compuestos orgánicos inhibitorios. El modelo de Haldane también es llamado modelo de inhibición de sustrato. Se basa en la hipótesis de que el sustrato se puede combinar con el complejo enzima-sustrato para formar un complejo complicado que inhibe la utilización misma del sustrato.

Las reacciones enzimáticas elementales considerando inhibición por sustrato se pueden expresar de la siguiente forma,



donde k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} y k_3 son las constantes de la reacción correspondientes de las reacciones bioquímicas elementales. La ecuación cinética de Haldane fue desarrollada sobre esas reacciones enzimáticas elementales obteniendo la siguiente expresión,

$$-r = \frac{k[S]}{K_S + [S] + \frac{[S]^2}{K_I}} \quad 2.2.6$$

donde K_I es el coeficiente de inhibición de Haldane o de sustrato. Para este modelo, K_S (la constante de velocidad media) es igual a $\frac{k_{-1}}{k_1}$, es una constante de equilibrio de la reacción reversible, K_I es igual a $\frac{k_{-2}}{k_2}$, es una constante de equilibrio.

Cuando existe más de un sustrato en un sistema biológico, los sustratos podrían competir entre sí por las enzimas. Chang et al. (1993) desarrollaron un modelo que describe la inhibición competitiva como sigue,

$$-r = \frac{k[S_1]}{K_S \left(1 + \frac{[S_2]}{K_C}\right) + [S_1]} \quad 2.2.7$$

donde S_1 es la concentración del sustrato primario, S_2 es la concentración del sustrato competitivo y K_C es el coeficiente de inhibición competitiva.

El crecimiento microbiano o velocidad de reacción celular se puede expresar como

$$\frac{dN}{dt} = \mu N \quad 2.2.8$$

donde N es el número de células microbianas, μ es la velocidad específica de crecimiento del microorganismo. Por conveniencia se utiliza la biomasa celular microbiana, X , en lugar del número de células N , entonces,

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad 2.2.9$$

La cinética de crecimiento celular microbiano se puede expresar con el modelo de Monod,

$$\mu = \frac{\mu_m[S]}{K_S + [S]} \quad 2.2.10$$

Debe notarse la similitud entre la ecuación de Michaelis-Menten y la de Monod. La primera describe la tasa de utilización de sustrato y la segunda describe la tasa de crecimiento celular microbiano. Comparando estas dos ecuaciones encontramos que la tasa de crecimiento microbiano es proporcional a la tasa de utilización de sustrato, que puede ser expresada por la siguiente relación:

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{d[S]}{dt} \quad 2.2.11$$

donde Y es el rendimiento de la masa celular microbiana como resultado del consumo de sustrato o masa celular g generada por g de sustrato consumido.

Cuando el crecimiento y muerte celular ocurren al mismo tiempo en un biorreactor, la velocidad neta de crecimiento es,

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - \lambda)X \quad 2.2.12$$

donde λ es el coeficiente específico de muerte del microorganismo.

Con base a las expresiones de crecimiento descritas antes, un modelo simple de de crecimiento de microorganismos y consumo de sustrato se puede escribir como,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m[S]X}{K_S + [S]} - \lambda X \quad 2.2.13$$

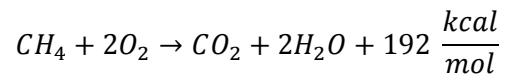
$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{\mu_m[S]X}{K_S + [S]} = -\frac{k[S]X}{K_S + [S]} \quad 2.2.14$$

2.3 DIGESTIÓN ANAEROBIA.

2.3.1. Generalidades.

En una digestión anaerobia de materia orgánica de desecho, un consorcio de bacterias anaerobias (que no requieren oxígeno) convierten los componentes orgánicos en biogás.

El biogás es una mezcla de gas en cuyo contenido encontramos metano como mayor componente que además puede ser fácilmente quemado con oxígeno o aire para producir agua y dióxido de carbono así como calor, con cantidades menores de nitrógeno e hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción,



El metano es una fuente limpia de energía y una combustión completa de $1 m^3$ de metano produce calor por 8570 kcal.

La digestión anaerobia, como una tecnología para la protección ambiental, ha sido ampliamente utilizada para tratamiento de aguas residuales municipales e industriales. Las principales ventajas de la tecnología anaerobia comparada con los procesos anaerobios son el bajo requerimiento energético y costo operacional, además convierte la materia orgánica de desecho en biogás que puede ser utilizado en la generación de energía. Una desventaja el largo tiempo de retención hidráulica.

2.3.2. Etapas de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso complejo que involucra una serie de reacciones bioquímicas asociadas al metabolismo microbiano. El proceso se puede dividir en cuatro etapas principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

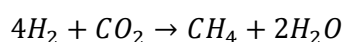
Hidrólisis: Los materiales orgánicos originales de desperdicio contienen principalmente compuestos de cadena larga como son carbohidratos, proteínas, lípidos y celulosa. Estos son hidrolizados obteniéndose moléculas más pequeñas como azúcares, ácidos grasos, aminoácidos, péptidos y una pequeña cantidad de ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. La energía almacenada en la cadena original es redistribuida en 5% para el hidrógeno, 20% para el ácido acético y 75% en los compuestos moleculares de cadena corta.

Acidogénesis: Los azúcares, ácidos grasos, aminoácidos son fermentados por bacterias anaerobias obteniéndose ácidos grasos volátiles (AGV), así como ácido propiónico y butírico. También se producen pequeñas cantidades de ácido acético, hidrógeno y dióxido

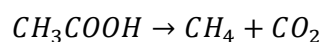
de carbono. En esta etapa 10% de la energía se libera en la forma de hidrógeno, 35% en ácido acético y el resto es para los ácidos grasos volátiles.

Acetogénesis: Los AGV se degradan completamente en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. En esta etapa 17% de la energía se transfiere al ácido acético y 13% al hidrógeno.

Metanogénesis: Todo el proceso de digestión anaerobia se completa cuando el hidrógeno y el ácido acético se convierten en metano. La conversión de hidrógeno en metano involucra una reacción bioquímica de hidrógeno y dióxido de carbono para formar metano:



La conversión de ácido acético en metano es una degradación de ácido acético en metano y dióxido de carbono:



En la siguiente figura se observa un diagrama de la digestión anaerobia.

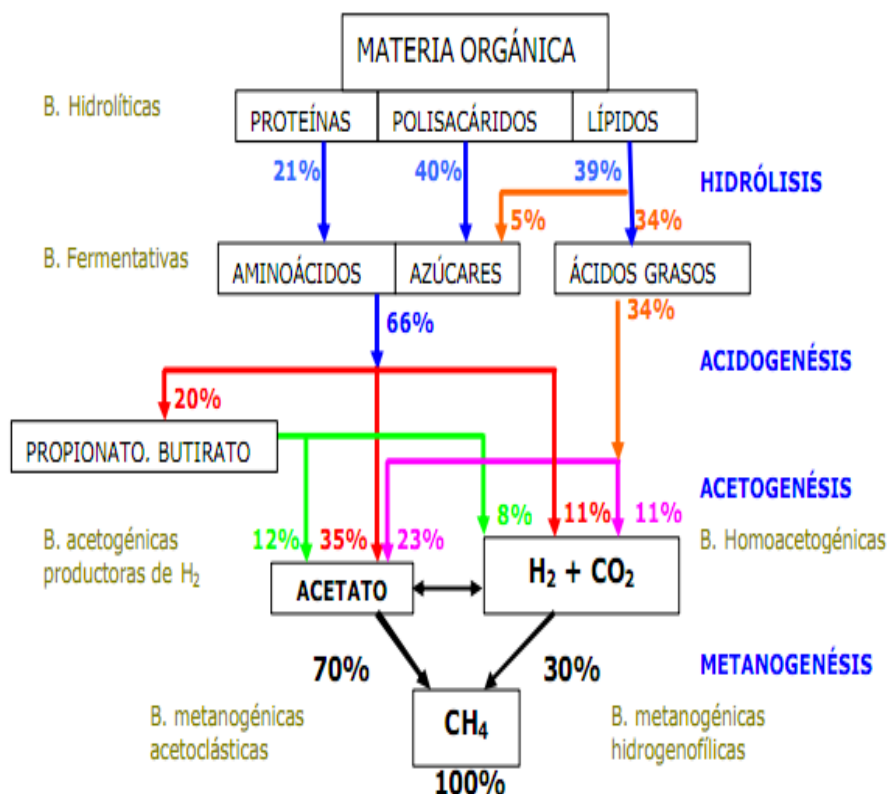
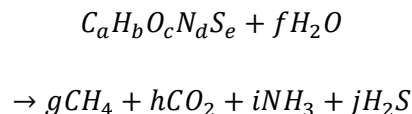
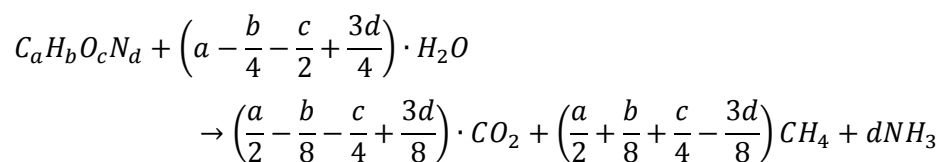


Figura 1. Diagrama de la digestión anaerobia

Una expresión estequiometría general del proceso de digestión anaerobia se puede escribir de la siguiente forma,



Así, generalmente se puede estimar los productos de reacción a partir de los elementos básicos (C, H O y N) de un substrato orgánico por la expresión,



2.3.3. Modelado de la digestión anaerobia.

Batstone et al. (2002) desarrollaron el IWA Modelo de Digestión Anaerobia No.1 (ADM1), el cual es un modelo matemático genérico de la DA y se considera como el modelo más aceptado para representar las etapas y reacciones principales de la DA. El ADM1 es un modelo estructurado que comprende las distintas etapas de los procesos bioquímicos y físico-químicos que se llevan a cabo en la digestión anaerobia, es decir, desintegración del substrato, hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

La figura 2 muestra un esquema general de las etapas y componentes principales que considera el modelo ADM1.

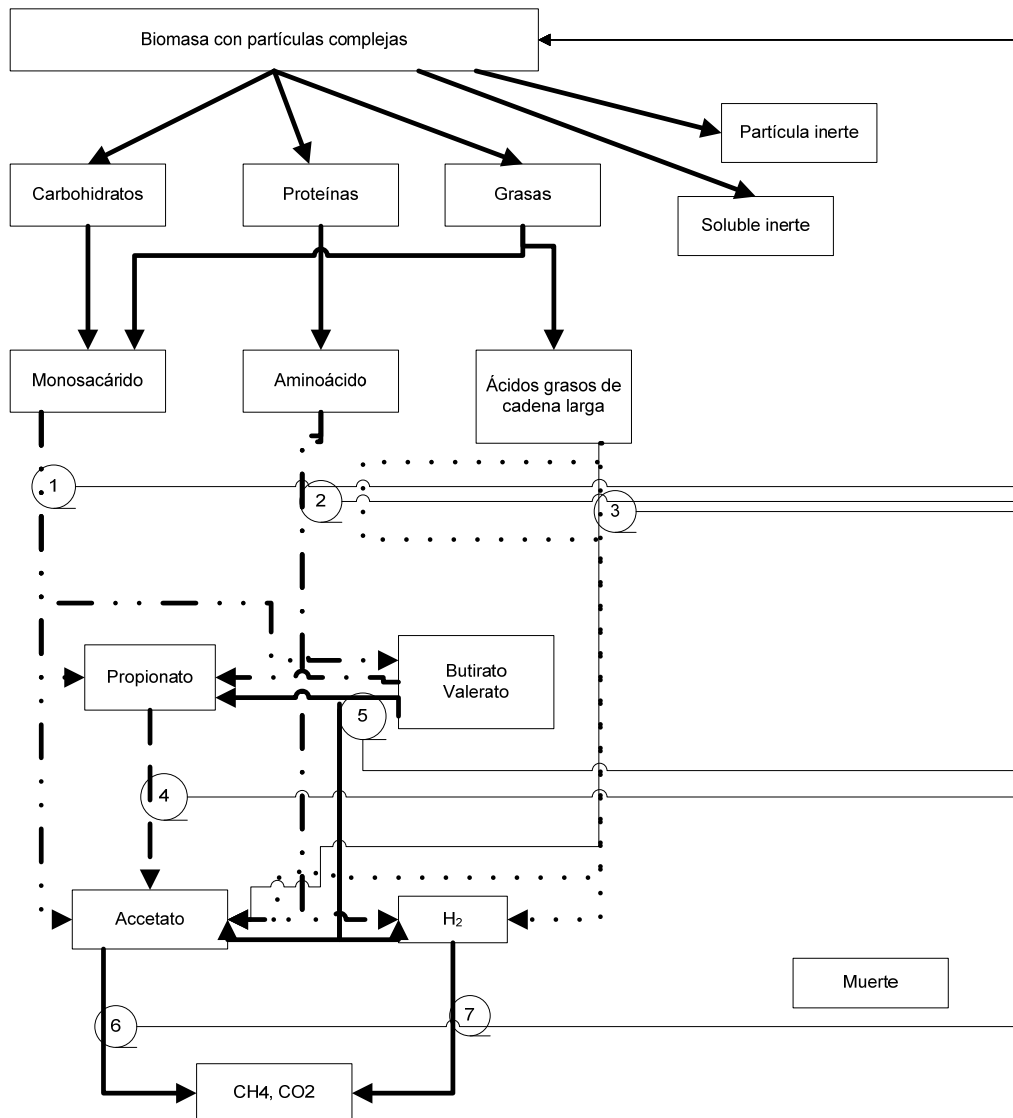


Figura 2. Proceso de digestión anaerobia

Los procesos bioquímicos que se llevan a cabo son: (1) acidogénesis de los azúcares, (2) acidogénesis de los aminoácidos, (3) acetogénesis de AGCL, (4) acetogénesis de propionato, (5) acetogénesis de butirato y valerato, (6) metanogénesis acetoclástica y (7) metanogénesis hidrogenotrófica.

Las cinéticas toman formas del tipo Monod para las reacciones bioquímicas. La muerte de microorganismos se representa por cinéticas de primer orden y los microorganismos muertos se mantienen en el sistema como materia compuesta particulada. Las funciones de inhibición incluyen el pH (todos los grupos), hidrógeno (grupos acetogénicos) y amoníaco libre (metanogénesis acetoclástica).

2.4 OPTIMIZACION DE PROCESOS

2.4.1. Generalidades.

La optimización es el proceso de mejorar una situación existente, un dispositivo o un sistema con el uso de métodos específicos y determinar el mejor costo efectivo y la solución eficiente. El objetivo de la optimización es encontrar los valores para los cuales las variables de un proceso cumplen con criterios que fueron establecidos previamente.

Algunos problemas de diseño de proceso tienen muchas soluciones. La optimización selecciona la mejor de entre las que cumplen con un criterio por medio de métodos cuantitativos eficientes.

Para optimizar un modelo de proceso debemos desarrollar una función objetivo f , restricciones de igualdad g , y restricciones de desigualdad h . Aunque los modelos de optimización están diseñados para “optimizar” un criterio objetivo específico sujeto a un conjunto de restricciones, la calidad de la solución resultante depende de la exactitud con que el modelo representa el sistema real. Es decir que una solución óptima de un modelo es mejor sólo para ese modelo. Si el modelo es una representación razonablemente buena del sistema real, entonces su solución también es óptima para la situación real.

2.4.2. Definiciones.

La optimización de procesos utiliza notación y definiciones particulares, algunas de ellas son las siguientes:

Variables de decisión: Son aquellas variables independientes sobre las que se tiene algún control. Pueden ser variables continuas como la temperatura o pueden ser variables discretas como el número de etapas de una columna. También son llamadas variables de diseño.

Función objetivo: Es una función matemática que, para los mejores valores de las variables de decisión, logran un mínimo (o un máximo). Por lo tanto, es la medida del mejor valor para el problema de

optimización. Si se trata de una ganancia, se busca su maximización. Si es un costo, se busca su minimización. Puede haber más de una función objetivo para un problema de optimización dado.

Restricciones: Son los límites de las variables de decisión y pueden ser lineales o no lineales, pueden involucrar más de una variable de decisión. Cuando se escriben como una igualdad involucrando una o más variables de decisión son llamadas *restricciones de igualdad*. Por ejemplo, una reacción puede requerir una concentración específica de substrato en la alimentación de un reactor. El balance de masa es por lo tanto una restricción de igualdad. Cuando se escribe la restricción como una desigualdad que involucra una o más variables, se llama *restricciones de desigualdad*. Por ejemplo, el reactor para la digestión anaerobia necesita trabajar a una temperatura menor de 35°C. Una restricción de igualdad reduce efectivamente la dimensionalidad (el número de variables de decisión realmente independientes) en el problema de optimización. Las restricciones de desigualdad reducen (o señalan los límites) el espacio de búsqueda de las variables de decisión.

Parámetros: Son las constantes de las restricciones y de la función objetivo.

Solución factible: Es aquella para la que *todas* las restricciones se *satisfacen*.

Solución no factible: Es una solución para la que *al menos* una restricción no se satisface.

Óptimo global: Es un punto en el cual la función objetivo obtiene el mejor valor de entre los que son permitidos por las variables de decisión. No existe una mejor solución que pueda ser aceptada.

Óptimo local: Es un punto que un pequeño cambio permisible en las variables de decisión en cualquier dirección van a mejorar la función objetivo.

