

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y BIOINGENIERÍA

**DISEÑO DE UN SISTEMA HÍBRIDO DE REACTORES APLICADO A
LA REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE: MODELADO,
SIMULACIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CONTROL**

TESIS

Que presenta

VICENTE PEÑA CABALLERO

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN LA ESPECIALIDAD EN BIOTECNOLOGÍA**

Directores de tesis:

**DR. RICARDO AGUILAR LÓPEZ
DRA. MARIA ISABEL NERIA GONZÁLEZ**

México, D.F.

Febrero 2013

COMITÉ TUTORIAL:

Dr. Ricardo Aguilar López

Dra. María Isabel Neria González

Dr. Luis Bernardo Flores Coterá

Dr. Frédéric Thalasso Siret

Dr. Héctor Fernando Puebla Núñez

Dra. Janet Jan Roblero

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue realizado en el Laboratorio de Análisis y Control de Sistemas Biológicos del Departamento de Biotecnología y Bioingeniería del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Zacatenco y en el Laboratorio de Biotecnología Ambiental de la División de Ingeniería y Bioquímica del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, bajo la dirección del Dr. Ricardo Aguilar López y la Dra. Maria Isabel Neria González y la asesoría de los Drs. Luis Bernardo Flores Cotera, Frédéric Thalasso Siret, Héctor Fernando Puebla Núñez y la Dra. Janet Jan Roblero.

Durante la realización de este trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT-224979**), así, como apoyo financiero del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Zacatenco para la difusión de los resultados derivados de su investigación en foros nacionales e internacionales.

A mi madre: María Caballero García, por tu lucha constante

A Gloria, por su amor y comprensión

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud por la ayuda que he recibido de mis codirectores de tesis y de mis asesores a lo largo de la elaboración de esta tesis. Al Dr. Ricardo Aguilar López por apoyarme y compartir sus conocimientos conmigo. A la Dra. María Isabel Neria González por todo el apoyo brindado. A los Drs. Luis Bernardo Flores Cotera, Frédéric Thalasso Siret, Héctor Fernando Puebla Núñez y la Dra. Janet Jan Roblero por la disponibilidad a contribuir a este trabajo de tesis.

Un agradecimiento muy especial a mi mamá María Caballero García, por darme la oportunidad de la vida, gracias por todos tus esfuerzos realizados durante mi niñez, por tu ejemplo de lucha constante en la vida y tu amor incondicional, a mi hermano José Juan Peña Caballero, mi cuñada Teresa Olvera y familia.

A Gloria Elba Granados Mercado, por ser mi compañera y mi mayor sustento. Gloria, contigo todas las metas y sueños día a día fueron hechos realidad y en los fracasos tu apoyo fue lo más importante. Y a la Familia Granados Mercado, por apoyarme y aceptarme como otro hijo.

Al personal del Laboratorio de Biotecnología Ambiental. División de Ingeniería y Bioquímica, TESE por las facilidades otorgadas. De igual forma al personal Departamento de Biotecnología y Bioingeniería del Cinvestav-IPN Unidad Zacatenco en especial a la central analítica. A la QFB Elvira Ríos Leal y técnicos. Al Cinvestav-IPN Unidad Zacatenco por los apoyos académicos y económicos que recibidos para mi formación como investigador.

A mis compañeros de laboratorio Pablo Antonio López Pérez, Fernando Alberto Cuevas Ortiz, Rigel Valentín Gómez Acata, Blanca N. del Castillo. Así como amigos en especial a César García Díaz y Sergio Medina Llanos y familiares.

Al CONACYT por la beca académica otorgada para la realización del presente trabajo (n°. de registro 224979).

