

Empleo de la Simulación y Técnicas de Análisis de Datos para Determinar la Cinética de Degradación Aeróbica de Efluentes Industriales

Miguel A. Rosa¹, Fernando Bonaterra¹, Paula Sarmiento¹

¹ Fac. Reg. Villa María - U.T.N., Avda Universidad 450, (5900) Villa María, Argentina, e-mail: rosa_m@frvm.utn.edu.ar

RESUMEN

Se llevó a cabo la selección de un modelo cinético para la biodegradación aeróbica de un efluente lácteo, empleando una metodología disponible en un software comercial específico. La misma consiste en considerar al sistema integrado por más de un sustrato proponiendo para cada uno velocidades de degradación independientes, de manera de evaluar su comportamiento mediante diferentes combinaciones de las mismas, confrontando resultados obtenidos por simulación con datos experimentales. Para el caso propuesto, se utilizaron modelos cinéticos de Monod y de Contois, considerando además la influencia de las variables temperatura y pH. Los resultados obtenidos permitieron establecer que a bajas temperaturas el comportamiento del sistema podría representarse con un modelo simple monosustrato con cinética de Contois, mientras que para temperaturas más elevadas estructuras con dos sustratos configuradas con cinéticas de Monod-Contois y Contois-Contois, respectivamente, no presentan diferencias significativas entre ellas y muestran un mejor ajuste con relación a los restantes modelos.

PALABRAS CLAVES: modelos cinéticos, simulación, degradación aeróbica, efluentes industriales.

Use of Simulation and Data Analysis Techniques for Determining the Aerobic Degradation Kinetic of Industrial Wastewater

ABSTRACT

Was performed the selection of a kinetic model structure for the aerobic biodegradation of dairy wastewater, using a methodology available on a commercial specific software. It is to consider the system composed of more than one substrate by proposing independent degradation rates for each one, in order to evaluate the behavior of different combinations thereof, confronting simulation results with experimental data. For the proposed case, were utilized kinetic models of Monod and Contois, considering also the influence of variables temperature and pH. Obtained results allowed to establish that at low temperatures the system behavior could be represented by a simple monosubstrate model with Contois kinetic, while that at higher temperatures two substrates structures configured with Monod-Contois and Contois-Contois kinetics, respectively, do not differ significantly between them and show a better fit with relation to other models.

KEYWORDS: kinetic models, simulation, aerobic degradation, industrial wastewater.

INTRODUCCIÓN

El mecanismo básico de la degradación aeróbica de sustratos orgánicos, ha sido interpretado por un gran número de autores considerando un sistema mono sustrato (generalmente lactosa pura), a partir del cual se

configuran luego, los balances de materia para la producción de biomasa y el consumo de oxígeno. La manera clásica de relacionar la velocidad de crecimiento de los microorganismos con la concentración de sustrato, mediante la ecuación de Monod, resulta adecuada cuando se consideran

organismos monocultivo en base a un sustrato simple. Sin embargo, debido a que la biomasa es una mezcla de varios microorganismos junto con una gran variedad de sustratos y que cada uno tiene un conjunto de parámetros cinéticos y reacciona de manera distinta frente a diferentes componentes, en muchos casos es demasiado sencilla para lograr una buena representación del mecanismo. Además, variables como la concentración de oxígeno disuelto, pH y temperatura influyen en los parámetros del modelo, los cuales no pueden medirse de manera directa.

Por otro lado, el constante crecimiento de herramientas como la simulación de procesos y técnicas de análisis de datos, tales como la estimación de parámetros cinéticos y el análisis de sensibilidad de los mismos ha permitido el diseño de programas de computación capaces de efectuar la simulación propiamente dicha y determinar la identificabilidad de los parámetros de un modelo (Reichert P., 1998).

Una selección más rigurosa de un modelo cinético para representar la biodegradación aeróbica de aguas residuales, consiste en considerar al sistema integrado por más de un sustrato y proponer para cada uno velocidades de degradación independientes, de manera de evaluar el comportamiento de diferentes combinaciones de las mismas, confrontando resultados obtenidos por simulación con datos experimentales. Una metodología de esta naturaleza se encuentra desarrollada en el software Aquasim v 2.1b y la misma fue utilizada en trabajos anteriores para la degradación aeróbica de un efluente lácteo elaborando estructuras de modelos con combinaciones de cinéticas de reacción del tipo Monod y primer orden (Rosa et. al, 2003, 2004). Los resultados obtenidos en los trabajos citados determinaron que una estructura de dos sustratos, ambos con degradación según la cinética de Monod, fue la que mejor reprodujo el comportamiento del sistema real analizado. Posteriormente el método fue aplicado al tratamiento de un efluente lácteo de distinta procedencia, configurando un set de estructuras de modelos combinando cinéticas de Monod y de orden "n" (Rosa et. al, 2008). En esta oportunidad se incorporó al análisis el estudio de sensibilidad, el cual permitió establecer

que el modelo de dos sustratos con cinéticas de orden "n" y distintas constantes de velocidad resultó el más adecuado.