Algunas clases de problemas de optimización reciben un nombre. Si la función objetivo es lineal en todas las variables de decisión y todas las restricciones son lineales, el método

de optimización es llamado *programación lineal*. Estos problemas son más sencillos en comparación con otros y se resuelven generalmente con algoritmos especializados. Todos los otros problemas de optimización son llamados *programación no lineal*. Si la función objetivo es de segundo orden en las variables de decisión y las restricciones son lineales, el método de optimización no lineal es llamado *programación cuadrática*. Para los problemas de optimización que involucran variables de decisión tanto discretas como continuas, se utiliza el adjetivo *entero mixto*. La Figura 3 muestra diferentes enfoques de optimización.

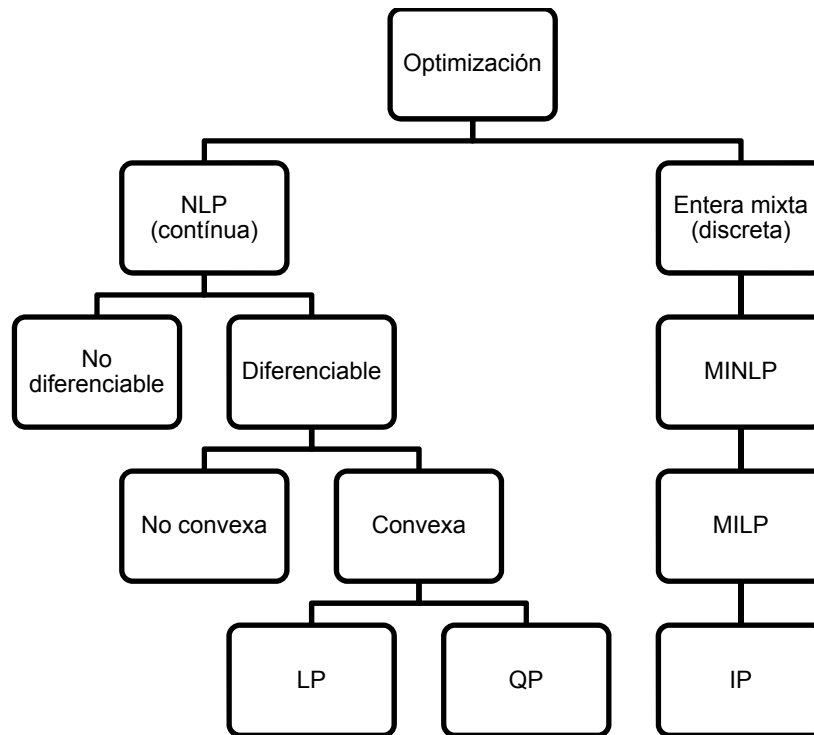


Figura 3 Tipos de optimización.

2.4.3. Programación lineal.

La programación lineal es una de las técnicas de optimización más utilizadas y probablemente la más efectiva. Este término fue presentado por George Dantzig en 1947 al referirse a problemas en los que tanto la función objetivo como las restricciones son lineales.

La programación lineal utiliza un modelo matemático para describir el problema. El adjetivo lineal significa que todas las funciones matemáticas del modelo deben ser

funciones lineales. En este caso la palabra programación no se refiere aquí a términos computacionales; en esencia es sinónimo de planeación. Por lo tanto, la programación lineal involucra la planeación de actividades para obtener un resultado óptimo; esto es, el resultado que mejor alcance la meta especificada, de acuerdo al modelo matemático, entre todas las alternativas factibles. Se dispone de un procedimiento de solución muy eficiente llamado método simplex para resolver estos problemas lineales, incluso los de gran tamaño.

El problema de programación lineal es determinar los valores de las variables del sistema tal que:

- a. sean no negativas o satisfagan ciertas fronteras,
- b. satisfaga un sistema de restricciones lineales, y
- c. minimice o maximice una forma lineal en las variables llamada un objetivo.

La programación lineal tiene que ver con la maximización o minimización de una función objetivo lineal en varias variables sujeta a restricciones lineales de igualdad y desigualdades.

La definición matemática de un programa lineal en **forma estándar** para encontrar los valores de $x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, \dots, x_n \geq 0$ y minimizar una función z se puede escribir como,

$$c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n = z \text{ (Min)}$$

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n = b_m$$

En notación matricial,

$$\text{Minimizar } z = c^T x$$

$$\text{sujeta a } Ax = b$$

$$x \geq 0$$

$$A: m \times n$$

De acuerdo a la estructura de un problema de optimización por programación lineal se tiene que,

- Una solución factible para un problema de programación lineal es un vector $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ que satisface las restricciones y los límites.
- Una solución óptima es una solución factible que minimiza z .

2.4.4. Programación no lineal.

Una forma general para un problema de optimización no lineal es,

$$\text{Min } f(x)$$

$$\text{Sujeta a: } a_i \leq g_i(x) \leq b_i \quad i = 1, \dots, m$$

$$\text{y } l_j \leq x_j \leq u_j \quad j = 1, \dots, n$$

En el planteamiento de este problema, x es un vector de n variables de decisión (x_1, \dots, x_n) , f es la función objetivo y las funciones de restricción son g_i . Las a_i y b_i son los límites inferior y superior respectivamente de las funciones de restricción con $a_i \leq b_i$, y l_j , u_j son los límites inferiores y superiores de las restricciones de igualdad. Si $a_i = b_i$, la i -ésima restricción es una restricción de igualdad.

Existen muchos tipos de problemas de programación no lineal, lo cual depende de las características de las funciones $f(x)$ y $g_i(x)$. Se dice que es un problema sin restricciones cuando no hay funciones de restricción g_i y no hay límites en las x_i , cuando éstas tienen límites se dice que es un problema con restricciones.

Un vector x es factible si satisface todas las restricciones. El conjunto de puntos factibles se llama región factible F . Si F está vacía, el problema es no factible. La determinación sistemática de las soluciones óptimas encabeza una larga lista de métodos y algoritmos. Además, la investigación en optimización puede ser observada desde un número de niveles diferente que necesariamente necesitan traslaparse pero generalmente se consideran comunidades separadas.

2.4.4.1. Optimización secuencial cuadrática.

La programación secuencial cuadrática (SQP) es uno de los algoritmos más populares de la programación no lineal debido a sus propiedades para una rápida convergencia a partir del método de Newton y puede ser ajustada a una amplia variedad de problemas. La derivación básica de la SQP deriva de las condiciones Karush-Kuhn-Tucker (KKT) y considerando que las condiciones de frontera son conocidas.

Se define el conjunto $\mathcal{A}_L = \{i_1, i_2, \dots, i_j, \dots\}$ donde $x_{(i_j)}^* = (x_L)_{(i_j)}$, $j = 1, \dots, |\mathcal{A}_L|$, así como multiplicadores activos u_{A_L} y u_{A_U} que pertenecen a este conjunto y las matrices E_L y E_U que determinan las variables correspondientes en la frontera.

Para $j = 1, \dots, |\mathcal{A}_L|$ y $i = 1, \dots, n$, E_L tiene los siguientes elementos:

$$\{E_L\}_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = i_j, \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad 2.4.1$$

E_U se define de forma similar. Esto lleva a las siguientes condiciones de KKT,

$$\nabla L(x, u_L, u_U, v) = \nabla f(x) + \nabla c(x)v - E_L u_{A_L} + E_U u_{A_U} = 0 \quad 2.4.2$$

$$c(x) = 0, E_U^T x = E_U^T x_U, E_L^T x = E_L^T x_L \quad 2.4.3$$

Al aplicar el método de Newton a este sistema se obtiene el sistema lineal para una iteración particular k ,

$$\begin{bmatrix} \nabla_{xx} L(x^k,) & \nabla c(x^k) & -E_L & E_U \\ \nabla c(x^k)^T & 0 & 0 & 0 \\ -E_L^T & 0 & 0 & 0 \\ E_U^T & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_x \\ d_v \\ d_{u_{A_L}} \\ d_{u_{A_U}} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla L(x^k, u_A^k, v^k) \\ c(x^k) \\ E_L^T (x_L - x^k) \\ E_U^T (x^k - x_U) \end{bmatrix} \quad 2.4.4$$

Este sistema corresponde a las condiciones de primer orden de KKT del siguiente problema de programación cuadrática,

$$\min_{d_x} \nabla f(x^k)^T d_x + \frac{1}{2} d_x^T W^k d_x$$

$$s. a. c(x^k) + \nabla c(x^k)^T d_x = 0$$

$$E_U^T (x^k + d_x) = E_U^T x_U$$

$$E_L^T(x^k + d_x) = E_L^T x_L$$

donde,

$$W^k = \nabla_{xx}L(x^k, u^k, v^k) = \nabla_{xx}f(x^k) + \sum_{j=1}^m \nabla_{xx}c_{(j)}(x^k)v_{(j)}^k$$

2.4.4.2 Algoritmo de punto interior.

El algoritmo de punto interior es otro método que se utiliza para la solución de problemas de programación no lineal. Las ideas básicas se pueden resumir de la siguiente manera:

Concepto 1: Obtener, del *interior* de la región factible, una solución factible que lleve a la solución óptima.

Concepto 2: Moverse en la dirección que mejore el valor de la función objetivo lo más rápido posible.

Concepto 3: Transformar la región factible para colocar la solución prueba actual cerca del centro, lo que permite una mejora grande cuando se aplique el concepto 2.

Para cualquier iteración,

1. Dada la solución prueba actual (x_1, x_2, \dots, x_n) , se hace: $D = \begin{bmatrix} x_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & x_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & x_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & x_n \end{bmatrix}$
2. Se calcula $\tilde{A} = AD$ y $\tilde{c} = Dc$.
3. Se calcula $P = I - \tilde{A}^T(\tilde{A}\tilde{A}^T)^{-1}\tilde{A}$ y $c_p = P\tilde{c}$.
4. Se identifica la componente negativa de c_p , que tiene el mayor absoluto y se hace igual a este valor. Después se calcula:

$$\tilde{x} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} + \frac{\alpha}{v}c_p,$$
 donde α es una constante elegida entre 0 y 1.
5. Se calcula $x = D\tilde{x}$ como la solución de prueba para la siguiente iteración (paso 1). Si esta solución de prueba casi no cambia con respecto a la anterior, se dice que el algoritmo converge a una solución óptima y se detiene.

2.4.5. Programación heurística.

La heurística está diseñada para encontrar buenas soluciones aproximadas de problemas combinatorios difíciles. Algunos problemas y sus modelos pueden ser tan complicados que no es posible resolverlos con los métodos tradicionales para encontrar una solución óptima. En tales casos es importante encontrar una buena solución factible que al menos esté razonablemente cerca de ser óptima. Por lo general, para buscar esa solución se utilizan métodos heurísticos.

Un método heurístico es un procedimiento que trata de descubrir una solución factible muy buena, pero no necesariamente una solución óptima, para el problema específico bajo consideración. El procedimiento también debe ser suficientemente eficiente como para manejar problemas muy grandes. Con frecuencia, el procedimiento es un algoritmo iterativo novedoso, donde cada iteración implica la realización de una búsqueda de una nueva solución que puede ser mejor que la solución que se encontró con anterioridad. Cuando el algoritmo termina después de un tiempo razonable, la solución que proporciona es la mejor que se pudo encontrar en cualquier iteración.

Los métodos heurísticos se basan en ideas bastante simples, de sentido común, acerca de la forma en que se debe buscar una buena solución. Estas ideas deben ajustarse al problema específico de interés. Por lo tanto, los métodos heurísticos tienden a ser *ad hoc* por naturaleza. Esto es, por lo general cada método se diseña para abordar un tipo específico de problema en vez de una variedad de aplicaciones.

Las primeras generaciones de heurísticas se basan en la regla de búsqueda codiciosa (o local) que dicta que se mejore el valor de la función objetivo con cada movimiento de búsqueda. La búsqueda termina en un óptimo local donde ya no son posibles más mejoras.

Las ideas principales de la heurística codiciosa se explican por medio de un problema de una sola variable:

$$\text{Minimizar } z = F(x), x \in S$$

El proceso iterativo de una heurística codiciosa se inicia en un punto factible (aleatorio) y luego intenta moverse a un punto de mejor solución en las inmediaciones (vecindad) del

punto de solución actual. Específicamente, en la iteración k , dado el punto de solución x_k , la heurística examina todos los puntos factibles en las inmediaciones $N(x_k)$ en busca de una mejor solución. La búsqueda finaliza cuando ya no son posibles mejoras.

La definición de $N(x_k)$ es importante en el diseño de la heurística. Por ejemplo para x entera, $N(x_k) = [x_k - 1, x_k + 1]$ define la vecindad *inmediata* de x_k . Alternativamente, una vecindad *expandida* puede incluir puntos de solución cercanos adicionales. La primera definición implica menos cálculos de búsqueda local pero podría deteriorar la calidad de la solución final. La segunda definición (vecindad expandida) requiere más cálculos de búsqueda local, pero podría mejorar la calidad de la solución.

Para el caso de múltiples variables, dada $\mathcal{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ y un espacio de soluciones S , el problema de optimización se define como:

$$\text{Minimizar } z = F(\mathcal{X}), \mathcal{X} \in S$$

El algoritmo se amplía poniendo en la mira las variables *una a la vez* en cada iteración, donde una variable puesta en la mira se selecciona al azar desde el conjunto (x_1, x_2, \dots, x_n) .

2.4.6. Metaheurística.

Una metaheurística es un método de solución general que proporciona tanto una estructura general como criterios estratégicos para desarrollar un método heurístico específico que se ajuste a un tipo particular de problema. Es un tipo general de método de solución que organiza la interacción entre los procedimientos de mejora local y las estrategias de más alto nivel para crear un proceso que sea capaz de escapar de un óptimo local y realizar una búsqueda vigorosa de una región factible. La terminación de una búsqueda metaheurística se basa en los siguientes puntos de referencia:

1. La cantidad de iteraciones de búsqueda excede una cantidad especificada.
2. La cantidad de iteraciones desde la última mejor solución excede una cantidad especificada.
3. La vecindad asociada con el punto de búsqueda actual, o está vacía o no puede conducir a un nuevo movimiento de búsqueda viable.
4. La cantidad de la mejor solución actual es aceptable.

Existen tres búsquedas prominentes metaheurísticas: búsqueda tabú, recocido simulado y algoritmo genético.

La búsqueda tabú utiliza algunas ideas de sentido común para permitir que el proceso de búsqueda escape de un óptimo local. Cualquier aplicación de la búsqueda tabú incluye como una subrutina algún *procedimiento de búsqueda local* que aparezca apropiado para el problema bajo consideración. El proceso comienza con este método como un procedimiento de *mejora* local de la manera usual para encontrar un óptimo local. Una estrategia de la búsqueda tabú es que continúa la búsqueda pero permite *movimientos sin mejora* hacia las mejores soluciones en la vecindad del óptimo local. Una vez que se alcanza un punto en el que se pueden encontrar mejores soluciones en la vecindad de la solución de prueba, se aplica de nuevo el procedimiento de mejora local para encontrar un nuevo óptimo local.

El algoritmo de la búsqueda tabú es de la siguiente forma:

Paso 0: Seleccione una solución de inicio $s_0 \in S$. Inicie la lista tabú $L_0 = \emptyset$, y seleccione un esquema para especificar el tamaño de la lista tabú. Establezca $k = 0$.

Paso 1: Determine la vecindad factible $N(s_k)$ que excluya miembros (inferiores de la lista tabú L_k).

Paso 3: Si se llega a una condición de terminación, deténgase. Si no, establezca $k = k + 1$ y vaya al paso 1.

El templado simulado permite al proceso de búsqueda escapar de un óptimo local utilizando una condición de probabilidad que acepta o rechaza un movimiento inferior. La idea de determinar la probabilidad de aceptación del siguiente movimiento de búsqueda se explica como sigue:

Dado el problema de optimización:

$$\text{Maximizar o minimizar } z = \mathcal{F}(s), s \in S$$

A medida que la cantidad de iteraciones se incrementa, se busca una determinación más selectiva de estrategias de solución utilizando un parámetro ajustable T , llamado *temperatura*, es decir, se hace progresivamente más pequeño de acuerdo con un *programa de temperatura*. Un programa de I elementos para T suele definirse como

$[T = T_i, i = 0, 1, \dots, I]$. Cada T_i solicita un número específico de iteraciones de *aceptación* consecutivas t .

Dado que s_0 es la estrategia de inicio de la búsqueda, T_i se calcula típicamente como:

$$T_0 = r_0 \mathcal{F}(s_0), 0 < r_0 < 1$$

$$T_i = r_i T_{i-1}, 0 < r_i < 1, i = 1, 2, \dots, I$$

Se define s_a como la última estrategia de solución *aceptada*. En la iteración k , la probabilidad de aceptar una estrategia cercana como el siguiente movimiento de búsqueda, s_{k+1} , se calcula como:

$$P\{\text{aceptar } s_{k+1} | s_{k+1} \in N(s_k)\} = \begin{cases} 1, & \text{si } \mathcal{F}(s_{k+1}) \text{ no es peor que } \mathcal{F}(s_a) \\ e^{-\frac{|\mathcal{F}(s) - \mathcal{F}(s_{k+1})|}{T}}, & \text{en caso contrario} \end{cases}$$

La fórmula dice que el siguiente movimiento de búsqueda, s_{k+1} , se acepta si $\mathcal{F}(s_{k+1})$ no es peor que $\mathcal{F}(s_a)$. De lo contrario, $\mathcal{F}(s_{k+1})$ es una solución inferior y s_{k+1} se acepta sólo si $R_k \leq e^{-\frac{|\mathcal{F}(s_a) - \mathcal{F}(s_{k+1})|}{T}}$, donde R_k es un número aleatorio (0,1). Si s_{k+1} se rechaza, se intenta una estrategia de solución diferente con $N(s_a)$.