Índice general

0.1. Resumen	1
0.2. Summary	2
0.3. Estrategia Experimental	3
0.3.1. Primera Etapa	3
0.3.2. Segunda Etapa	3
0.4. Reporte general	3
1. Antecedentes	5
1.1. Introducción	5
1.2. Remoción de cromo hexavalente	6
1.3. Biorremoción de cromo hexavalente	7
1.4. Justificación	11
1.5. Hipótesis	11
1.6. Objetivos de investigación	12
1.6.1. General	12
1.6.2. Particulares	12
2. Remoción de $Cr(VI)$ por <i>D. alaskensis</i> 6SR	14
2.1. Introducción	14
2.2. Materiales y métodos	15
2.2.1. Etapa preliminar	15
2.2.2. Microorganismo	15
2.2.3. Preparación del medio de cultivo Postgate C	15
2.2.4. Preparación del inóculo (semilla)	16
2.2.5. Concentración celular	16
2.2.6. Cosecha de células	16
2.2.7. Métodos analíticos	16
2.3. Desarrollo experimental	18
2.4. Cultivos de <i>Desulfovibrio alaskensis</i> 6SR en presencia de $Cr(VI)$	18
2.5. Resultados y discusión	19
2.5.1. Dinámica de biomasa, sulfato y sulfuro de hidrógeno	19
2.5.2. Reducción de $Cr(VI)$	21
2.5.3. Efecto de la concentración de $Cr(VI)$ sobre el crecimiento de <i>D. alaskensis</i> 6SR	22
2.5.4. El cromo total en la biopelícula	26
2.5.5. Reducción de $Cr(VI)$ por sulfuro de hidrógeno	28

2.6. Conclusiones	32
3. Identificación paramétrica del proceso sulfato reductor para <i>D. alaskensis</i> 6SR	34
3.1. Resumen	34
3.2. Introducción	35
3.2.1. El modelo fermentativo	35
3.3. Materiales y métodos	35
3.3.1. Modelo de espacio de estados	36
3.3.2. Proceso sulfato reductor	36
3.3.3. Ajuste de parámetros del modelo	38
3.4. Resultados y discusión	39
3.4.1. Cultivos en lote de <i>D. alaskensis</i> 6SR	39
3.4.2. Identificación paramétrica para diferentes modelos cinéticos para el PSR en medio Postgate C	41
3.4.3. Identificación paramétrica para diferentes modelos cinéticos para el PSR en agua congénita	54
3.5. Modelamiento del sistema (PSR)	55
3.6. Conclusiones	55
4. Dinámica del proceso sulfato reductor	57
4.1. Resumen	57
4.2. Introducción a sistemas dinámicos	58
4.2.1. Definición de un sistema dinámico	58
4.2.2. Tiempo	59
4.2.3. Definición formal de un sistema dinámico	60
4.2.4. Ecuaciones diferenciales y sistemas dinámicos	60
4.3. Modelado matemático, análisis y simulación para el proceso sulfato reductor: caso particular de estudio para <i>D. alaskensis</i> 6SR	61
4.3.1. Síntesis del modelo matemático de reducción de sulfato	62
4.3.2. Balances de masa para el modelo matemático para el PSR	63
4.3.3. Crecimiento celular:	63
4.3.4. Biomasa:	63
4.3.5. Lactato:	64
4.3.6. Sulfato:	64
4.3.7. Sulfuro de hidrógeno total:	65
4.3.8. Acetato:	65
4.3.9. Ion sulfhidrato:	65
4.3.10. Sulfuro de hidrógeno acuoso:	66
4.3.11. Sulfuro de hidrógeno en la fase gas:	66
4.4. Modelo matemático para el PSR utilizando como medio de cultivo agua congénita	67
4.4.1. Distribución de sulfuros	67
4.5. Resultados y discusión	69
4.5.1. Análisis de bifurcación del RB	69
4.5.2. Region óptima de operación	70