Se ha observado que en algunos casos la viscosidad del medio se incrementa con el aumento de la concentración de biomasa, la viscosidad genera reducción en la transferencia de masa y esto puede limitar la velocidad de crecimiento. Estos fenómenos son representados por la cinética del tipo de Contois, en la que la velocidad específica de crecimiento es inversamente proporcional a la biomasa. (Sánchez Henao et. al, 2012)

Por estas razones, en el presente trabajo a partir de valores experimentales disponibles, se utilizó la misma metodología, incrementando aún más el grado de complejidad del sistema al incorporar como alternativa el modelo de Contois y configurar junto a la ecuación de Monod un set de cinco estructuras de modelos, con la finalidad de determinar si esta nueva situación justifica su implementación. El nuevo análisis se llevó a cabo considerando la influencia de las variables temperatura y pH.

Los resultados de la simulación y técnicas de análisis de datos permitieron determinar que las combinaciones de cinéticas de Monod – Contois y Contois – Contois presentan escasas diferencias entre ellas y arrojan, prácticamente en todos los casos considerados, mejores factores de ajuste con relación a los restantes modelos.

DESARROLLO

Se utilizaron datos experimentales de la VUO (velocidad de utilización de oxígeno) correspondientes a determinaciones realizadas sobre los efluentes de una importante industria láctea regional (Rosa, 2004). La procedencia de los mismos es básicamente de suero de leche, limpieza y finos de queso. En la tabla N° 1 se muestran estos resultados para las siguientes condiciones:

Corrida N° 1: correspondiente a 3 (tres) muestras con aproximadamente el mismo valor de pH (entre 4.5 y 5, es decir medio ácido) y a temperaturas diferentes (6/9 °C, 15/18 °C y 27/30 °C).

Tabla N° 1: valores de la VUO calculados a intervalos regulares de tiempo

(hs)	VUO (mg/h-l)								
	CORRIDA N° 1			CORRIDA N° 2			CORRIDA N° 3		
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃
0.00	4.10	8.01	3.98	7.00	8.71	14.28	2.39	9.02	10.83
0.25	2.52	4.17	2.62	3.69	4.57	5.50	0.91	4.38	4.98
0.50	1.41	2.30	2.26	1.59	2.42	1.46	0.19	1.80	2.08
0.75	0.71	1.88	2.53	0.45	1.78	0.74	0.04	0.78	1.29
1.00	0.33	2.36	3.04	0.03	2.18	1.88	0.27	0.85	1.79
1.25	0.21	3.21	3.43	0.09	3.13	3.46	0.67	1.53	2.76
1.50	0.27	3.88	3.32	0.36	4.16	4.01	1.06	2.33	3.36
1.75	0.43	3.86	2.34	0.61	4.80	2.11	1.25	2.77	2.76
2.00	0.63	2.59	0.13	0.59	4.57	-	1.04	2.37	0.14
2.25	0.78	0.46	-	0.05	-	-	0.24	0.65	-
2.50	0.82	-	-	-	-	-	-	-	-

Corrida N° 2: correspondiente a otras 3 (tres) muestras con un valor de pH más cercano a la neutralidad (entre 6.5 y 7.0) y a las mismas temperaturas que para la Corrida N° 1.

Corrida N° 3: realizada para 3 (tres) muestras a un pH alcalino (entre 8 y 8.5) manteniendo las mismas temperaturas que en los casos anteriores.

Se utilizó el software Aquasim versión 2.1 b, diseñado para la identificación y simulación de sistemas acuáticos en laboratorios, plantas industriales y ámbitos naturales. El programa permite configurar las etapas de simulación, estimación de parámetros y análisis sensitivo, a la vez que permite implementar una metodología para la selección de modelos cinéticos, de mayor rigurosidad que la empleada en el procedimiento clásico (Reichert P., 1998). La misma contempla la proposición de un set de estructuras de modelos cinéticos generalmente de complejidad creciente, entre los que se selecciona el más adecuado por confrontación de los resultados obtenidos mediante la utilización del software, con los valores experimentales. Los parámetros de cada modelo propuesto son estimados por el programa a través de la minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones medias entre los valores medidos y los resultados arrojados por el modelo (χ^2). La

variable utilizada para efectuar dicha minimización es la velocidad de utilización de oxígeno (VUO), representativa del proceso de biodegradación.