El *algoritmo* del recocido simulado es el siguiente:

Paso 0: Seleccione una solución de inicio $s_0 \in S$. Establezca $k = 0, p = 0, e i = 0$.

Paso 1: Genere la cercanía $N(s_k)$ y establezca la temperatura $T = T_i$.

Paso 2: Determine la solución s_{k+1} al azar desde $N(s_k)$. Si s_{k+1} no es peor que la solución *última aceptada* o si $R < P\{\text{acepte } s_{k+1}\}$, luego acepte s_{k+1} , establezca $p = p + 1$, y vaya al paso 3. De lo contrario, rechace s_{k+1} y establezca $N(s_{k+1}) = N(s_k)$. Establezca $k = k + 1$, y vaya al paso 1.

Paso 3: Si se llega a una condición de terminación, deténgase. De lo contrario, establezca $k = k + 1$. Si $p = t$, entonces establezca $i = i + 1$. Vaya al paso 1.

El algoritmo genético tiende a ser muy eficaz para explorar diversas partes de la región factible y evolucionar de manera gradual hacia las mejores soluciones factibles. Se basa en una analogía con un fenómeno natural, en este caso con la *teoría biológica de la evolución* formulada por Charles Darwin a mediados del siglo XIX. Estas ideas se

transfieren hacia los problemas de optimización de una forma bastante natural. Las soluciones factibles de un problema específico corresponden a los miembros de una especie particular, donde la aptitud de cada miembro ahora se mide por el valor de la función objetivo. En lugar de procesar una sola solución de prueba a la vez, ahora se trabaja con una *población* completa de soluciones de prueba que se entienden como los miembros vivos de la especie. Algunos de los miembros más jóvenes de la población sobreviven en la adultez y se convierten en *padres* que después tienen hijos (nuevas soluciones de prueba) que tienen algunas de las características (genes) de ambos padres, a medida que avanza el algoritmo genético, éste tiende a generar *poblaciones mejoradas* de soluciones de prueba. Por último, la supervivencia del más apto tiende a conducir al algoritmo genético hacia una solución de prueba (la mejor de todas las consideradas) que al menos es cercana a la óptima.

Podemos resumir el algoritmo genético de la siguiente forma:

Paso 0:

- a) Genere una población aleatoria X de N cromosomas factibles.
- b) Para cada cromosoma s en la población seleccionada, evalúe su aptitud asociada. Registre s^* como la mejor solución disponible hasta ahora.
- c) Codifique cada cromosoma mediante una representación binaria o numérica.

Paso 1:

- a) Seleccione dos cromosomas padres de la población X .
- b) Cruce los genes padre para crear dos hijos.
- c) Mute los genes hijo al azar.
- d) Si las soluciones resultantes son no factibles, repita el paso 1 hasta lograr la factibilidad. Si no, reemplace los dos padres más débiles con los nuevos hijos para formar una nueva población X y actualice s^* . Vaya al paso 2.

Paso 2:

- a) Si se llega a una condición de terminación, deténgase: s^* es la mejor solución disponible. De lo contrario, repita el paso 1.

2.5 TEORIA DE SISTEMAS BIOQUIMICOS.

2.5.1. Generalidades.

Savageau propuso un enfoque para modelar, analizar y optimizar una clase de sistemas bioquímicos llamado Teoría de Sistemas Bioquímicos (Biochemical Systems Theory, BST). La BST es un marco teórico que combina algunas de las características de los sistemas lineales con la capacidad de capturar la esencia de los fenómenos no lineales. La idea principal de la teoría es aproximar por medio de leyes de potencias todos los términos que contribuyen a la formación o degradación de un componente. Esta aproximación es no lineal basada en el Teorema de Taylor y puede modelar cualquier no linealidad continua. Además es la base para aplicar una serie de herramientas efectivas para la aproximación, modelado, simulación numérica, análisis y optimización de sistemas no-lineales. Así es como se obtiene una función canónica que rige el sistema.

2.5.2. Linealización de sistemas no lineales.

La linealización de términos no lineales se puede llevar a cabo por los siguientes métodos:

1. Desarrollo en una serie de Taylor, tomando solamente los términos de primer orden;
2. Métodos de perturbación, es decir, empleo de pequeñas desviaciones con respecto a los valores de estado estacionario a algunos otros valores de frecuencia;
3. Linealización seccional.

La expresión de una ecuación en forma lineal implica que la ecuación es una representación exacta para un cierto intervalo.

La técnica básica para la linealización por el método de Taylor consiste en el desarrollo de la función no lineal según una serie de Taylor alrededor de un valor medio o de referencia de la variable en el dominio que interesa. La serie de Taylor para una función de una variable, $f(x)$, alrededor de un intervalo centrado sobre $x = a$, es:

$$f(x) = f(a) + \frac{df(a)}{dx}(x - a) + \frac{d^2f(a)}{dx^2} \frac{(x-a)^2}{2!} + \dots \quad 2.5.1$$

La linealización se consigue suprimiendo los términos de orden superior a uno.

Para una función de varias variables independientes la serie de Taylor truncada es:

$$f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n) \approx f(Y_1^o, Y_2^o, \dots, Y_n^o) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right)_{Y_i^o} (Y_i - Y_i^o) \quad 2.5.2$$

donde el índice cero representa el valor de referencia de la variable dependiente (Himmemblau, 1992).

2.5.3. Aproximación de funciones no lineales en leyes de potencia.

El origen de la propuesta de las leyes de potencias surge a partir de la observación de que, la mayoría de las velocidades de reacciones biológicas, cuando se grafican en coordenadas logarítmicas, tienen amplias regiones lineales. Así, al construir una aproximación lineal a estas funciones en un espacio logarítmico conduce a una relación de la forma,

$$\log(v) = g \log(x) + a \quad 2.5.3$$

donde g es la pendiente de la línea en la región lineal y a es la ordenada correspondiente. Al regresar a las coordenadas cartesianas, la relación anterior se escribe como una ley de potencias,

$$v = \alpha x^g,$$

donde la pendiente g es el exponente para la concentración de substrato y

$$\alpha = \exp(a)$$

es un factor de escalamiento para ese término. Esta idea se puede generalizar para obtener la aproximación en series de potencias que se obtienen en la BST.

2.5.4. Modelo canónico de la BST.

Con base a la aproximación de series de potencia de los términos no-lineales de acuerdo a la BST, es posible obtener modelos canónicos de sistemas bioquímicos. Estos modelos canónicos se obtienen al identificar y aproximar con leyes de potencia dos clases de términos en los modelos de sistemas bioquímicos no-lineales, los términos que contribuyen a la formación y los términos que degradan cada componente o especie del sistema bioquímico. Esto conduce a modelos denominados sistemas S, los cuales se pueden escribir como sigue,

$$\frac{dx_i}{dt} = \alpha_i \prod_{j=1}^{n+m} x_j^{g_{ij}} - \beta_i \prod_{j=1}^{n+m} x_j^{h_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad 2.5.4$$

donde existen n variables dependientes y m variables independientes. Cada término contiene solamente aquellas variables, con sus ordenes cinéticos asociados (g_{ij} o h_{ij}), que tienen un efecto directo sobre tal término. El primer índice del orden cinético se refiere a la variable dependiente que se produce o degrada (x_i) y el segundo índice se refiere a la variable dependiente o independiente (x_j) que afecta la producción o degradación de x_i .

2.5.5. Formulación de modelo S a partir de un sistema bioquímico no-lineal general.

Considere la dinámica de un sistema bioquímico general de la siguiente forma,

$$\frac{dx_i}{dt} = V_i^+(X_1, X_2, \dots, X_n, X_{n+1}, \dots, X_{n+m}) - V_i^-(X_1, X_2, \dots, X_n, X_{n+1}, \dots, X_{n+m}) \quad 2.5.5$$

donde las primeras n variables X_1, X_2, \dots, X_n son dependientes y las siguientes m variables X_{n+1}, \dots, X_{n+m} son independientes. La función de valor positivo V_{i+} representa todos los efectos que incrementan la producción de x_i , y la función de valor positivo V_{i-} representa todos los efectos que incrementan la degradación de x_i .

Para transformar un modelo dinámico a un modelo en funciones de potencias se procede como sigue. Primero se toman coordenadas logarítmicas de las funciones V_i y se linealizan, se evalúan en un punto de operación deseado y se retorna a variables originales, lo cual conduce a un modelo del tipo de ley de potencias. Posteriormente, se calcula el orden cinético a partir de la expresión,

$$g_{ij} = \frac{\partial \log V_i}{\partial \log X_j} = \frac{\partial V_i X_j}{\partial X_j V_i} \quad 2.5.6$$

y una vez que todos los órdenes cinéticos en un término de flujo se han estimado, la constante de velocidad se calcula con base a la siguiente ecuación:

$$\alpha_i = V_i(X_1, \dots, X_{n+m})X_1^{-g_{i1}} \dots X_{n+m}^{-g_{in+m}} \quad 2.5.7$$

que se evalúa en un punto de operación.

El primer índice del orden cinético se refiere a la variable dependiente que se produce o degrada (X_i) y el segundo índice se refiere a la variable dependiente o independiente (X_j) que afecta la producción o degradación de X_j . Si el orden cinético es cero, el efecto es nulo, un orden cinético positivo refleja un efecto creciente, y un orden cinético negativo representa algún tipo de inhibición.

2.5.6. Análisis de sensibilidad.

La ventaja más importante de un modelo en el sistema S es el hecho de que su estructura homogénea permite la estandarización de un análisis del estado estacionario, en el cual se puede ver que es lineal, de forma que la caracterización de propiedades del modelo, tales como estabilidad y robustez se pueden evaluar a partir de herramientas de análisis lineales.

La estabilidad local del estado estacionario nominal se puede evaluar al examinar los valores propios de la ecuación característica que resulta del sistema de ecuaciones lineales en estado estacionario, que está dado por:

$$\alpha_i \prod_{j=1}^{n+1} x_j^{g_{ij}} = \beta_i \sum_{j=1}^{n+m} x_j^{h_{ij}} \quad 2.5.8$$

$$\sum_{j=1}^{n+m} (g_{ij} - h_{ij}) \log(X_j) = \log\left(\frac{\beta_i}{\alpha_i}\right) \quad 2.5.9$$

si la parte real de todos los valores propios son negativos, entonces el estado nominal es localmente estable y se puede predecir que el sistema retornara a su estado estacionario después de perturbaciones pequeñas.

Por otro lado, la caracterización básica de robustez del modelo se expresa por medio de las derivadas logarítmicas normalizadas de una variable dependiente con respecto a una variable independiente.

Estas derivadas son propiedades importantes que expresan el cambio esperado en una variable dependiente que resulta de un cambio en una variable independiente en tanto que las otras concentraciones independientes y parámetros se mantienen constantes. Las funciones de sensibilidad son por definición las derivadas parciales de las variables de estado con respecto a los parámetros (Noykova et al. 1999). La ganancia logarítmica se calcula por medio de la ecuación:

$$L(X_i, X_j) = \frac{\partial \log X_i}{\partial \log X_j} = \frac{\partial X_i / X_j}{\partial X_j / X_i} \quad 2.5.10$$

que se evalúa en el estado estacionario. Una ganancia logarítmica indica que un cambio de 1 % en la cantidad X_j conducirá a un cambio aproximado de $\% L(X_i, X_j)$ en el valor en estado estacionario de X_i , de modo que mide la ganancia del sistema de X_j a X_i (Puebla et al. 2009).

2.5.7. Programación lineal.

La ventaja clave de formular un modelo de sistemas S es el hecho de que el estado estacionario es un sistema de ecuaciones algebraicas lineales. Además de las ecuaciones en estado estacionario, las funciones objetivo típicas y las restricciones sobre los flujos se pueden formular como ecuaciones lineales o desigualdades lineales, de modo que se pueden usar directamente métodos de optimización lineal. A partir de un modelo de sistemas S, el problema de optimizar un flujo particular bajo restricciones típicas es como sigue (Torres y Voit, 2002):

1. Maximizar $\ln(\text{flujo})$ sujeto a,
2. Ecuaciones en estado estacionario, expresadas en logaritmos de las variables.
3. $\ln(\text{variables dependientes o independientes}) \leq \text{constante}$.

4. $\ln(\text{variables dependientes o independientes}) \geq \text{constante}$.
5. $\ln(\text{variables dependientes o independientes}) = \text{constante}$.
6. $\ln(\text{variables dependientes o independientes})$ sin restricción.
7. $\ln(\text{flujo}) \leq \text{constante}$.
8. $\ln(\text{flujo}) \geq \text{constante}$.
9. $\ln(\text{flujo})$ sin restricción.
10. $\ln(\text{flujo1/flujo2}) \leq \text{constante}$.

En esta formulación, (1) es una función objetivo típica que es lineal en los logaritmos de las variables dependientes e independientes involucradas, (2) asegura que el sistema optimizado se encuentra en estado estacionario, sin importar que las concentraciones de las enzimas se alteren, (3) y (4) restringen variables a permanecer dentro de ciertos límites, (5) fuerza que la variable este en un valor dado, (6) es una opción que permite cualquier valor real del logaritmo de una variable. (7)-(9) son restricciones sobre flujos, y (10) fuerza a que el logaritmo de la relación de flujos permanezca por abajo de cierto límite. La optimización se puede ejecutar con cualquier paquete disponible de optimización lineal.

CAPITULO 3

CASOS DE ESTUDIO

Resumen

En este capítulo se describen las características de dos casos de estudio: el tratamiento de aguas residuales de vinazas del tequila y un modelo genérico de tratamiento de aguas residuales en un digestor anaerobio de flujo ascendente.

3.1. TRATAMIENTO DE VINAZAS DEL TEQUILA EN UN DIGESTOR ANAEROBIO TIPO TANQUE AGITADO

3.1.1. Introducción.

En el dinamismo de la actividad económica en el estado de Jalisco se ha observado que la producción de tequila ha sobresalido de entre otras actividades. Debido a que un crecimiento en la producción de tequila (285 millones de litros en 2007) tiene un incremento a su vez en la demanda de materia prima y al tomar en cuenta que para producir 1 litro de tequila son necesarios de 6 a 7 kg de agave y son generados de 7 a 10 litros de vinaza de tequila (Méndez 2009) el impacto ambiental debido a esta cantidad de residuos sería muy grave si no se tomaran las medidas necesarias para aminorarle o en el mejor de los casos eliminarlo.

En efecto, la producción de tequila genera grandes cantidades de bagazo y vinazas, el primero es un residuo sólido que se produce durante la extracción del jugo de la cabeza de agave cocida y el segundo es un residuo líquido que se genera después de la destilación del mosto del agave fermentado (López et al. 2010). El hecho de que las industrias destiladoras generen hasta 90 millones de litros de vinazas representa un reto importante para el diseño del proceso de destilación para obtener tequila, su disposición debe llevarse a cabo adecuadamente porque se podría afectar el ecosistema en el cual son vertidas, por ejemplo en la calidad del suelo y afectar su fertilidad.

Para lograr alcanzar las limitaciones gubernamentales impuestas para reducir el impacto de las descargas de vinaza en el ambiente, la industria tequilera ha adoptado políticas,

prácticas y estrategias que las llevarán a la sustentabilidad y tener un balance entre economía y temas ambientales. Las vinazas del tequila deben cumplir con un pretratamiento antes de ser vertidas al suelo o al sistema de alcantarillado, las autoridades insisten en que el pretratamiento sea realizado en el lugar en donde es generada. Las normas que deben ser cumplidas en México son: NOM – 003 - SEMARNAT-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos y la norma NOM – 001 – ECOL – 1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Los métodos de tratamiento de vinazas más comunes son los físico-químicos y los biológicos, su función principal es la de minimizar el impacto ambiental al disminuir o eliminar la materia orgánica degradable, eliminar, degradar o transformar sustancias orgánicas tóxicas en compuestos que puedan ser más susceptibles a la biodegradación y convertir los contaminantes en bioenergía o productos con valor agregado.

3.1.2. Digestor anaerobio tipo tanque agitado.

La digestión anaerobia ha sido el sistema más utilizado para el tratamiento de las vinazas de tequila debido a su bajo costo operacional, se evita la aeración, baja producción de lodos y la obtención de biogás. Para este proceso se ha experimentado con distintos tipos de reactores, por ejemplo el reactor continuo de tanque agitado, biorreactor de lecho fijo, biorreactor de cama de lodos (Robles, 2012).

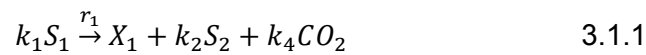
Un digestor anaerobio de tanque agitado es un reactor en el que hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente lo que ha reaccionado. La condición de agitación no es tan difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiada viscosa. El propósito de lograr una buena agitación es lograr que en el interior del tanque se produzca una buena mezcla de los materiales, con el fin de asegurar que todo el volumen del recipiente se utilice para llevar cabo la reacción, y que no existan o queden espacios muertos.