4.5.3. Dinámica de las especies de sulfuro	72
4.6. Conclusiones	74
5. Control del reactor biológico	78
5.1. Resumen	78
5.2. Introducción	79
5.2.1. Definiciones preliminares	79
5.2.2. Otras definiciones	82
5.3. Materiales y métodos	83
5.3.1. Modelos cinéticos	83
5.3.2. Modelo matemático fenomenológico del PSR	83
5.3.3. Modelo matemático	85
5.4. Controladores	87
5.4.1. Notaciones y declaración del problema	87
5.4.2. Dinámica del error	87
5.4.3. Hipótesis	88
5.4.4. Descripción de la prueba de la proposición 1	88
5.5. Controlador adaptable	91
5.5.1. Notaciones y declaración del problema	91
5.6. Resultados y discusión	93
5.6.1. Controlador polinomial	93
5.6.2. Controlador adaptable	95
5.7. Conclusiones	98
6. Determinación de las ecuaciones de velocidad reacción de reducción de $Cr(VI)$ y oxidación de H_2S	101
6.1. Introducción	101
6.2. Ecuación cinética de velocidad para la reducción de $Cr(VI)$	102
6.2.1. Metodología	102
6.2.2. Procedimiento experimental	103
6.3. Resultados y discusión	105
6.3.1. Dinámica del sulfuro de hidrógeno	106
6.3.2. Modelo cinético para reducción de $Cr(VI)$ en el reactor electroquímico	106
6.4. Conclusiones	110
7. Sistema híbrido de reactores modelo matemático nominal	111
7.1. Introducción	111
7.2. Dinámica del SHR: modelos	112
7.3. Modelo matemático nominal para el SHR	114
7.3.1. Modelado del SHR cuando se utiliza la fase líquido del RB como fuente de H_2S para reducir $Cr(VI)$	115
7.3.2. Modelado del SHR cuando se utiliza la fase gas del RB como fuente de H_2S para reducir $Cr(VI)$	115
7.4. Sistemas alternativos para el SHR	116

7.4.1.	Modelo para el SHR con tres estados ($n = 3$) en el RB con con H_2S en fase líquido	117
7.4.2.	Expresiones dinámicas de velocidad (cinéticas de reacción)	117
7.4.3.	SHR considerando recirculación de biomasa al RB	118
7.4.4.	Modelo para la representación lineal del SHR	120
7.4.5.	Estabilidad del SHR mediante análisis de valores singulares (SVD)	121
7.5.	Resultados	122
7.6.	Conclusiones	122
8.	Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo.	124
8.1.	Introducción	124
8.1.1.	Sistema de control descentalizado	126
8.1.2.	Controlabilidad	127
8.1.3.	Observabilidad	127
8.1.4.	Matriz de función de transferencia	128
8.1.5.	Desacople de la planta	128
8.2.	Desacople por SVD	129
8.2.1.	Sobre SVD	129
8.3.	Controlador por SVD	130
8.4.	Acoplamiento del par entrada salida en la M. de T.	131
8.5.	Ganancia relativa	132
8.6.	Matriz de Ganancia Relativas	133
8.7.	Resultados y discusión	135
8.7.1.	Sistema híbrido de reactores representación lineal	135
8.7.2.	Escalamiento de la M. de T.	138
8.7.3.	Escalamiento de la M. de T. en función de la variable s	140
8.7.4.	Descomposición en valores singulares de la M. de T.	141
8.8.	Pares de entrada/salida y grado de interacción mediante RGA	143
8.8.1.	M. de T. en estado estacionario ($s = 0$)	144
8.8.2.	Pares de entrada/salida y grado de interacción mediante SVD	145
8.8.3.	Pares de entrada/salida y grado de interacción	147
8.9.	Desacople de la M. de T. mediante SVD	148
8.10.	Diferentes estados de equilibrio de la planta frente a variaciones sobre las variables de control.	150
8.10.1.	Variación de los flujos de alimentación al sistema y diferentes perturbaciones	151
8.11.	Control multivariable del SHR	154
8.12.	Síntesis del controlador-SVD	156
8.12.1.	Implementación del controlador-SVD	158
8.12.2.	Simulaciones numéricas	159
8.13.	Conclusiones	161
9.	Conclusiones generales y recomendaciones	163
9.1.	Conclusiones	163
9.2.	Recomendaciones	165

ÍNDICE GENERAL

v

A. Programa para estimar los parámetros	172
B. Artículos publicados	188
C. Difusión de resultados de investigación y otras contribuciones en foros nacionales e internacionales	189