Para este caso particular se propuso el siguiente set de modelos cinéticos:

Modelo 1: el proceso de degradación responde a un único sustrato (C_1) contemplando los efectos de saturación, mediante una cinética tipo Monod:

$$\frac{dC_1}{dt} = - \left[\frac{\mu_1 X C_1}{Y_1 (K_{M1} + C_1)} \right] = -r_{\max,1} \frac{C_1}{(K_{M1} + C_1)} = -r_{M1,1} \quad (1)$$

Modelo 2: la degradación responde a un solo sustrato (C_1) con cinética de acuerdo al modelo de Contois:

$$\frac{dC_1}{dt} = - \left[\frac{\mu_1 X_1 C_1}{Y_1 (K_{C1} X_1 + C_1)} \right] = -v_{\max,1} \frac{C_1}{(K_{C1} X_1 + C_1)} = -r_{M2,1} \quad (2)$$

Modelo 3: la degradación es representada mediante dos sustratos, C_1 y C_2 , ambos con cinéticas de Monod pero considerando parámetros diferentes:

$$\frac{dC_1}{dt} = - \left[\frac{\mu_1 X C_1}{Y_1 (K_{M1} + C_1)} \right] = -r_{\text{máx},1} \frac{C_1}{(K_{M1} + C_1)} = -r_{M3,1} \quad (3)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = - \left[\frac{\mu_1 X_1 C_1}{Y_1 (K_{C1} X_1 + C_1)} \right] = -v_{\text{máx},1} \frac{C_1}{(K_{C1} X_1 + C_1)} = -r_{M5,1} \quad (7)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = - \left[\frac{\mu_2 X C_2}{Y_2 (K_{M2} + C_2)} \right] = -r_{\text{máx},2} \frac{C_2}{(K_{M2} + C_2)} = -r_{M3,2} \quad (4)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = - \left[\frac{\mu_2 X_2 C_2}{Y_2 (K_{C2} X_2 + C_2)} \right] = -v_{\text{máx},2} \frac{C_2}{(K_{C2} X_2 + C_2)} = -r_{M5,2} \quad (8)$$

Modelo 4: el proceso es representado mediante dos variables de estado, C_1 y C_2 . La degradación de uno de los sustratos responde a una cinética de Monod, mientras que la degradación del otro ocurre según una cinética tipo Contois:

$$\frac{dC_1}{dt} = - \left[\frac{\mu_1 X C_1}{Y_1 (K_{M1} + C_1)} \right] = -r_{\text{máx},1} \frac{C_1}{(K_{M1} + C_1)} = -r_{M4,1} \quad (5)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = - \left[\frac{\mu_2 X_2 C_2}{Y_2 (K_{C2} X_2 + C_2)} \right] = -v_{\text{máx},2} \frac{C_2}{(K_{C2} X_2 + C_2)} = -r_{M4,2} \quad (6)$$

Modelo 5: el proceso es representado mediante dos sustratos, C_1 y C_2 . La degradación de ambos sustratos responde a una cinética tipo Contois, pero con parámetros diferentes:

Dónde:

μ = velocidad de crecimiento específico.

X = concentración de microorganismos.

Y = parámetro de rendimiento.

K_M = constante de saturación Monod.

K_C = constante de saturación Contois.

$r_{\text{máx}}$ = velocidad máxima de degradación de sustrato según Monod.

$v_{\text{máx}}$ = velocidad máxima de degradación de sustrato según Contois.

r_{Mij} = velocidad de degradación modelo i , sustrato j .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la simulación para cada uno de los modelos propuestos y para las distintas condiciones se resumen en la Tabla N° 2.

Tabla N° 2: Resultados de la simulación

Corrida 1: medio ácido			
	Temperatura 1	Temperatura 2	Temperatura 3
Modelo N°	χ^2 final	χ^2 final	χ^2 final
1	6.91	87.25	8.89
2	2.47	23.90	8.83
3	1.66	15.36	8.71
4	0.22	12.14	4.52
5	0.10	10.16	5.14
Corrida 2: medio neutro			
	Temperatura 1	Temperatura 2	Temperatura 3
Modelo N°	χ^2 final	χ^2 final	χ^2 final
1	3.46	128.77	142.30
2	1.78	37.01	32.48
3	3.44	35.94	30.48
4	1.56	0.20	0.94
5	1.69	0.47	1.13
Corrida 3: medio alcalino			
	Temperatura 1	Temperatura 2	Temperatura 3
Modelo N°	χ^2 final	χ^2 final	χ^2 final
1	17.30	85.09	112.70
2	6.33	22.00	24.27
3	6.22	19.10	13.45
4	4.29	15.09	7.58
5	4.92	15.54	12.03

Asimismo, a título ejemplificativo, en las figuras N° 1 y 2 se muestran resultados de la simulación para algunas situaciones que presentan una adecuada correlación de los valores experimentales.