3.1.3. Modelo matemático.

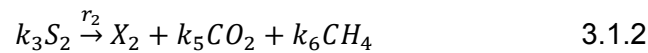
Para el modelo principal se considera que: (i) Existe un mezclado perfecto, (ii) las propiedades son constantes, (iii) la población bacteriana se puede separar en dos grupos con características homogéneas siendo la primera acidogénica y la segunda metanogénica, (iv) una cinética de crecimiento de Monod para la biomasa acidogénica, (v) una cinética de crecimiento de Haldane para la biomasa metanogénica, (vi) condiciones térmicas mesofílicas.

Las bacterias acidogénicas y las metanogénicas reaccionan de la siguiente forma,

· *Acidogénesis (con una tasa de reacción $r_1 = \mu_1 X_1$):*



· *Metanogénesis (con una tasa de reacción $r_2 = \mu_2 X_2$):*



donde, S_1 es la concentración del sustrato orgánico caracterizado por su DQO, $\left(\frac{kg\ DQO}{m^3}\right)$, S_2 es la concentración total de AGV, $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$, μ_1 y μ_2 son las tasas de crecimiento en la acidogénesis y la metanogénesis, (d^{-1}) .

Con base balances de masa sobre las dos clases de microorganismos y los dos sustratos, así como para la alcalinidad y el carbono orgánico total, se obtienen las ecuaciones que describen la dinámica del digestor,

$$\frac{dX_1}{dt} = (\mu_1 - \alpha D) X_1 \quad 3.1.3$$

$$\frac{dX_2}{dt} = (\mu_2 - \alpha D) X_2 \quad 3.1.4$$

$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1in} - S_1) - k_1 \mu_1 X_1 \quad 3.1.5$$

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2in} - S_2) + k_3 \mu_1 X_1 - k_3 \mu_2 X_2 \quad 3.1.6$$

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{in} - Z) \quad 3.1.7$$

$$\frac{dC_{TI}}{dt} = D(C_{TI} - C_{TI}) + k_4\mu_1X_1 + k_5\mu_2X_2 - Q_{CO_2} \quad 3.1.8$$

donde, X_1 biomasa acidogénica $\frac{kg X_1}{m^3}$, X_2 biomasa metanogénica $\frac{kg X_2}{m^3}$, S_1 demanda química de oxígeno (DQO) soluble $\frac{kg DQO}{m^3}$, S_2 ácidos grasos volátiles (AVG) $\frac{mol}{m^3}$, D tasa de dilución d^{-1} , $k_{1,3}$ coeficientes de consumo, $k_{2,4,5}$ coeficientes de rendimiento, μ_1 cinética tipo Monod d^{-1} , μ_2 cinética tipo Andrews d^{-1} , Z alcalinidad total $\frac{mol}{m^3}$, C_{TI} carbón inorgánico total $\frac{mol}{m^3}$, α fracción de biomasa suspendida en la fase líquida y acotada ($0 \leq \alpha \leq 1$).

El término α permite considerar diferentes clases de digestores. Cuando α es 0 se tiene un reactor digestor anaerobio lote secuencial o AnSBR y cuando es 1 se tiene un reactor CSTR. Para valores intermedios de α se tiene un comportamiento intermedio entre esta clase de unidades.

La cinética del modelo para el crecimiento de las bacterias acidogénicas es de tipo Monod que a su vez está basada en la cinética enzimática propuesta por Michaelis-Menten,

$$\mu_1 = \frac{\mu_{max1} S_1}{S_1 + K_{S1}} \quad 3.1.9$$

donde μ_{max1} es la velocidad máxima de crecimiento en d^{-1} y K_{S1} es la constante de saturación media en $\frac{kg DQO}{m^3}$.

El crecimiento de las bacterias metanogénicas es de tipo Andrews y se basa en la ecuación de Haldane,

$$\mu_2 = \frac{\mu_{max2} S_2}{S_2 + K_{S2} + \frac{S_2^2}{K_I}} \quad 3.1.10$$

Donde μ_{max2} es la velocidad máxima de crecimiento en h^{-1} y K_{S2} es la constante de saturación media en $\frac{mol AGV}{m^3}$ y K_I es la constante de inhibición en $\left(\frac{mol AGV}{m^3}\right)^{\frac{1}{2}}$. Esta ecuación representa la disminución en la velocidad de crecimiento de la biomasa metanogénica debida al aumento del sustrato.

De acuerdo a Bernard et. al (2001) las ecuaciones 3.1.3, 3.1.4, 3.1.5 y 3.1.6 no tienen influencia directa de las ecuaciones 3.1.7 y 3.1.8, por lo que estas últimas se excluyen del modelo. Sustituyendo y desarrollando, se obtiene el modelo siguiente,

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{\mu_{max1}S_1X_1}{S_1 + k_{S1}} - \alpha X_1 D \quad 3.1.11$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{\mu_{max2}S_2X_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}}\right)^2} - \alpha X_2 D \quad 3.1.12$$

$$\frac{dS_1}{dt} = S_{1in}D - S_1D - k_1 \frac{\mu_{max1}S_1X_1}{S_1 + k_{S1}} \quad 3.1.13$$

$$\frac{dS_2}{dt} = S_{2in}D - S_2D + k_2 \frac{\mu_{max1}S_1X_1}{S_1 + k_{S1}} - k_3 \frac{\mu_{max2}S_2X_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}}\right)^2} \quad 3.1.14$$

El modelo completo de 6 estados se puede re-escribir al definir las siguientes variables,

$$\xi_1 \equiv k_1 X_1$$

$$\xi_2 \equiv k_3 X_2$$

Para las condiciones iniciales:

$$\xi_{10} = k_1 X_{10}$$

$$\xi_{20} = k_3 X_{20}$$

$$\gamma_1 = \frac{k_2}{k_1} \quad \gamma_2 = \frac{k_4}{k_1} \quad \gamma_3 = \frac{k_5}{k_3} \quad \gamma_4 = \frac{k_6}{k_3}$$

Lo cual conduce al siguiente modelo,

$$\frac{d\xi_1}{dt} = (\mu_1 - \alpha D)\xi_1 \quad 3.1.15$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = (\mu_2 - \alpha D)\xi_2 \quad 3.1.16$$

$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1in} - S_1) - \mu_1 \xi_1 \quad 3.1.17$$

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2in} - S_2) + \gamma_1 \mu_1 \xi_1 - \mu_2 \xi_2 \quad 3.1.18$$

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{in} - Z) \quad 3.1.19$$

$$\frac{dC_{TI}}{dt} = D(C_{TIin} - C_{TI}) + \gamma_2 \mu_1 \xi_1 + \gamma_3 \mu_2 \xi_2 - Q_{CO_2} \quad 3.1.20$$

A partir de la cinética de crecimiento metanogénica y la estequiometría de la reacción se puede estimar el flujo de metano que se produce por medio de la siguiente expresión,

$$q_m = \gamma_4 \mu_2 \xi_2 \quad 3.1.21$$

El modelo final para análisis es el siguiente,

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{\mu_{max1} S_1 \xi_1}{S_1 + k_{S1}} - \alpha D \xi_1 \quad 3.1.21$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \frac{\mu_{max2} S_2 \xi_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}}\right)^2} - \alpha D \xi_2 \quad 3.1.22$$

$$\frac{dS_1}{dt} = S_{1in} D - S_1 D - \frac{\mu_{max1} S_1 \xi_1}{S_1 + k_{S1}} \quad 3.1.23$$

$$\frac{dS_2}{dt} = S_{2in} D - S_2 D + \gamma_1 \frac{\mu_{max1} S_1 \xi_1}{S_1 + k_{S1}} - \frac{\mu_{max2} S_2 \xi_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}}\right)^2} \quad 3.1.24$$

La Figura 4 muestra un digestor del tipo CSTR considerando cuatro estados: (i) bacterias acidogénicas, X_1 , (ii) bacterias metanogénicas, X_2 , (iii) sustrato orgánico, S_1 , (iv) ácidos grasos volátiles, S_2 . En él se identifican cuatro etapas: (i) hidrólisis, (ii) acidogénesis, (iii) acetogénesis, y (iv) metanogénesis, mismas que se llevan a cabo simultáneamente. Las vinazas del tequila se introducen en el reactor y se mezcla con la de recirculación. La

población bacteriana que cohabita en el reactor es necesaria para la conversión de materia orgánica en metano y CO_2 .

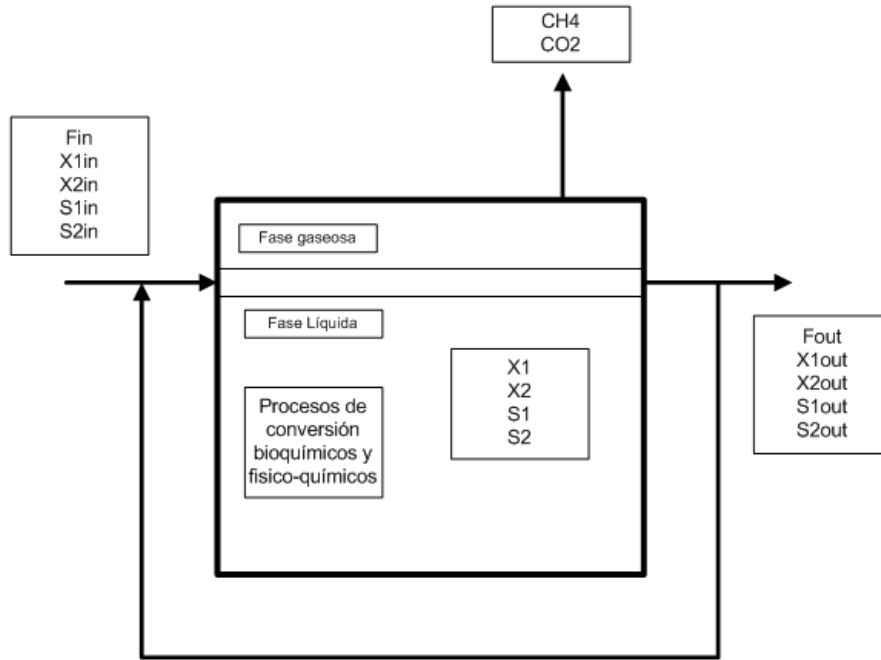


Figura 4 Digestor anaerobio del tipo CSTR

3.1.4. Simulación.

La evaluación del modelo se realizó con los parámetros del modelo que se encuentran en la Tabla 1 (Zárate, 2013) y en la Tabla 2 (Zárate, 2013) por medio del programa MATLAB.

Parámetro	Valor	Unidad
μ_{max1}	0.96	d^{-1}
μ_{max2}	0.571	d^{-1}
k_{S1}	7.52	$\frac{kg\ DQO}{m^3}$
k_{S2}	27.168	$\frac{mol\ AGV}{m^3}$
k_{I2}	16.773	$\left(\frac{mol\ AGV}{m^3}\right)^{\frac{1}{2}}$
α	0.458	-

γ_1	5.737	$\frac{mol\ AGV}{kg\ X_1}$
ξ_{10}	3.002	$\frac{kg}{m^3}$
ξ_{20}	143.496	$\frac{mol}{m^3}$

Tabla 1 Parámetros (Zárate, 2013)

Condiciones iniciales:

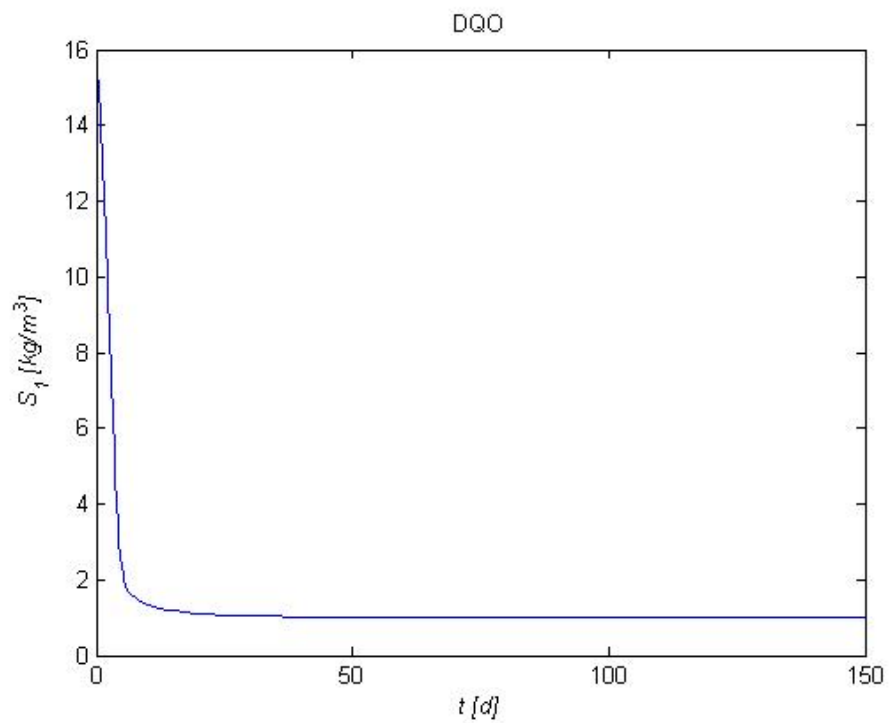
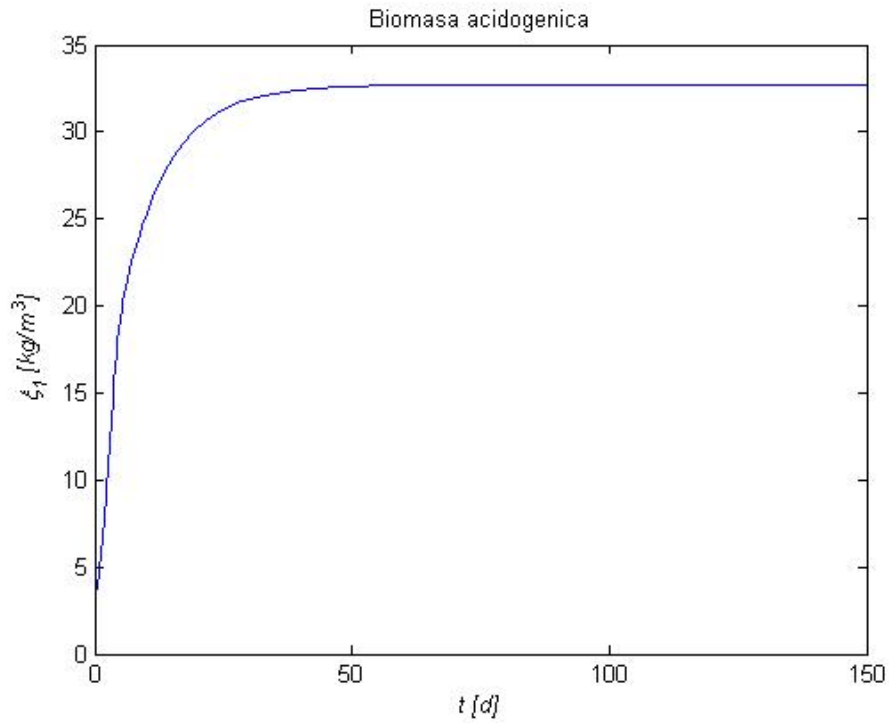
$\xi_{10} =$	3.002
$\xi_{20} =$	143.496
$S_1 =$	16
$S_2 =$	60

Variables del sistema:

D =	0.249
T =	35°C
	(bacteria mesofílica)
P =	1 atm

Tabla 2 Condiciones iniciales y variables del sistema (Zárate 2013).

La Figura 5 presenta los resultados de la simulación del modelo (). Se puede observar que las dos biombras, acidogénica y metanogénica, crecen hasta alcanzar un valor en estado estacionario de 32.5 kg/m³ y 203 mol/m³, respectivamente. Por otro lado, los dos substratos, la carga orgánica medida en DQO y los ácidos grasos volátiles, disminuyen hasta alcanzar valores de 1 kg/m³ y 7 mol/m³, respectivamente.