Índice de figuras

2.1. Evolución de C_X en los tratamientos 4 – 6.	19
2.2. Evolución de C_{H_2S} en los tratamientos 4 – 6.	20
2.3. Evolución de $C_{SO_4^{2-}}$ en los tratamientos 4 – 6.	20
2.4. Evolución de concentración residual de $Cr(VI)$ en cultivos en medio Postgate C sin sales de sulfato utilizando células cosechadas.	23
2.5. Crecimiento celular de <i>D. alaskensis</i> 6SR en medio Postgate C en ausencia de sales de sulfato, utilizando células cosechadas y lavadas en presencia de $Cr(VI)$ ($3,5 \text{ mgL}^{-1}$).	23
2.6. Evolución de biomasa en cultivos en medio Postgate C con sales de sulfato y 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$, utilizando células cosechas de <i>D. alaskensis</i> 6SR, las cuales previamente fueron expuestas a aire filtrado por 20 min	24
2.7. Dinámica de cromo residual en células cosechas, lavadas y expuestas a oxígeno por 1 h , en medio Postgate C suplementado con 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$	24
2.8. Micrografías electrónicas (500 nm y 100 nm , AMT CS) de <i>D. alaskensis</i> 6SR, creciendo en presencia de $3,5 \text{ mgL}$ de $Cr(VI)$ (20 h). (Dr. Oliver López (ENCB-IPN)).	25
2.9. Evolución de la concentración de biomasa (C_X) para diferentes concentraciones de cromo hexavalente: 0, (control) 4, 15 y 19 mgL^{-1}	26
2.10. Evolución de la concentración de sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$) para diferentes concentraciones de cromo hexavalente: 0, (control) 4, 15 y 19 mgL^{-1}	27
2.11. Evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno (C_{H_2S}) para diferentes concentraciones de cromo hexavalente: 0, (control) 4, 15 y 19 mgL^{-1}	27
2.12. Dinámica de Cr_{Total} en la fase líquido y en la biopelícula en cultivos puros de <i>D. alaskensis</i> 6SR en presencia de cromo hexavalente (15 mgL^{-1}).	28
2.13. Cambio de color del medio de cultivo Postgate C, después de inocular las botellas con 5 mL de inóculo.	30
2.14. Barrido de absorbancia ($200\text{--}800 \text{ nm}$) en las dos botellas suplementadas con 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$ antes de inocular.	30
2.15. Abatimiento en la señal de absorbancia para $Cr(VI)$ después de inocular las botellas con 5 mL de inóculo.	31

2.16. Evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno (C_{H_2S}) en el cultivo que se utilizó como semilla para inocular las botellas en los experimentos.	31
2.17. Concentración inicial de sulfuro de hidrógeno después de inocular las botellas en ausencia y presencia de $Cr(VI)$	32
3.1. Evolución promedio para sulfuro de hidrógeno, (C_{H_2S}), y lactato, (C_{Lac}) en cultivos en lote para <i>D. alaskensis</i> 6SR.	39
3.2. Evolución promedio para biomasa, (C_X), y lactato, (C_{Lac}) en cultivos en lote para <i>D. alaskensis</i> 6SR.	40
3.3. Evolución promedio para acetato, (C_{Act}) en cultivos en lote para <i>D. alaskensis</i> 6SR.	40
3.4. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.	42
3.5. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos por el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.	43
3.6. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.	43
3.7. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos por el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.	44
3.8. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Bailley.	45
3.9. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos por el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Bailley.	45
3.10. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Act} como producto de inhibición en el modelo cinético de Reis.	46
3.11. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Act} como producto de inhibición en el modelo cinético de Reis	46
3.12. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.	47
3.13. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.	48
3.14. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.	49

3.15. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.	49
3.16. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustratos limitantes en el modelo cinético de Levespiel.	50
3.17. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustratos limitantes en el modelo cinético de Levespiel.	50
3.18. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Act} y C_{H_2S} como productos inhibitorios en el modelo cinético.	51
3.19. Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Act} y C_{H_2S} como productos inhibitorios en el modelo cinético.	52
3.20. Comparación entre los datos experimentales y la respuesta del modelo para C_X y C_{H_2S} en el modelo cinético de Levenspiel en función de sulfato y sulfuro.	53
3.21. Comparación entre los datos experimentales y la respuesta del modelo para $C_{SO_4^{2-}}$ en el modelo cinético de Levenspiel en función de sulfato y sulfuro.	53
3.22. Variables de respuesta para los cultivos en lote, de la bacteria <i>D. alaskensis</i> 6SR cultivada en agua congénita. Las barras de desviación corresponden a tre replicas de los cultivos.	55
4.1. Diagrama de bifurcación para el biomasa ($[X]$) en el PSR considerando como parámetro de bifurcación el coeficiente de dilución o tasa de dilución $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$	71
4.2. Diagrama de bifurcación para el sulfuro ($[P]$) en el PSR considerando como parámetro de bifurcación el coeficiente de dilución o tasa de dilución $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$	71
4.3. Diagrama de bifurcación para el sulfato ($[S]$) en el PSR considerando como parámetro de bifurcación el coeficiente de dilución o tasa de dilución $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$	72
4.4. Superficie de las trayectorias $[X] - [P] - t$, para el PSR en el dominio $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$	73
4.5. Superficie de las trayectorias $[S] - [P] - t$, para el PSR en el dominio $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$	73
4.6. Superficie de las trayectorias $[X] - [S] - t$, para el PSR en el dominio $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$	74
4.7. Modelado del PSR: simulación numérica de las diferentes especies de sulfuro ($[H_2S]_{Total}$, $[HS^{-1}]$, $[H_2S]_{gas}$) en el RB considerando el modelo cinético de Monod con $D = 0,01 h^{-1}$; $[S_{in}] = 1,5 gL^{-1}$, $[X(0)] = 0,12 gL^{-1}$; $[S(0)] = 3 gL^{-1}$; y $[P(0)] = 1,6 gL^{-1}$	75