Resulta evidente que prácticamente en todos los casos los modelos 4 y 5 muestran diferencias poco significativas entre ellos y presentan una mejor correlación de los datos experimentales con relación a las restantes estructuras consideradas. Asimismo puede observarse que, para dichos modelos, los

mejores resultados se obtuvieron en medio neutro independientemente de la temperatura y en medio ácido (corrida 1) a bajas temperaturas.

También se aprecia que, a bajas temperaturas, las diferencias entre las estructuras de modelos N° 2 a N° 4, inclusive, para las 3 corridas, es significativamente menos importante que la observada a otras temperaturas donde, en general, los modelos 1, 2 y 3 no presentan un buen ajuste de los datos experimentales.

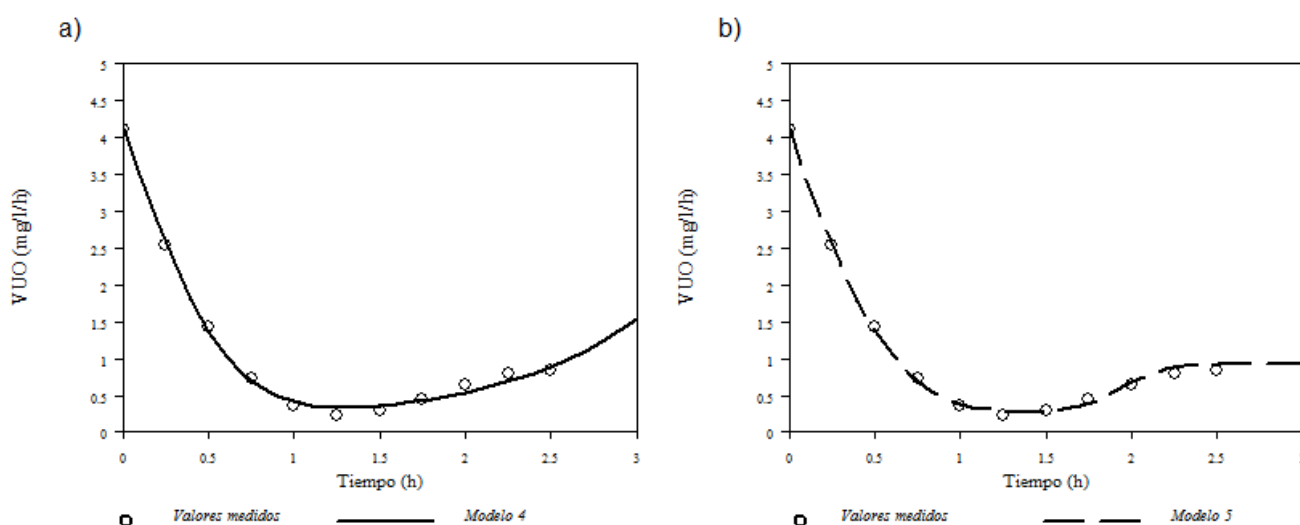


Figura N°1: Resultados de simulación para la corrida 1 – Temp. 1. a) Modelo 4; b) Modelo 5.