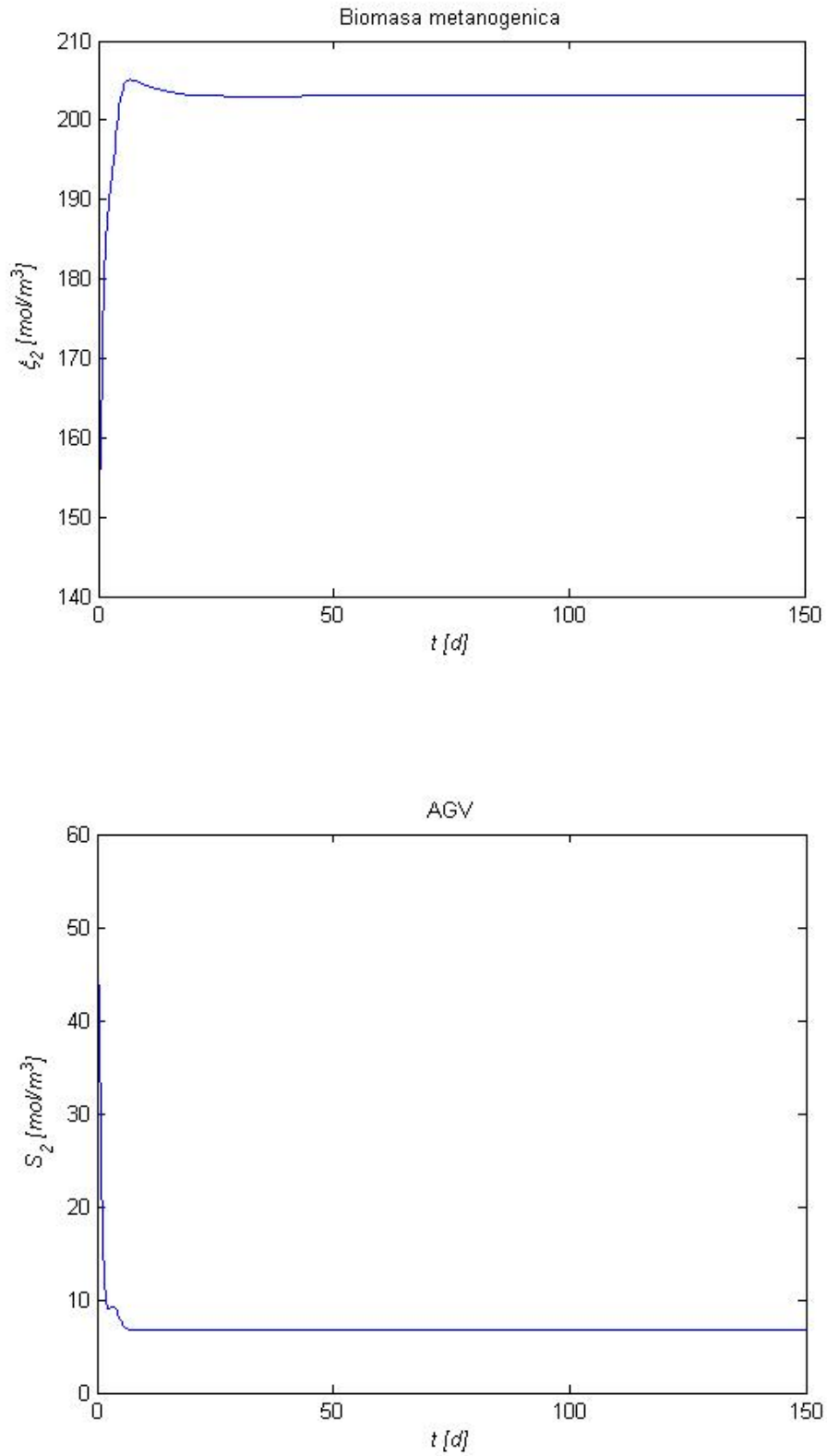


Figura 5 Evaluación del modelo

En general, el tratamiento por digestión anaerobia no es suficiente para degradar la carga orgánica de efluentes agro-industriales, y comúnmente se requieren tratamientos adicionales con otros métodos, los cuales toleran cargas orgánicas menores a la que entra inicialmente a la digestión anaerobia. Así, una función importante de la digestión anaerobia es bajar los niveles de la DQO en aguas residuales con alta carga orgánica y aprovechar la generación máxima posible de biogás al mismo tiempo.

3.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN UN DIGESTOR ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE

3.2.1. Introducción.

Las aguas residuales de alta resistencia son producidas actualmente por diversas plantas industriales, tales como las industrias petroquímicas, plantas de procesamiento de coque, unidades de acabado de metales, etc. Las aguas residuales generadas a partir de estos procesos contienen un gran número de contaminantes en altas concentraciones y tienen efectos ambientales adversos.

La tecnología de flujo ascendente, normalmente referido como reactor UASB, es una forma de digestor anaerobio que se utiliza en el tratamiento de aguas residuales. El UASB utiliza un proceso anaerobio, en el cual se encuentra suspendido el lodo activado en forma granular. Las aguas residuales fluyen hacia arriba a través del lodo suspendido y se degrada por los microorganismos anaerobios. El flujo ascendente se combina con la acción de la gravedad para mantener suspendidos los gránulos de lodos activados.

En los UASB se produce un biogás con una alta concentración de metano, el cual puede ser capturado y utilizado como fuente de energía, además son típicamente adecuados para degradar aguas residuales con 3% de sólidos totales disueltos y de un tamaño mayor a 0,75 mm.

3.2.2. Digestor anaerobio de flujo ascendente.

El UASB es una unidad de reacción que consiste en un solo tanque. El influente se bombea al reactor UASB desde la parte inferior de la misma a través de una bomba peristáltica. El influente se mueve hacia arriba y establece contacto con los microorganismos suspendidos y luego se continúa moviéndose hacia arriba y se continúa degradando en la sección superior que está más diluida en microorganismos que la sección inferior.

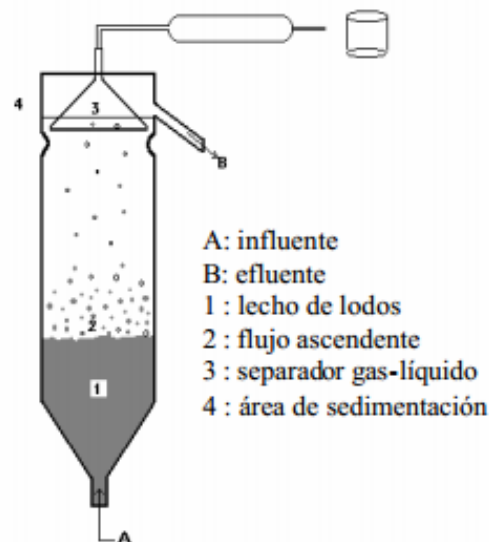


Figura 6 Reactor UASB (Bermúdez et al. 2003)

Algunas de las ventajas de este tipo de reactores son por ejemplo, niveles de síntesis reducida, bajos requerimientos de nutrientes, beneficios de productos como el metano utilizado como energía. Por otra parte, las desventajas más comunes suelen ser que el comienzo del proceso es lento y requiere de un periodo de 8 a 12 semanas, el proceso es sensible a la presencia de compuestos tóxicos, la reducción de bacterias patógenas es relativamente baja.

3.2.3. Modelo matemático.

Se considera un modelo de un UASB reportado en la literatura. El modelo matemático considera la interacción de dos grupos de microbios, los que son formadores de ácido y los formadores de metano y se asume que el crecimiento de los substratos depende de

una cinética del tipo Monod. La muerte celular, lisis, hidrólisis y disminución de biomasa son descritas por reacciones de primer orden. También describe los efectos del tiempo de retención y la distribución de los reactantes, resultado de la condición de mezclado y desempeño del proceso.

La representación esquemática de las etapas que se llevan a cabo se muestra en la Figura 7.

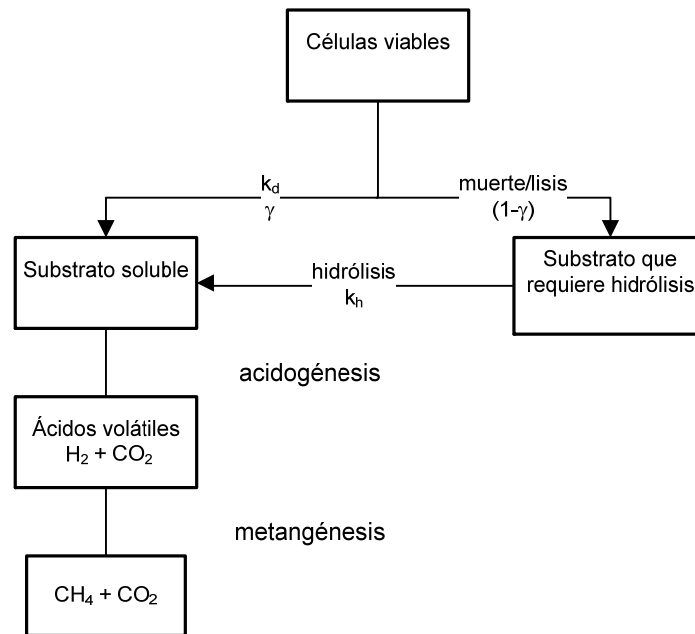


Figura 7 Modelo conceptual de la digestión anaerobia del lodo biológico.

La porción biodegradable de células de lodo activado viable se considera compuesta por dos partes: una particulada y otra soluble. Después de la muerte celular, tiene lugar la lisis y parte de la COD soluble y degradable se libera. La BOD intracelular restante de la cama de células muertas da lugar a la hidrólisis. La cama de BOD soluble disminuye debido a la microflora, especialmente por la bacteria formadora de ácido. A partir de este punto el modelo sigue el esquema clásico de digestión anaerobia de dos fases: acidogénesis y metanogénesis.

El modelo considera las especies que se describen arriba y consiste en balances de masa para cada especie. El modelo está dado por las siguientes ecuaciones (Pavlostathis y Gossett, 1986).

$$\dot{x}_1 = \theta^{-1}(x_{10} - x_1) - k_d x_1 \quad 3.2.1$$

$$\dot{x}_2 = \theta^{-1}(x_{20} - x_2) + (1 - \gamma)f_d k_d x_1 - k_h x_2 \quad 3.2.2$$

$$\dot{x}_3 = \theta^{-1}(x_{30} - x_3) + k_h x_2 + \gamma f_d k_d x_1 - \frac{k_A x_3 x_4}{k_{SA} + x_3} \quad 3.2.3$$

$$\dot{x}_4 = \theta^{-1}(x_{40} - x_4) + \frac{Y_A k_A x_3 x_4}{K_{SA} + x_3} - b_A x_4 \quad 3.2.4$$

$$\dot{x}_5 = \theta^{-1}(x_{50} - x_5) + \frac{k_A x_3 x_4}{k_{SA} + x_3} - \frac{Y_A k_A x_3 x_4}{K_{SA} + x_3} + f_d b_A x_4 - \frac{k_m x_5 x_6}{k_{cm} + x_5} \quad 3.2.5$$

$$\dot{x}_6 = \theta^{-1}(x_{60} - x_6) + \frac{Y_m k_m x_5 x_6}{K_{cm} + x_5} - b_m x_6 \quad 3.2.6$$

$$\dot{x}_7 = \theta^{-1}(x_{70} - x_7) + \frac{k_m x_5 x_6}{k_{cm} + x_5} - \frac{Y_m k_m x_5 x_6}{K_{cm} + x_5} \quad 3.2.7$$

En donde: $x_1 = x_A^{AS}$ = lodo activado viable , $x_2 = P$ = COD particulada , $x_3 = S^A$ = sustrato soluble , $x_4 = x_A^A$ = microorganismos acidogénicos , $x_5 = A$ = ácidos volátiles , $x_6 = x_v^M$ = biomasa metanogénica, $x_7 = M$ = metano.

Las células viables del lodo activado decrecen debido a un proceso de lisis y muerte de acuerdo a una cinética de primer orden. Una parte de las células viables requiere aún llegar a ser sustrato soluble por lo que se lleva a cabo una hidrólisis, se encuentra que decrecen por la hidrólisis de células muertas siguiendo una cinética de primer orden y se producen por la fracción de células que no son solubles que se consumen de acuerdo a una cinética de primer orden de la muerte de la biomasa de los lodos activados. Los sustratos que forman ácidos se incrementan por las células que se hidrolizaron de las partículas que requerían hidrólisis y por el sustrato soluble disponible y se consume por una cinética de Monod de la biomasa acidogénica. La biomasa acidogénica se incrementa por el consumo de sustrato que forma ácidos y decrece por la desactivación de la misma biomasa. Los ácidos grasos volátiles se incrementan por la velocidad de fermentación del sustrato soluble, por la fracción biodegradable de biomasa activa y decrecen debido a que son consumidos por la biomasa metanogénica. La biomasa metanogénica se incrementa por el consumo de los ácidos grasos volátiles y decrece por la desactivación de la misma biomasa. Finalmente el metano se genera en forma directa al crecimiento de las bacterias metanogénicas.

3.2.4. Simulación.

Con base a los parámetros de las Tablas 5 y 6, se realiza la simulación computacional para evaluar los efectos de las condiciones iniciales y las variaciones del influente en el desempeño del proceso de digestión anaerobia.

Parámetros del modelo:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{V}{F} = 15 \\ k_d &= 2 \\ f_d &= 0.73 \\ k_h &= 0.15 \\ k_A &= 8 \\ k_{SA} &= 0.045 \\ Y_A &= 0.2 \\ K_{SA} &= 0.045 \\ b_A &= 0.1 \\ k_m &= 6.2 \\ k_{cm} &= 0.045 \\ Y_m &= 0.057 \\ K_{cm} &= 0.045 \\ b_M &= 0.015 \\ \gamma &= 0.68 \end{aligned}$$

Tabla 3 Parámetros del modelo

Condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} x_{10} &= 10 \\ x_{20} &= 1 \\ x_{30} &= 5 \\ x_{40} &= 0.05 \\ x_{50} &= 2 \\ x_{60} &= 0.04 \\ x_{70} &= 0 \end{aligned}$$

Tabla 4 Condiciones iniciales

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que al iniciar el consumo de sustrato se generan ácidos por parte de las bacterias acidogénicas y que servirán a las bacterias metanogénicas como alimento para obtener metano, que es uno de los productos deseados, además se observa un crecimiento continuo de la biomasa metanogénica hasta alcanzar el estado estacionario. Por otro lado, la biomasa acidogénica muestra un crecimiento continuo en los primeros instantes de tiempo que está asociado a la disponibilidad del sustrato que forma ácidos.

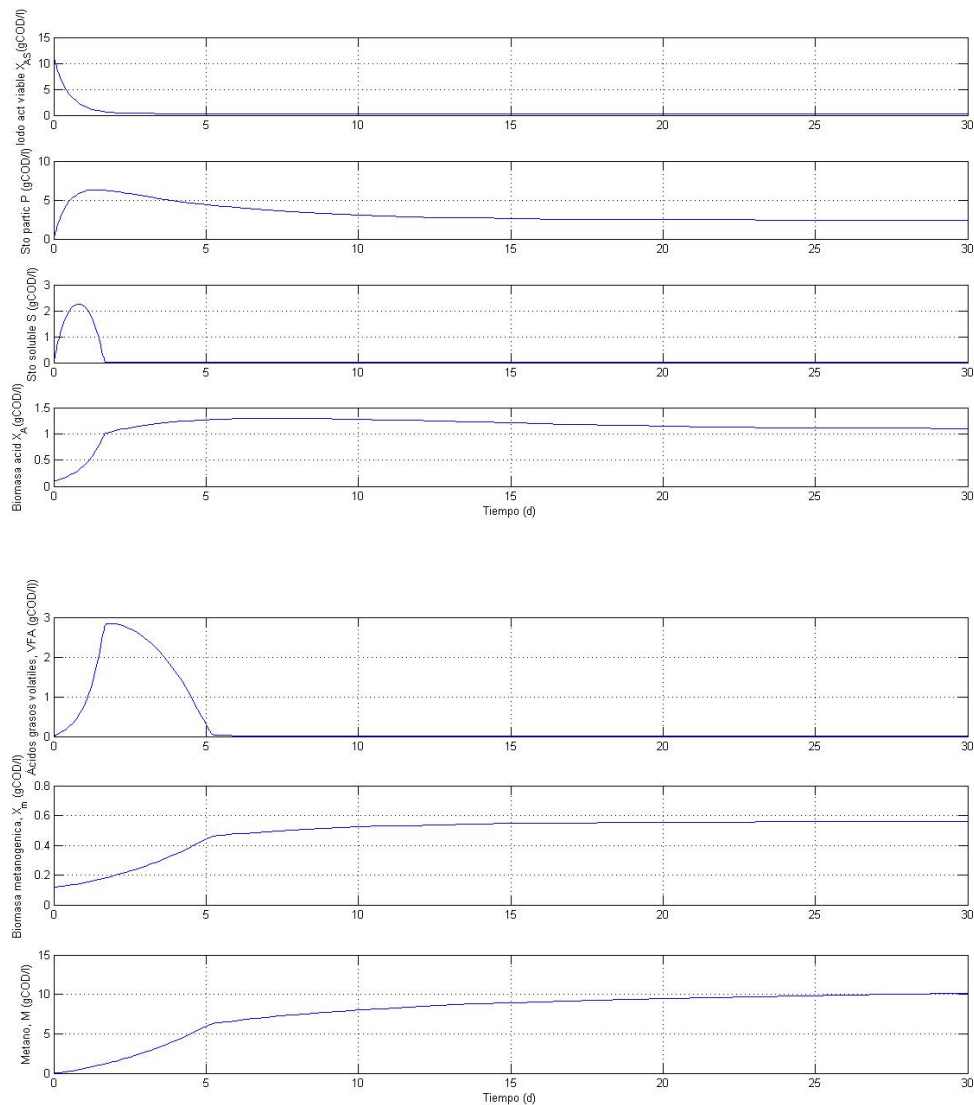


Figura 8 Evaluación del modelo

En forma similar al caso de la digestión anaerobia de vinazas del tequila en reactores tipo tanque agitado, el UASB debe cumplir dos objetivos fundamentales, la degradación de materia orgánica y la producción de biogás, en particular de metano.

CAPITULO 4

OPTIMIZACION DE LOS CASOS DE ESTUDIO

Resumen

En este capítulo se presenta la formulación y solución del problema de optimización de los casos de estudio utilizando dos enfoques: la programación no-lineal y la BST.

4.1. TRATAMIENTO DE VINAZAS DEL TEQUILA EN UN DIGESTOR TIPO TANQUE AGITADO

Con base a las características de operación del digestor anaerobio para el tratamiento de vinazas del tequila, se identifican dos problemáticas: (i) La reducción de altos valores de DQO de entrada a valores de DQO bajos que cumplan con la legislación ambiental, o en su caso, que puedan ser procesados por otros métodos de tratamiento que toleren cargas orgánicas bajas. (ii) La producción de biogás como subproducto de las etapas de la digestión anaerobia.

Con base a la problemáticas anteriores, en esta sección se establece la optimización del proceso de tratamiento de vinazas del tequila en digestores tipo CSTR, utilizando dos enfoques: (i) Programación no-lineal y (ii) Programación lineal con base a resultados de la BST.