4.8. Modelado del PSR: simulación numérica de biomasa $[X]$ y sulfato $[S]$ en el RB considerando el modelo cinético de Monod con $D = 0,01 h^{-1}$; $[S_{in}] = 1,5 gL^{-1}$, $[X(0)] = 0,12 gL^{-1}$; $[S(0)] = 3 gL^{-1}$; y $[P(0)] = 1,6 gL^{-1}$	75
4.9. Modelado del PSR: simulación numérica de las diferentes especies de sulfuro ($[H_2S]_{Total}$, $[HS^{-1}]$, $[H_2S]_{gas}$) en el RB considerando el modelo cinético de Levenspiel.	76
4.10. Modelado del PSR: simulación numérica de biomasa $[X]$ y sulfato $[S]$ en el RB considerando el modelo cinético de Levenspiel con $D = 0,01 h^{-1}$; $[S_{in}] = 1500 mgL^{-1} gLh - 1$, $[X(0)] = 110 mgL^{-1}$; $[S(0)] = 3050 mgL^{-1}$; y $[P(0)] = 30 mgL^{-1}$	76
5.1. Validación experimental del modelo cinético de Monod: (a) dinámica de biomasa; (b) dinámica de sulfato; y (c) dinámica de sulfuro de hidrógeno. Las barras corresponden a la desviación estándar promedio de 5 replicas.	94
5.2. Trayectoria a lazo cerrado de la concentración de sulfato utilizando el modelo de Monod como modelo cinético para el PSR de la BSR <i>D. alaskensis</i> 6SR.	94
5.3. Esfuerzos de la entrada de control	95
5.4. Diagrama fase de las trayectorias a lazo abierto y cerrado para la variable controlada ($C_{SO_4^{2-}}$).	96
5.5. Índice de desempeño (ITSE) para los controles considerando utilizando el modelo de Monod como modelo cinético para el PSR de la BSR <i>D. alaskensis</i> 6SR.	96
5.6. Evolución de concentración de sulfato para diferentes valores del grado del polinomio para el controlador propuesto utilizando el modelo de Monod como modelo cinético para el PSR de la BSR <i>D. alaskensis</i> 6SR.	97
5.7. Diferentes índices de desempeño.	97
5.8. Validación experimental del modelo cinético de Levenspiel: (a) dinámica de biomasa; (b) dinámica de sulfato; (c) dinámica de sulfuro de hidrógeno; y (d) los residuales. Las barras corresponden la desviación estándar promedio de 4 replicas.	98
5.9. Trayectoria a lazo cerrado de la variables de control ($C_{SO_4^{2-}}$).	99
5.10. Esfuerzo del control en la acción del controlador propuesto.	99
5.11. Evolución de los estados no controlados (dinámica cero).	100
5.12. Índice de desempeño (ITSE)	100
6.1. Reactor Químico intermitente para la reacción de $Cr(VI)$ con H_2S a $pH = 7$, $T = 37^{\circ}C$ y $rpm = 300$.(Botella tipo Duran Schott $\times 500 mL$ modificada).	104
6.2. Representación esquematica del sistema montado para la determinación de las expresiones de velocidad en la reacción de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S	104