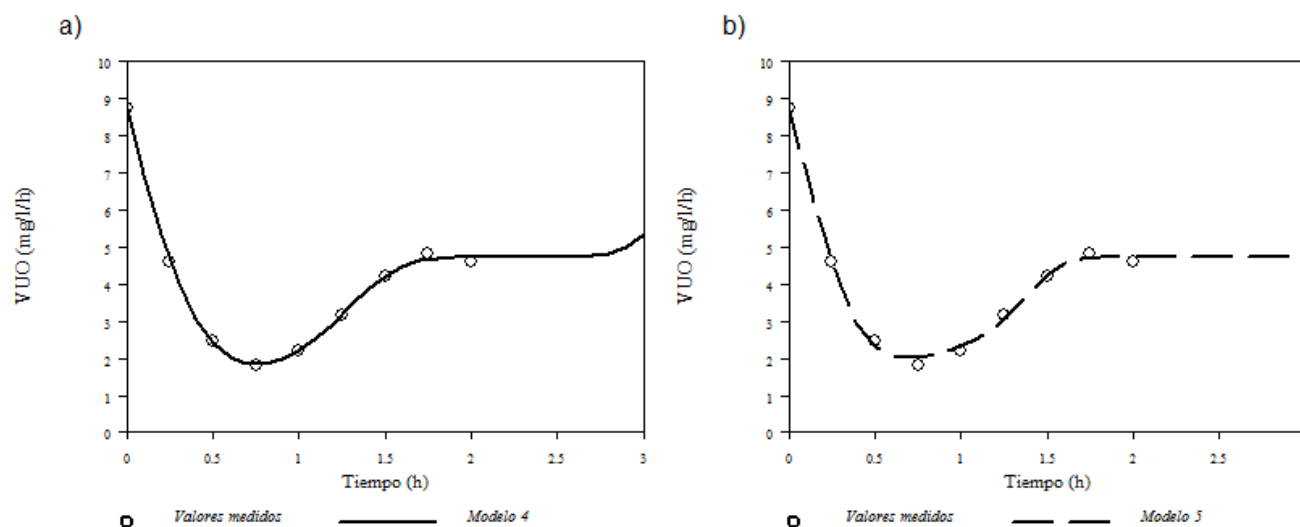


Figura N°2: Resultados de simulación para la corrida 2 – Temp. 2. a) Modelo 4; b) Modelo 5.

CONCLUSIONES

En términos generales, se destaca la importancia del uso de herramientas informáticas y específicamente de la simulación de procesos y técnicas de análisis de datos para la selección de modelos cinéticos representativos de la degradación aeróbica de efluentes industriales.

Para la situación particular planteada (efluente lácteo), del análisis y discusión de los resultados se desprenden las siguientes conclusiones:

1) A temperaturas relativamente bajas, entre 6 °C y 9 °C, el comportamiento del sistema podría representarse con un modelo simple monosustrato con cinética de Contois, puesto que un incremento en la complejidad del modelo (dos sustratos) no justifica la pequeña mejora conseguida en el ajuste de los valores experimentales.

2) A temperaturas más elevadas, superiores a los 15 °C, las estructuras de modelos de dos sustratos con combinaciones de cinéticas Monod-Contois y Contois-Contois arrojan mejores resultados que las restantes. Esta diferencia es aún más significativa en medio neutro.

3) El aumento en el grado de complejidad del sistema al incorporar como alternativa la cinética de Contois produce en general una mejora en la correlación de los datos experimentales, lo cual debería ser convalidado mediante la aplicación del análisis sensitivo para determinar la confiabilidad de los parámetros del modelo.

REFERENCIAS

Reichert P. "Aquasim 2.1b. Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic

Systems". User Manual: págs. 151-160. Tutorial: págs 70-81, 1998.

Rosa M., Piñeda H., Toselli L y Bonaterra F. "Selección por Simulación de un Modelo Cinético para la Degradación Aeróbica de los Efluentes de una Industria Láctea". 6º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos CAIP 2003, B.U.Közanoglu y J.L.Patiño Editores. ISBN: 968-6254-61-7. Libro de Actas Págs. 161-164, Puebla, México, Octubre 2003.

Rosa M, Piñeda H., Toselli L. y Bonaterra F. "Selección por Simulación de una Estructura de Modelo Cinético para la Degradación Aeróbica de Efluentes de una Industria Láctea". Revista Información Tecnológica del Centro de Investigación Tecnológica CIT (ISSN: 0716-8756), Vol 15, Nº 2, La Serena, Chile. Marzo, Abril 2004.

Rosa M. "Selección de Estructuras de Modelos Cinéticos por Simulación para la Degradación Aerobia de Efluentes de Industrias de Alimentos". Tesis de Maestría en Tecnología de los Alimentos. Universidad Tecnológica Nacional - Fac. Reg. Villa María. Cap. VI, pág. 57. Abril 2004.

Rosa M., Peralta J. y Bosco D. "Uso de la Simulación y Técnicas de Análisis de Datos para la Selección de Modelos Cinéticos de Efluentes Lácteos". XXVII Congreso Argentino de Química. Libro de Actas en CD. (Trabajo Nº 8-073). San Miguel de Tucumán, Argentina, Septiembre 2008.

Sánchez Heno C., Gomez Grimaldos N., Quintero Diaz J. "Producción de ácido clavulánico por fermentación de *Streptomyces clavuligerus*: Evaluación de diferentes medios de cultivo y modelado matemático" Dyna (ISSN 0012-7353), año 79, Nro. 175, pp. 158-165, Medellín, Octubre, 2012.