4.1.1. Formulación del problema de optimización por programación no-lineal.

El problema de optimización se formula como la minimización del substrato orgánico y la maximización del flujo de metano.

El modelo de optimización es el siguiente:

$$\min_D J = \left(1 - \frac{S_{1,in} - S_1}{S_{1,in}} \right)^2 - \gamma \mu_2 \xi_2$$

o bien,

$$\min \left(1 - \frac{16 - S_1}{16} \right)^2 - \frac{\gamma_4 \mu_{max2} S_2 \xi_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}} \right)^2}$$

Donde el primer término de la función objetivo corresponde a la minimización del sustrato orgánico y el segundo término corresponde a la maximización de la producción de metano.

El modelo de optimización se completa con las siguientes restricciones,

$$\frac{\mu_{max1} S_1 \xi_1}{S_1 + k_{S1}} - \alpha D \xi_1 = 0 \quad 4.1.1$$

$$\frac{\mu_{max2} S_2 \xi_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}} \right)^2} - \alpha D \xi_2 = 0 \quad 4.1.2$$

$$S_{1in} D - S_1 D - \frac{\mu_{max1} S_1 \xi_1}{S_1 + k_{S1}} = 0 \quad 4.1.3$$

$$S_{2in} D - S_2 D + \gamma_1 \frac{\mu_{max1} S_1 \xi_1}{S_1 + k_{S1}} - \frac{\mu_{max2} S_2 \xi_2}{S_2 + k_{S2} + \left(\frac{S_2}{k_{I2}} \right)^2} = 0 \quad 4.1.4$$

$$0.05 \leq \xi_1 \leq 100 \quad \frac{kg}{m^3}$$

$$0.05 \leq \xi_2 \leq 500 \quad \frac{mol}{m^3}$$

$$0.0 \leq S_1 \leq 16 \quad \frac{kg}{m^3}$$

$$0 \leq S_2 \leq 60 \quad \frac{mol}{m^3}$$

$$0.05 \leq D \leq 1.2467 \quad d^{-1}$$

Las primeras cuatro restricciones corresponden al modelo en estado estacionario del digestor anaerobio. Las siguientes restricciones están asociadas a los valores mínimos y máximos factibles de los estados y de la velocidad de dilución. Es decir, las restricciones se encuentran asociadas de tal forma que se asegure que una mínima cantidad de población bacteriana y una máxima cantidad de sustratos se encuentren limitados por sus

correspondientes concentraciones de entrada. Los valores han sido definidos con base en los parámetros presentados por Zárate (2013). Por otra parte, las concentraciones para el valor inferior y superior de la variable de control (D) son propuestos para garantizar una mínima y una máxima tasa de dilución. En particular, la velocidad de dilución máxima está asociada a evitar la condición de lavado.

4.1.2. Solución del problema de optimización por programación no-lineal.

El problema de optimización que se formula en la sección anterior es un problema de optimización no-lineal con restricciones. Con base al algoritmo de punto interior se encuentra la siguiente solución óptima,

$$\begin{array}{ll} \xi_1 = 28.49 & \frac{kg X_1}{m^3} \\ \xi_2 = 151.944 & \frac{kg X_2}{m^3} \\ S_1 = 2.952 & \frac{kg DQO}{m^3} \\ S_2 = 25.097 & \frac{mol}{m^3} \\ D = 0.632 & d^{-1} \end{array}$$

Los valores óptimos corresponden a una degradación de DQO de más del 80 %. Por otro lado, la velocidad de dilución correspondiente es mayor al valor base que se considera para este caso de estudio de acuerdo a lo reportado por Zarate (20013).

Al comparar los resultados con el caso base, también se observa que la degradación de DQO es menor, sin embargo, si se realiza un estudio paramétrico simple de la relación de la velocidad de dilución, el DQO, y el flujo de metano, como se muestra en la Figura 9, se puede observar que el flujo de metano que se produce es menor con el valor base de la velocidad de dilución. Por otro lado, la cantidad de agua que se trata, al ser mayor la velocidad de dilución, permitiría tratar mayores volúmenes de agua residual.

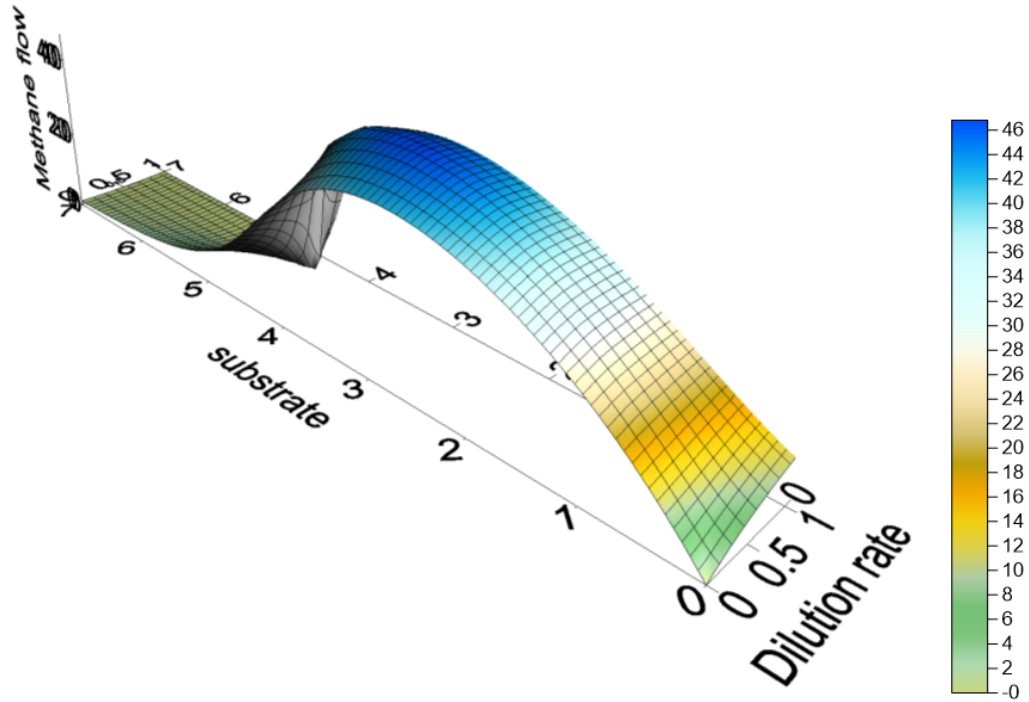


Figura 9 Análisis paramétrico del caso de estudio 1

4.1.3. Modelo canónico y análisis por BST.

Con la finalidad de explorar el potencial de la BST en el análisis y la optimización de procesos bioquímicos, se lleva a cabo la transformación del modelo no-lineal del caso de estudio siguiendo las ideas presentadas en el capítulo 2 y que se reportan para un caso en el apéndice. El modelo canónico que se obtiene es el siguiente:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = 3.7694 \xi_1^{1.0} S_1^{0.8574} \mu_1^{1.0} - 3.7679 \xi_1^{1.0} D^{1.0} \quad 4.1.5$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = 23.2948 \xi_2^{1.0} S_2^{0.8375} \mu_2^{1.0} - 23.2874 \xi_2^{1.0} D^{1.0} \quad 4.1.6$$

$$\frac{dS_1}{dt} = 3.9840 D^{1.0} - 3.9851 \xi_1^{0.9459} S_1^{0.8651} \mu_1^{0.9459} D^{0.0541} \quad 4.1.7$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_2}{dt} = & 24.9607 \xi_1^{0.4015} S_1^{0.3442} \mu_1^{0.4015} D^{0.5985} \\ & - 24.9686 \xi_2^{0.9330} S_2^{0.8484} \mu_2^{0.9330} D^{0.0670} \end{aligned} \quad 4.1.8$$

La estructura del modelo es muy simple y corresponde a los términos que contribuyen a la formación y degradación de cada componente. Por otro lado, con base a los índices que afectan a cada variable se puede tener un estimado del efecto que tiene esa variable en la formación o degradación.

Utilizando el concepto de sensibilidades a través de las ganancias logarítmicas de la BST, se puede estudiar la sensibilidad de los estados a diferentes variables o parámetros del modelo original. La Figura 10 presenta los resultados de la sensibilidad respecto a las constantes de crecimiento máximo de las biomazas acidogénicas y metanogénicas, así como a la velocidad de dilución.

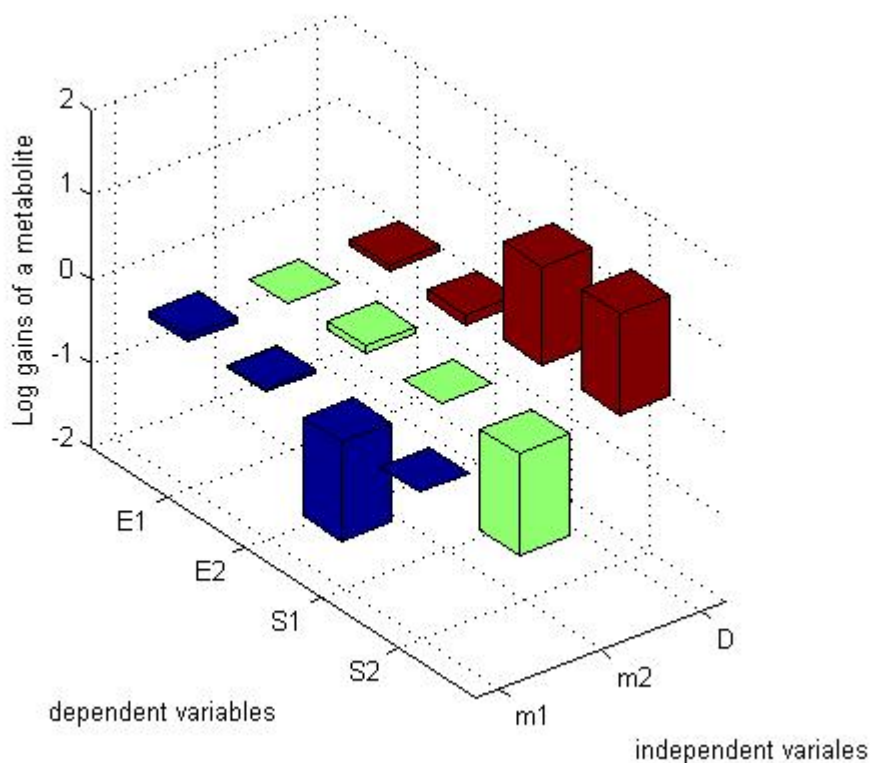


Figura 10 Análisis de sensibilidad.

De los resultados de sensibilidad se puede notar que la velocidad de dilución tiene un efecto importante en la degradación de sustratos, y por otro lado, como es de esperarse, cada constante máxima de crecimiento cinética afecta el consumo de sustrato que corresponde a cada biomasa, acidogénica y metanogénica.

4.1.3. Formulación del problema de optimización por BST.

Con base a la formulación de un problema de optimización por BST, se establece la optimización del caso de estudio de las vinazas del tequila. Como primer paso para formular el modelo de optimización, se escriben las ecuaciones en estado estacionario,

$$0 = 3.7694 \xi_1^{1.0} S_1^{0.8574} \mu_1^{1.0} - 3.7679 \xi_1^{1.0} D^{1.0} \quad 4.1.8$$

$$0 = 23.2948 \xi_2^{1.0} S_2^{0.8375} \mu_2^{1.0} - 23.2874 \xi_2^{1.0} D^{1.0} \quad 4.1.9$$

$$0 = 3.9840 D^{1.0} - 3.9851 \xi_1^{0.9459} S_1^{0.8651} \mu_1^{0.9459} D^{0.0541} \quad 4.1.10$$

$$0 = 24.9607 \xi_1^{0.4015} S_1^{0.3442} \mu_1^{0.4015} D^{0.5985} - 24.9686 \xi_2^{0.9330} S_2^{0.8484} \mu_2^{0.9330} D^{0.0670} \quad 4.1.11$$

Al tomar el siguiente cambio de variables,

$$y_i = \ln(X_i) \quad 4.1.9$$

Se obtiene el siguiente modelo lineal,

$$0.8574 y_3 + y_5 - y_7 = -3.98 \times 10^{-4} \quad 4.1.12$$

$$0.8375 y_4 + y_6 - y_7 = -3.177 \times 10^{-4} \quad 4.1.13$$

$$-0.9459 y_1 - 0.8651 y_3 - 0.9459 y_5 + 0.9459 y_7 = 2.76 \times 10^{-4} \quad 4.1.14$$

$$0.4015 y_1 - 0.933 y_2 + 0.3442 y_3 - 0.8484 y_4 + 0.4015 y_5 - 0.933 y_6 + 0.5315 y_7 = 3.164 \times 10^{-4} \quad 4.1.15$$

donde, $\ln(\xi_1) = y_1$, $\ln(\xi_2) = y_2$, $\ln(S_1) = y_3$, $\ln(S_2) = y_4$, $\ln(\mu_1) = y_5$, $\ln(\mu_2) = y_6$, $\ln(D) = y_7$.

El problema de optimización en la BST se formula como la maximización del consumo de la carga orgánica, es decir, maximizar el término que contribuye a la degradación de S_7 . Del modelo en estado estacionario, el término asociado al consumo de S_7 está dado por:

$$3.9851 \xi_1^{0.9459} S_1^{0.8651} \mu_1^{0.9459} D^{0.0541}$$

Al realizar el cambio de variables indicado arriba, este término se transforma en una ecuación algebraica lineal,

$$0.9459 y_1 + 0.8651 y_3 + 0.9459 y_5 + 0.0541 y_7 - 1.3825$$

Así, el modelo de optimización queda de la siguiente forma,

Función objetivo,

$$\min [-(0.9459 y_1 + 0.8651 y_3 + 0.9459 y_5 + 0.0541 y_7 - 1.3825)]$$

Sujeta a,

$$0.8574 y_3 + y_5 - y_7 = -3.98 \times 10^{-4}$$

$$0.8375 y_4 + y_6 - y_7 = -3.177 \times 10^{-4}$$

$$-0.9459 y_1 - 0.8651 y_3 - 0.9459 y_5 + 0.9459 y_7 = 2.76 \times 10^{-4}$$

$$0.4015 y_1 - 0.933 y_2 + 0.3442 y_3 - 0.8484 y_4 + 0.4015 y_5 - 0.933 y_6 + 0.5315 y_7 = 3.164 \times 10^{-4}$$

Con restricciones,

$$-4.605 \leq y_1 \leq 4.605$$

$$-4.605 \leq y_2 \leq 6.214$$

$$-4.605 \leq y_3 \leq 2.772$$

$$-4.605 \leq y_4 \leq 4.094$$

$$-0.04 \leq y_5 \leq -0.04$$

$$-0.56 \leq y_6 \leq -0.56$$

$$-4.605 \leq y_7 \leq 0.22$$

Las restricciones están asociadas a los valores máximos y mínimos que toman los estados del modelo, las constantes cinéticas de crecimiento máximo, y la velocidad de dilución.

4.1.5. Solución del problema de optimización por BST.

Debido a la estructura lineal del modelo de optimización, se utiliza el método simplex de programación lineal para resolver el problema. La solución óptima es la siguiente:

$$y_1 = -0.017$$

$$y_2 = -0.074$$

$$y_3 = 0.303$$

$$y_4 = 0.931$$

$$y_5 = -0.04$$

$$y_6 = -0.56$$

$$y_7 = 0.22$$

Al regresar a las variables originales, los valores óptimos son los siguientes:

$$\xi_1 = 0.9831 \frac{kg}{m^3}$$

$$\xi_2 = 0.928 \frac{mol}{m^3}$$

$$S_1 = 1.353 \frac{kg}{m^3}$$

$$S_2 = 2.537 \frac{mol}{m^3}$$

$$\mu_1 = 0.96 d^{-1}$$

$$\mu_2 = 0.571 d^{-1}$$

$$D = 1.246 d^{-1}$$

De los resultados de optimización se puede observar que la velocidad de dilución que permite maximizar la degradación del sustrato orgánico, utilizando el enfoque de BST es $D = 1.246 d^{-1}$, es decir, el máximo valor posible de la velocidad de dilución.

Al comparar los resultados de optimización se observa una discrepancia de los dos métodos, lo cual está asociado a la reducción del modelo por BST a un punto de operación base, y también a que son diferentes objetivos de optimización. No obstante, se puede considerar que el valor de la velocidad de dilución que se obtiene en ambos casos es realista para mejorar la operación nominal del digestor anaerobio para tratamiento de vinazas del tequila.

4.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN UN DIGESTOR ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE

Para el digestor anaerobio del tipo UASB para tratamiento de aguas residuales se establecen como problemas de optimización lo siguiente: (i) La reducción del sustrato total (sustrato particulado + sustrato soluble), (ii) La producción de metano.