6.3. Sistema experimental montado para la determinar las expresiones de velocidad en la reacción de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S . (Laboratorio de Bioprocesos TESE)	105
6.4. Evolución de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S para diferentes concentraciones iniciales de $Cr(VI)$ (5, 12 y 25 mgL^{-1}).	106
6.5. Evolución de concentraciones: modelo cinético frente a los datos experimentales.	107
6.6. Simulación del modelo cinético para diferentes concentraciones iniciales de $Cr(VI)$	107
6.7. Respuesta del modelo vs datos experimentales en la reacción de reducción de $Cr(VI) = 5mgL^{-1}$ (con $n = 3$ replicas).	108
6.8. Respuesta del modelo vs datos experimentales en la reacción de reducción de $Cr(VI) = 12 mgL^{-1}$ (con $n = 3$ replicas).	108
6.9. Respuesta del modelo vs datos experimentales en la reacción de reducción de $Cr(VI) = 26 mgL^{-1}$ (con $n = 3$ replicas).	109
7.1. Diagrama de flujo básico definido para el sistema híbrido de reactores aplicado a la remoción simultanea de sulfato y cromo hexavalente: $Cr(VI) \rightarrow Cr(III), H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$, o S^0	112
7.2. SHR con recirculación de biomasa al RB, considerando tres estados (biomasa, sulfato y sulfuro) en el RB.	120
7.3. Reducción de sulfato y Cr(VI) en el SHR, considerando las dos fuentes de H_2S en fase líquido y gas en un punto de equilibrio de interés: $F_{10} = 0,0375 Lh^{-1}$; $F_{20} = 0,045 mgL^{-1}(D = 0,025 h^{-1})$; $C_{SO_4^{2-}}^{in} = 3050 mgL^{-1}$; $C_{Cr(VI)}^{RE,in} = 300 mgL^{-1}$; $C_{Cr(VI)}^{RQ,in} = C_{Cr(VI)}^{RE} [mgL^{-1}]$	123
8.1. Sistema de remoción de sulfato (SO_4^{2-}) y cromo ($Cr(VI)$) <i>en estudio</i>	126
8.2. Sistema MIMO a controlar por lazos de control SISO.	132
8.3. Comparación de los valores singulares superior ($\bar{\sigma} = \sigma_1$) e inferior ($\underline{\sigma} = \sigma_2$) para la M. de T sin escalamiento y con escalamiento.	141
8.4. Representación del acoplamiento de la planta.	145
8.5. Representación del proceso de remoción de sulfato y cromo bajo estudio sin interacción.	150
8.6. Comparación de los valores singulares superior ($\bar{\sigma} = \sigma_1$) e inferior ($\underline{\sigma} = \sigma_2$) para la M. de T. con escalamiento y con escalamiento para los diferentes puntos de operación analizados.	153
8.7. Configuración simplificada de un sistema de control feedback (Skogestad & Singurd, 2001).	154
8.8. Representación a bloques del controlador-SVD.	158
8.9. Representación del esquema de control TITO para regular la concentración de cromo y sulfato en el SHR.	160
8.10. Respuesta a lazo cerrado de las variables del proceso de remoción de sulfato y cromo.	160
8.11. Esfuerzo de control de en el proceso de remoción de sulfato y cromo a lazo cerrado.	161

Índice de cuadros

2.1. Diseño Experimental	18
4.1. Reacción principal de PSR	63
4.2. Valores para constantes de equilibrio para sulfuro	68
8.1. Valores nominales de los parámetros para el proceso de remoción de sulfato y cromo	135
8.2. Valores nominales de los parámetros para el reactor electroquímico . .	136
8.3. Valores nominales de los parámetros para el reactor químico	136
8.4. Rango asociado con cada entrada y cada salida	140
8.5. Estado de equilibrio para el punto nominal en el SHR	152
8.6. Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta variando el flujo de alimentación al reactor electroquímico	152
8.7. Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta variando el flujo de alimentación al reactor biológico RB	152
8.8. Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta perturbada con la concentración de de cromo en la entrada de al reactor electroquímico RE	153
8.9. Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta perturbada con la concentración de de sulfato en la entrada de al reactor biológico RB	153

0.1. Resumen

En este trabajo de investigación titulado “**Diseño de un Sistema Híbrido de Reactores Aplicado a la Reducción de Cromo Hexavalente: Modelado, Simulación, Identificación y Control**”, se presenta un estudio experimental y numérico, para analizar y controlar el funcionamiento de un sistema de reactores, con el propósito de estudiar la reducción de cromo hexavalente ($Cr(VI)$). El diseño del sistema de reactores está soportado con evidencias experimentales y numéricas, lo que permitió el desarrollo de un modelo matemático fenomenológico para simular y controlar el proceso de remoción de sulfato y $Cr(VI)$.