4.2.1. Formulación del problema de optimización por programación no-lineal.

Se establece la función objetivo de minimizar el sustrato total y maximizar la producción de metano, sujeta a las ecuaciones del modelo en estado estacionario y restricciones en los estados del sistema y como variable de decisión la velocidad de dilución. En términos matemáticos se tiene lo siguiente:

Función objetivo,

$$\min\{(x_2 + x_3) - x_7\}$$

Sujeta a,

$$\theta^{-1}(x_{10} - x_1) - k_d x_1 = 0 \quad 4.2.1$$

$$\theta^{-1}(x_{20} - x_2) + (1 - \gamma) f_a k_d x_1 - k_h x_2 = 0 \quad 4.2.2$$

$$\theta^{-1}(x_{30} - x_3) + k_h x_2 + \gamma f_d k_d x_1 - \frac{k_A x_3 x_4}{k_{SA} + x_3} = 0 \quad 4.2.3$$

$$\theta^{-1}(x_{40} - x_4) + \frac{Y_A k_A x_3 x_4}{K_{SA} + x_3} - b_A x_4 = 0 \quad 4.2.4$$

$$\theta^{-1}(x_{50} - x_5) + \frac{k_A x_3 x_4}{k_{SA} + x_3} - \frac{Y_A k_A x_3 x_4}{K_{SA} + x_3} + f_d b_A x_4 - \frac{k_m x_5 x_6}{k_{cm} + x_5} = 0 \quad 4.2.5$$

$$\theta^{-1}(x_{60} - x_6) + \frac{Y_m k_m x_5 x_6}{K_{cm} + x_5} - b_m x_6 = 0 \quad 4.2.6$$

$$\theta^{-1}(x_{70} - x_7) + \frac{k_m x_5 x_6}{k_{cm} + x_5} - \frac{Y_m k_m x_5 x_6}{K_{cm} + x_5} = 0 \quad 4.2.7$$

con restricciones en los estados del sistema y en la variable de decisión,

$$0.01 \leq x_1 \leq 15$$

$$0.01 \leq x_2 \leq 3$$

$$0.01 \leq x_3 \leq 8$$

$$0.01 \leq x_4 \leq 1.5$$

$$0.01 \leq x_5 \leq 6$$

$$0.01 \leq x_6 \leq 1$$

$$0.01 \leq x_7 \leq 10$$

$$0.01 \leq x_8 \leq 20$$

Donde los limites inferiores se establecen como un valor pequeño positivo para garantizar la disponibilidad de biomasa y substrato en cualquier momento. Por otro lado, la velocidad de dilución se establece en límites máximos y mínimos posibles que no generen la condición de lavado.

4.2.2. Solución del problema de optimización por programación no-lineal.

Con base al algoritmo de punto interior se obtienen los siguientes resultados,

$$x_1 = 0.9 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_2 = 4.2 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_3 = 0.01 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_4 = 1.48 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_5 = 0.06 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_6 = 0.57 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_7 = 9.53 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_8 = \theta = 5.06 \text{ d}^{-1}$$

4.2.3. Modelo canónico y análisis por BST.

El modelo no lineal original del sistema es llevado al sistema S por medio de la BST y se obtiene el siguiente modelo,

$$\dot{x}_1 = 0.666 x_8^{-1.5} - 0.666 x_1^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.8$$

$$\dot{x}_2 = 0.537 x_1^{0.3226} x_8^{-1.0} - 0.552 x_1^{1.0} x_2^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.9$$

$$\dot{x}_3 = 0.8144 x_1^{1.0} x_2^{1.0} x_8^{-1.0} - 0.8143 x_3^{0.004615} x_4^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.10$$

$$\dot{x}_4 = 0.1661 x_3^{0.906} x_8^{-1.0} - 0.1823 x_4^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.11$$

$$\dot{x}_5 = 1.657 x_3^{0.906} x_4^{1.0} x_8^{-1.0} - 1.069 x_3^{0.907} x_5^{0.76} x_6^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.12$$

$$\dot{x}_6 = 0.0519 x_5^{0.0072} x_6^{1.0} x_8^{-1.0} - 0.0474 x_6^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.13$$

$$\dot{x}_7 = 0.00823 x_5^{0.2772} x_6^{1.0} x_8^{-1.0} - 1.1248 x_5^{0.76} x_6^{1.0} x_7^{1.0} x_8^{-1.0} \quad 4.2.14$$

Tomando la condición en estado estacionario y haciendo el cambio de variables logarítmicas se obtiene el siguiente modelo lineal en estado estacionario, el cual se utiliza en optimización por BST.

$$-y_1 - 0.5 y_8 = 0 \quad 4.2.15$$

$$-0.6774 y_1 - y_2 = 0.0119 \quad 4.2.15$$

$$y_1 + y_2 - 0.004615 y_3 - y_4 = -5.333 \times 10^{-5} \quad 4.2.16$$

$$0.906 y_3 - y_4 = 0.04 \quad 4.2.17$$

$$-0.76 y_5 - y_6 = -0.19 \quad 4.2.18$$

$$-0.0072 y_5 - y_7 = 2.1356 \quad 4.2.19$$

$$-0.4828 y_5 - y_7 = 2.1356 \quad 4.2.20$$

4.2.3. Formulación del problema de optimización por BST.

Con base al enfoque por BST, se establece el siguiente modelo de optimización,

Función objetivo,

$$\min\{(0.004615 y_3 + y_4 - 0.2772y - y_6 - 2 y_8)\}$$

Sujeta a,

$$-y_1 - 0.5 y_8 = 0 \quad 4.2.21$$

$$-0.6774 y_1 - y_2 = 0.0119 \quad 4.2.22$$

$$y_1 + y_2 - 0.004615 y_3 - y_4 = -5.333 \times 10^{-5} \quad 4.2.23$$

$$0.906 y_3 - y_4 = 0.04 \quad 4.2.24$$

$$-0.76 y_5 - y_6 = -0.19 \quad 4.2.25$$

$$-0.0072 y_5 - y_7 = 2.1356 \quad 4.2.26$$

$$-0.4828 y_5 - y_8 = 2.1356 \quad 4.2.27$$

Sujeta a:

$$-4.605 \leq y_1 \leq 2.7$$

$$-4.605 \leq y_2 \leq 1.09$$

$$-4.605 \leq y_3 \leq 2.08$$

$$-4.605 \leq y_4 \leq 0.405$$

$$-4.605 \leq y_5 \leq 1.8$$

$$-4.605 \leq y_6 \leq 0$$

$$-4.605 \leq y_7 \leq 2.3$$

$$-4.605 \leq y_8 \leq 2.7$$

La función objetivo consiste en minimizar el término que contribuye a la degradación de substrato y maximizar el término que contribuye a la formación de metano.

4.2.5. Solución del problema de optimización por BST.

Por medio del algoritmo del método simplex se obtiene la solución siguiente,

$$y_1 = -1.25$$

$$y_2 = 0.835$$

$$y_3 = -0.412$$

$$y_4 = -0.413$$

$$y_5 = -5.458$$

$$y_6 = 4.338$$

$$y_7 = 0.5$$

$$y_8 = 2.5$$

Al regresar de la base logarítmica a la base real, los resultados obtenidos son los siguientes,

$$x_1 = -0.286 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_2 = 2.304 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_3 = 0.6623 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_4 = 0.6616 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_5 = 0.00426 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_6 = 76.554 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_7 = 1.648 \text{ gCOD/lt}$$

$$x_8 = 5.196 \text{ d}^{-1}$$

Con la finalidad de interpretar los resultados se realiza un estudio paramétrico simple de la variación del sustrato total y la producción de metano en función del tiempo de residencia hidráulico. Los resultados se muestran en la Figura 12.

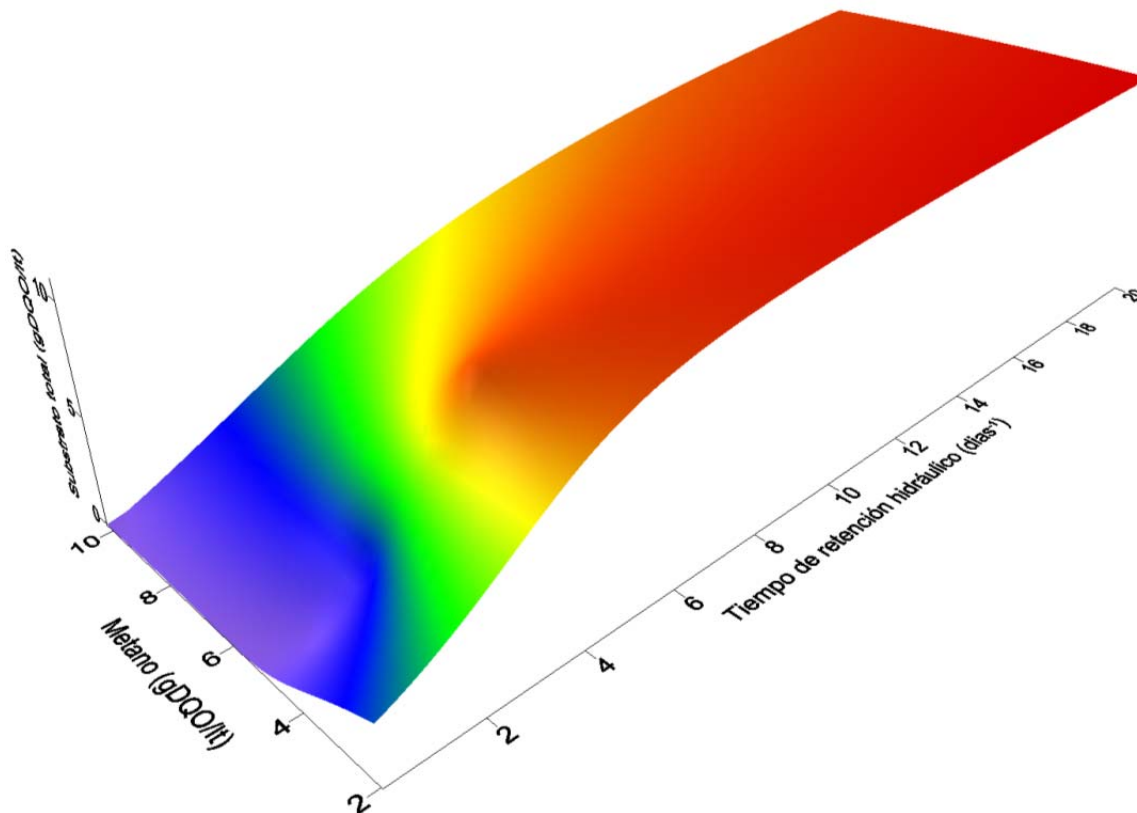


Figura 11 Variación de la tasa de dilución en función del estado de consumo de DQO y la producción de metano.

De la Figura 11, se puede notar que los resultados de optimización por los dos enfoques, la programación no-lineal del modelo de optimización original y la programación lineal del modelo de optimización por BST, el valor del tiempo de retención hidráulico, conduce a una región donde existe una degradación aceptable del sustrato que forma ácidos y la producción de metano.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Resumen

En este capítulo se presentan las conclusiones principales de este trabajo y se identifican posibilidades de trabajos futuros.

5.1 CONCLUSIONES PRINCIPALES

En este trabajo se estudió el problema de optimización en una clase de digestores anaerobios continuos para tratamiento de aguas residuales. Las conclusiones principales que se obtienen son las siguientes:

1. Digestión anaerobia de aguas residuales: La digestión anaerobia es una técnica de tratamiento biológica que es particularmente atractiva para el tratamiento de aguas residuales con alta carga orgánica. Los procesos anaerobios son complejos y las políticas de operación se basan en la experiencia acumulada al operar estas unidades. Además de la capacidad de degradar cargas orgánicas altas, la digestión anaerobia tiene el potencial de generar biogás como parte de sus etapas, el cual se puede aprovechar para la misma industria que genera el agua residual tratada.
2. Optimización de la digestión anaerobia: La operación tradicional de los procesos de tratamiento de aguas residuales se puede mejorar por medio de la aplicación de técnicas de optimización de procesos. Los dos objetivos principales de optimización de la digestión anaerobia son la degradación de la carga orgánica a niveles permisibles por la legislación o que pueden ser tratados por otras unidades que toleran menos carga orgánica, y la generación de biogás.
3. Programación no-lineal: Debido a la naturaleza no-lineal del modelo que describe los digestores anaerobios, el problema de optimización resultante es uno de programación no-lineal, el cual se puede formular y resolver con varios métodos disponibles, los cuales sin embargo no garantizan la obtención de óptimos

globales, pero si conducen comúnmente a soluciones factibles que generan mejoras en la operación de los digestores anaerobios.

4. Programación lineal: Con base al enfoque de la teoría de sistemas bioquímicos, que es un marco de análisis y optimización de procesos bioquímicos, se puede formular el problema de optimización de digestores anaerobios continuos como un problema de optimización lineal. Los resultados que se obtienen en este trabajo utilizando este enfoque para los dos casos de estudio muestran el potencial de la técnica, sin embargo, se nota que si existe pérdida de información al realizar las transformaciones del modelo original al modelo aproximado y esto impacta en los resultados de optimización final.

5.2 TRABAJO FUTURO

Algunas líneas de investigación abiertas son las siguientes:

1. Optimización multi-objetivo: La digestión anaerobia involucra la interacción de una gran cantidad de variables y está afectada por diversos factores como el pH y la temperatura, así, el problema de optimización que surge puede ser de naturaleza multi-objetivo.
2. Optimización con teoría de sistemas bioquímicos: La base del enfoque de BST es la derivación del modelo canónico directamente de las rutas metabólicas involucradas en los procesos bioquímicos. Con la finalidad de explorar esta posibilidad en la digestión anaerobia es necesario conocer las rutas metabólicas y contar con datos experimentales de las concentraciones de los metabolitos involucrados. Así, se puede extender el estudio por BST a través del análisis de rutas metabólicas.
3. Optimización con otras técnicas: El problema de optimización no-lineal se puede abordar con técnicas heurísticas.

REFERENCIAS

Batstone, D. J.; Keller, J.; Angelidaki, I.; Kalyuzhnyi, S. V.; Pavlostathis, S. G.; Rozzi, A.; Sanders, W. T. M.; Siegrist, H.; Vavilin, V. A. (2002) *Anaerobic digestion model No.1 (ADM1)*. IWA Publishing, London.

Bello-Mendoza, R., Sharratt, P. (1998). *Modelling the effects of imperfecting mixing on the performance of anaerobic reactors for sewage sludge treatment*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 71, 121-130.

Cameron I., Gani R. *Product and process modeling. A case study approach*. Elsevier. 2011.

Cheng, Jay. *Biomass to renewable energy process*. CRC Press. 2010. USA.

Chang, M. K., Voice, T. C., and Criddle, C. S. (1993). *Kinetics of competitive inhibition and cometabolism in the biodegradation of benzene, toluene, and p-xylene by two Pseudomonas isolates*. Biotechnology and Bioengineering 41(11), 1057-1065.

Andrews J. (1968). *A mathematical model for the continuous cultura of microorganisms utilizing inhibitory substrates*. Biotechnology Bioengineering 10:707-723.

Bermudez, R. Rodríguez S. Martínez S., (2003). *Ventajas del empleo de reactores UASB en el tratamiento de residuales líquidos para la obtención de biogás*. Tecnología química vol XXIII No. 2.

Bastin G., Docahin D., (1990). *On-line estimation and adaptive control of bioreactors*. Amsterdam: Elsevier.

Bertin L., Grilli S., Spagni A., Fava F. (2013). *Innovative two-stage anaerobic process for effective codigestion of cheese whey and cattle manure*. Bioresource Technology 128: 779-783.

Chan Y., Chong M., Law C., (2014). *Optimization of termophilic anaerobic-aerobic treatment system for palm oil mill effluent (POME)*. Frontiers of environmental science and engineering.

Dareioti, M., Dokianakis, S., Stamatelatou, K., Zafiri, C., Kornaros, M. (2009). *Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process*. Desalination 248: 891-906.

Debik E., Manav N. (2009) *Sequence optimization in a sequencing batch reactor for biological nutrient removal from domestic wastewater*. Bioprocess and Biosystems Engineering Volume 33, Issue 5 pp 533-540.

Espinoza-Escalante F., 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: 14-20.

Fripiat J., Bol T., Binot R., Nyns E. (1984). *A strategy for the evaluation of methane production from different types of substrate biomass*. Exeter, UK: Roger Bowskill Ltd. Pp 95-105.

Gernaey V. Gani R. (2010). *A model-based systems approach to pharmaceutical product-process design and analysis*. Chemical Engineering Science 65:5757-5769.

Graef S., Andrews J., (1974). *Mathematical modeling and control of anaerobic digestion*. Water Resources 8:261-289.

Hadiyanto H., Esveld D., Boom R., van Straten G., van Boxtel A. (2008). *Control vector parameterization with sensitivity based refinement applied to baking optimization*. Food and Bioproducts Processing 86:130-141.

Hillier, Frederick. *Introducción a la Investigación de Operaciones*. 9ª Edición. Ed. McGraw-Hill. México. 2010.

Himmelblau, David Mautner. *Análisis y simulación de procesos*. España. Reverte. 1992

Hublin A., Tatjana I., Zelic B. (2012) *Optimization of biogas production from Co-digestion of whey and cow manure*. Biotechnology and bioprocess engineering 17: 1284-1293.

IDAE. *Biomasa: digestores anaerobios*. España. 2007

Kacprzak A., Krzystek L., Ledakowicz S. (2010) *Co-digestion of agricultural and industrial wastes*. Chemical papers 64 (2) 127 – 131.

Lauwers J., Appels L., Thompson I., Degreve J., Van Impe J., Dewil R. (2013). *Mathematical modeling of anaerobic digestion of biomass and waste: power and limitations*. Progress in Energy and Combustion Science 39: 383 – 401.

López-López A., Dávila-Vázquez G., León-Becerril E., Villegas-García E., Gallardo-Valdez E. (2010) *Tequila vinasses: generation and full scale treatment processes*. Rev Environ Sci Biotechnol. 9:109-116.

Liden, G. (2002) *Understanding the bioreactor*. Bioprocess and Biosystems Engineering 24: 273-279.

Méndez H., Snell R, Alcaraz V., González V., Pelayo C. (2009). *Anaerobic treatment of Tequila Vinasses in a CSTR-type digester*. Biodegradation 21:357-363.

Martínez Delgadillo Sergio Alejandro, Tratamiento de aguas residuales con MATLAB®, Ed. Reverté. México. 2005.

Miller, Ronald. *Optimization: foundations and applications*. Wiley interscience 2000.

Nadais M., Capela M., Arroja L., Hung Y. *Anaerobic Treatment of Milk Processing Wastewater*. Environmental Bioengineering. Handbook of environmental engineering v. 11. Springer (2010)

Noykova N. A., Gyllenberg M. (1999). *Sensitivity analysis and parameter estimation in a model of anaerobic waste water treatment process with substrate inhibition*. Bioprocess Engineering 23:343-349.

OECD (2013), “Resumen ejecutivo”, en *Hacer posible la reforma de la gestión del agua en México*, OECD Publishing.

OECD (2013),”Introducción: descripción del contexto”, en *Hacer posible la reforma de la gestión del agua en México*, OECD Publishing.

Pant D., Adholeya A. (2007). *Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review*. Bioresource Technology 98: 2321 – 2334.

Puebla Hector, Lopez-Molina Rocio, Hernandez-Suarez Rogelio, Sanchez-Ortiz Willam (2009). “Teoría de sistemas bioquímicos aplicada a procesos oscilatorios”. Memorias del XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 2155 – 2160.

Rivera-Salvador, V., Aranda-Barradas, J., Espinosa-Solares, T., Robles-Martinez, F., Toledo, Ulises. (2009). *El modelo de digestión anaerobia IWA-ADM1: una revisión de su evolución*. Ingeniería agrícola y biosistemas 1(2): 109-117.

Robles V., Galíndez J., Rinderknecht N., Poggi H. (2012) *Treatment of mezcal vinasses: A review*. Journal of Biotechnology 157: 524-546.

Savageau M., Eberhard V., Douglas I. (1987). *Biochemical Systems Theory and Metabolic Control Theory: 1. Fundamental Similarities and Differences*. Mathematical Biosciences 86:127-145.

Sharma, S., Sanghi, R. *Advances in Water treatment and pollution prevention*. Springer. 2012.

Yu L., Wensel PC., Ma J., Chen S. (2013) *Mathematical Modeling in Anaerobic Digestion (AD)*. J Bioremed Biodeg S4: 003.

ANEXOS

Programas en matlab

Anexo 1. Programa para la validación del modelo de digestión anaerobia

```
function M6H

[t,x]=ode45(@dig,[0 100],[3.002 143.496 16 70]);

figure(1)
subplot(4,1,1); plot(t,x(:,1)); xlabel('t [d]'); ylabel('X1 [kg/m^3]');
subplot(4,1,2); plot(t,x(:,2)); xlabel('t [d]'); ylabel('X2 [kg/m^3]');
subplot(4,1,3); plot(t,x(:,3)); xlabel('t [d]'); ylabel('S1 [kg/m^3]');
subplot(4,1,4); plot(t,x(:,4)); xlabel('t [d]'); ylabel('S2 [mol/m^3]');

function dx=dig(t,x);

mmax1 = 0.96; mmax2 = 0.571;
Ks1 = 7.52; Ks2 = 27.168; Ki = 16.773; alfa = 0.458;
Slin = 16;
S2in = 68.78;
D = 0.249; G1 = 5.737;

dx=zeros(4,1);

dx(1) = ( ((mmax1*x(3))/(x(3)+Ks1)) - (alfa*D))* x(1) ;
dx(2) = ( ((mmax2*x(4))/(x(4)+Ks2+(x(4)/Ki)^2)) - (alfa*D)) * x(2) ;
dx(3) = (D*(Slin - x(3))) - ((mmax1*x(3)*x(1))/(x(3)+Ks1)) ;
dx(4) = (D * (S2in - x(4))) + (G1*((mmax1*x(3)*x(1))/(x(3)+Ks1))) -
((mmax2*x(4)*x(2))/(x(4)+Ks2+(x(4)/Ki)^2)) ;
```

Anexo 2. Programa para la optimización no lineal del modelo de digestión anaerobia

```
[x,fval] = fmincon (fun, x0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, nonlcon) = fmincon (@amora_costo, [2; 100; 1; 10; 0.1], [], [], [], [], [], [], @amora_constraints)
```

Función objetivo:

```
function f = amora_costo(x)
f = (1-((16-x(3))/16))^2;
return
```

Función de restricciones:

```
function [c,ceq] = amora_constraints(x)
%nonlinear equality constraints
ceq(1) = -x(5)*0.458*x(1) + (0.960*x(3))/(7.52 + x(3))*x(1);
ceq(2) = -x(5)*0.458*x(2) + (0.571*x(4))/(27.168 + x(4) + (x(4)/16.773)^2)*x(2);
ceq(3) = x(5)*(16 - x(3)) - (0.960*x(3))/(7.52 + x(3))*x(1);
ceq(4) = x(5)*(60 - x(4)) + 5.737*(0.960*x(3))/(7.52 + x(3))*x(1) - (0.571*x(4))/(27.168 + x(4) + (x(4)/16.773)^2)*x(2);

c(1) = -x(1) + 0.05; % 0.05<X1<100
c(2) = x(1)-300;

c(3) = -x(2) + 0.05; % 0.05<X2<500
c(4) = x(2)-500;

c(5) = -x(3); % 0<S1<16
c(6) = x(3)-16;

c(7) = -x(4); % 0<S2<60
c(8) = x(4)-60;

c(9) = -x(5)+0.05; % 0.05<D<2
c(10)=x(5)-10;
```

Anexo 3. Programa para la optimización lineal del modelo de digestión anaerobia

```
[x,fval] = linprog (f, A, b, Aeq, beq, lb, ub) = linprog ([-0.9459 0 -0.865 0 -0.9459 0 -0.0541 1], [], [],  
[0 0 0.8574 0 1 0 -1 0; 0 0 0 0.8375 0 1 -1 0; -0.9459 0 -0.8651 0 -0.9459 0 0.9459 0; 0.4015 -0.933  
0.3442 -0.8484 0.4015 -0.933 0.5315 0], [-3.98e-4; -3.177e-4; 2.76e-4; -3.164e-4], [-4.605; -4.605; -  
4.605; -4.605; -0.04; -0.56; -4.605;1.3825], [4.605; 6.214; 2.772; 4.094; -0.04; -0.56; 0.22; 1.3825])
```

Anexo 4. Programa para la optimización no lineal del modelo de digestión anaerobia de lodo activado.

```
[x,fval] = fmincon (fun, x0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, nonlcon) = fmincon (@adas, [10 1 5 0.05 2 0.04 0  
0.5], [], [], [], [], [], [], @adas_constraints)
```

Anexo 5. Programa para la optimización lineal del modelo de digestión anaerobia de lodo activado

```
[x,fval] = linprog (f, A, b, Aeq, beq, lb, ub) = linprog ([0 0 0.004615 1 -0.2772 -1 0 -2], [], [], [-1 0 0 0  
0 0 0 -0.5 ; -0.6774 -1 0 0 0 0 0 0; 1 1 -0.004615 -1 0 0 0 0; 0 0 0.906 -1 0 0 0 0; 0 0 0 0 -0.76 -1 0  
0; 0 0 0 0 0.0072 0 0 0; 0 0 0 0 -0.4828 0 -1 0], [0; 0.0119; -5.333e-5; 0.04; -0.19; -0.0393; 2.1356],  
[-4.605; -4.605; -4.605; -4.605; -4.605; -4.605; -4.605; -4.605], [2.7; 1.09; 2.08; 0.405; 1.8; 0; 2.3;  
2.7])
```

Anexo 6. Ecuaciones simbólicas en el sistema S para el caso de estudio

$$\frac{\partial v_{11}}{\partial \xi_1} = \frac{\mu_{max1} S_1}{S_1 + K_{S1}}$$

$$\frac{\partial v_{11}}{\partial S_1} = \frac{\mu_{max1} \xi_1 K_{S1}}{(S_1 + K_{S1})^2}$$

$$\frac{\partial v_{11}}{\partial \mu_{max1}} = \frac{S_1 \xi_1}{S_1 + K_{S1}}$$

$$\frac{\partial v_{12}}{\partial \xi_1} = -\alpha D$$

$$\frac{\partial v_{12}}{\partial D} = -\alpha \xi_1$$

$$\frac{\partial v_{12}}{\partial \alpha} = -D \xi_1$$

$$\frac{\partial v_{23}}{\partial \xi_2} = \frac{\mu_{max2} S_2}{S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2}$$

$$\frac{\partial v_{23}}{\partial S_2} = \frac{\mu_{max2} \xi_2}{S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2} - \frac{[\mu_{max2} S_2 \xi_2] \left[1 + 2 \left(\frac{1 - S_2}{K_{I2}}\right)\right]}{\left[S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2\right]^2}$$

$$\frac{\partial v_{23}}{\partial \mu_{max2}} = \frac{\xi_2 S_2}{S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2}$$

$$\frac{\partial v_{24}}{\partial \xi_2} = -\alpha D$$

$$\frac{\partial v_{24}}{\partial D} = -\alpha \xi_2$$

$$\frac{\partial v_{24}}{\partial \alpha} = -D \xi_2$$

$$\frac{\partial v_{35}}{\partial D} = S_{in}$$

$$\frac{\partial v_{36}}{\partial S_1} = -D$$

$$\frac{\partial v_{36}}{\partial D} = -S_1$$

$$\frac{\partial v_{37}}{\partial \xi_1} = -\frac{\mu_{max1} S_1}{S_1 + K_{S1}}$$

$$\frac{\partial v_{37}}{\partial S_1} = -\frac{\mu_{max1} \xi_1 K_{S1}}{(S_1 + K_{S1})^2}$$

$$\frac{\partial v_{37}}{\partial \mu_{max1}} = -\frac{S_1 \xi_1}{S_1 + K_{S1}}$$

$$\frac{\partial v_{410}}{\partial \xi_1} = \frac{\gamma_1 \mu_{max1} S_1}{S_1 + K_{S1}}$$

$$\frac{\partial v_{410}}{\partial S_1} = -\frac{\gamma_1 \mu_{max1} \xi_1 K_{S1}}{(S_1 + K_{S1})^2}$$

$$\frac{\partial v_{410}}{\partial \mu_{max1}} = -\frac{\gamma_1 S_1 \xi_1}{S_1 + K_{S1}}$$

$$\frac{\partial v_{411}}{\partial \xi_2} = \frac{\mu_{max2} S_2}{S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2}$$

$$\frac{\partial v_{411}}{\partial S_2} = \frac{\mu_{max2} \xi_2}{S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2} - \frac{[\mu_{max2} S_2 \xi_2] \left[1 + 2 \left(\frac{1 - S_2}{K_{I2}}\right)\right]}{\left[S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2\right]^2}$$

$$\frac{\partial v_{411}}{\partial \mu_{max2}} = \frac{\xi_2 S_2}{S_2 + K_{S2} + \left(\frac{S_2}{K_{I2}}\right)^2}$$

$$\frac{\partial v_{48}}{\partial D} = S_{2in}$$

$$\frac{\partial v_{49}}{\partial S_2} = -D$$

$$\frac{\partial v_{49}}{\partial D} = -S_2$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \alpha_1 \xi_1^{g_{1,1}} S_1^{g_{1,3}} \mu_1^{g_{1,5}} - \beta_1 \xi_1^{h_{1,1}} D^{h_{1,7}}$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \alpha_2 \xi_2^{g_{2,2}} S_2^{g_{2,4}} \mu_2^{g_{2,6}} - \beta_2 \xi_2^{h_{2,2}} D^{h_{2,7}}$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \alpha_3 \xi_2^{g_{3,2}} S_2^{g_{3,4}} \mu_2^{g_{3,6}} - \beta_3 \xi_2^{h_{3,2}} D^{h_{3,7}}$$

$$\frac{dS_2}{dt} = \alpha_4 \xi_1^{g_{4,1}} S_1^{g_{4,3}} \mu_1^{g_{4,4}} D^{g_{4,7}} - \beta_4 \xi_2^{h_{4,2}} S_2^{h_{4,4}} \mu_2^{h_{4,6}} D^{h_{4,7}}$$

Anexo 7. Ecuaciones simbólicas en el sistema S para el caso de estudio

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{x_1}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} (k_d x_1) = k_d$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} (f_d k_d x_1) = f_d k_d$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} (\gamma f_d k_d x_1) = \gamma f_d k_d$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{x_2}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} (k_h x_2) = k_h$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{x_3}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{k_A x_3 x_4}{k_{SA} + x_3} \right) = \frac{k_{SA} k_A x_4}{(k_{SA} + x_3)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{Y_A k_A x_3 x_4}{K_{SA} + x_3} \right) = \frac{K_{SA} Y_A k_A x_4}{(K_{SA} + x_3)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_4} \left(\frac{k_A x_3 x_4}{k_{SA} + x_3} \right) = \frac{k_A x_3}{k_{SA} + x_3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_4} \left(\frac{x_4}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_4} \left(\frac{Y_A k_A x_3 x_4}{K_{SA} + x_3} \right) = \frac{Y_A k_A x_3}{K_{SA} + x_3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_4} (b_A x_4) = b_A$$

$$\frac{\partial}{\partial x_4} (f_d b_A x_4) = f_d b_A$$

$$\frac{\partial}{\partial x_5} \left(\frac{x_5}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_5} \left(\frac{k_m x_5 x_6}{k_{cm} + x_5} \right) = \frac{k_m k_{cm} x_6}{(k_{cm} + x_5)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_5} \left(\frac{Y_m k_m x_5 x_6}{K_{cm} + x_5} \right) = \frac{Y_m k_m K_{cm} x_6}{(K_{cm} + x_5)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_5} \left(\frac{k_m x_5 x_6}{k_m + x_5} \right) = \frac{x_6 (k_m)^2}{(k_{cm} + x_5)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_6} \left(\frac{k_m x_5 x_6}{k_{cm} + x_5} \right) = \frac{k_m x_5}{(k_{cm} + x_5)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_6} \left(\frac{x_6}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_6} \left(\frac{Y_m k_m x_5 x_6}{K_{cm} + x_5} \right) = \frac{Y_m k_m x_5}{K_{cm} + x_5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_6} (b_m x_6) = b_m$$

$$\frac{\partial}{\partial x_6} \left(\frac{k_m x_5 x_6}{k_m + x_5} \right) = \frac{k_m x_5}{k_m + x_5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_7} \left(\frac{x_7}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{10}}{\theta} \right) = -\frac{x_{10}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_1}{\theta} \right) = -\frac{x_1}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{20}}{\theta} \right) = -\frac{x_{20}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_2}{\theta} \right) = -\frac{x_2}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{30}}{\theta} \right) = -\frac{x_{30}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_3}{\theta} \right) = -\frac{x_3}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{40}}{\theta} \right) = -\frac{x_{40}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_4}{\theta} \right) = -\frac{x_4}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{50}}{\theta} \right) = -\frac{x_{50}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_5}{\theta} \right) = -\frac{x_5}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{60}}{\theta} \right) = -\frac{x_{60}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_6}{\theta} \right) = -\frac{x_6}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_{70}}{\theta} \right) = -\frac{x_{70}}{\theta^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{x_7}{\theta} \right) = -\frac{x_7}{\theta^2}$$

Symbolic S-system equations derived from the original model

$$\frac{dX_1}{dt} = \alpha_1 X_8^{g_{\theta,1}} - \beta_1 X_1^{h_{x_1,3}} X_8^{h_{\theta,2}}$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \alpha_2 X_1^{g_{x_1,6}} X_8^{g_{\theta,4}} - \beta_2 X_1^{h_{x_2,7}} X_2^{h_{x_2,8}} X_8^{h_{\theta,5}}$$

$$\frac{dX_3}{dt} = \alpha_3 X_1^{g_{x_1,12}} X_2^{g_{x_2,11}} X_8^{g_{\theta,9}} - \beta_3 X_3^{h_{x_3,13}} X_4^{h_{x_4,13}} X_8^{h_{\theta,10}}$$

$$\frac{dX_4}{dt} = \alpha_4 X_3^{g_{x_3,16}} X_8^{g_{\theta,14}} - \beta_4 X_4^{h_{x_4,17}} X_8^{h_{\theta,15}}$$

$$\frac{dX_5}{dt} = \alpha_5 X_3^{g_{x_3,20}} X_4^{g_{x_4,22}} X_8^{g_{\theta,18}} - \beta_5 X_3^{h_{x_3,21}} X_4^{h_{x_4,21}} X_5^{h_{x_5,23}} X_6^{h_{x_6,23}} X_8^{h_{\theta,19}}$$

$$\frac{dX_6}{dt} = \alpha_6 X_5^{g_{x_5,26}} X_6^{g_{x_6,26}} X_8^{g_{\theta,24}} - \beta_6 X_6^{h_{x_6,26}} X_8^{h_{\theta,25}}$$

$$\frac{dX_7}{dt} = \alpha_7 X_5^{g_{x_5,30}} X_6^{g_{x_6,30}} X_8^{g_{\theta,28}} - \beta_7 X_5^{h_{x_5,31}} X_6^{h_{x_6,31}} X_7^{h_{x_7,29}} X_8^{h_{\theta,29}}$$