El desarrollo de este trabajo considera el diseño un Sistema Híbrido de Reactores (SHR), compuesto por tres reactores: un reactor biológico (RB), reactor electroquímico (RE) y un reactor químico (RQ), lo cual constituye la división del proceso global en el SHR: i) un proceso de degradación anaeróbica de sulfatos por la bacteria *D. alaskensis* 6SR para producir sulfuro de hidrógeno (H_2S), y éste utilizado para la reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$; ii) un proceso de tratamiento electroquímico (RE), para tratar altas concentraciones de $Cr(VI)$, y iii) un proceso de tratamiento químico de $Cr(VI)$ con H_2S en el RQ como etapa de reducción final del $Cr(VI)$ hasta una concentración $\leq 0,5 \text{ mgL}^{-1}$. La reducción de $Cr(VI)$ en el RQ se trata utilizando H_2S en fase líquido o gas.

El proceso de degradación anaeróbica de sulfatos tiene su antecedente en las investigaciones realizadas por la Dra. María Isabel Neria González, sobre el aislamiento e identificación de la bacteria sulfato reductora *Desulfovibrio alaskensis* 6SR, como un modelo biológico para producir H_2S , así, como su aplicación en la precipitación de metales pesados (por ejemplo, $Cr(VI)$, $Cd(II)$, etc).

El proceso de remoción electroquímico de cromo está referido a investigaciones realizadas por el Dr. Ricardo Aguilar López, sobre modelado y control del proceso de reducción de $Cr(VI)$ en un reactor electroquímico.

En una primera etapa del trabajo se presenta un estudio del proceso de reducción de $Cr(VI)$ directamente en cultivos puros con la bacteria *D. alaskensis* 6SR, además, se presentan y discuten las observaciones experimentales referentes a los principales procesos participantes en la remoción del metal en los cultivos en lote.

En una segunda etapa del trabajo, se presenta el modelado de los diferentes procesos que constituyen al SHR: la reducción de sulfato en el RB, la reducción de $Cr(VI)$ en el RE y RQ, a través del desarrollo de los diferentes modelos matemáticos desarrollados con cada cinética de reacción identificada paramétricamente. A partir de los modelos cinéticos, se desarrollaron los modelos matemáticos correspondientes para cada reactor mediante balances de masa. En cada reactor se estudió su comportamiento

dinámico, así como también, el acoplamiento de los reactores.

Se presenta el modelo matemático para del SHR y finalmente, se presenta el análisis dinámico y control del SHR propuesto.

0.2. Summary

In this thesis entitled "**Design of a Hybrid System of Reactors, Applied to the Reduction of Hexavalent Chromium: Modeling, Simulation, Identification and Control**", presents an experimental and numerical study to analyze and control the operation of a reactor system, with the purpose of studying the reduction of hexavalent chromium ($Cr(VI)$). The design of the reactor system is supported with experimental and numerical evidence, which allowed the development of a phenomenological mathematical model to simulate the process of removal of sulfate and $Cr(VI)$.

The development of this work considers the design of a Hybrid System Reactors (HSR), composed of three reactors: a Biological Reactor (BR), Electrochemical Reactor (ER) and a Chemical Reactor (CR), which is the division of global process in the HSR: (1) a process of anaerobic degradation of sulfates by the bacterium *D. alaskensis* 6SR to produce hydrogen sulfide (H_2S), which was used for the reduction of $Cr(VI)$ to $Cr(III)$, (2) a process of electrochemical treatment (ER) for treating high concentrations of $Cr(VI)$, and (3) a chemical treatment process of $Cr(VI)$ with H_2S in the CR.

The process of anaerobic degradation of sulfates refers to research conducted by Dra. Maria Isabel Neria González, on the isolation and identification of sulfate-reducing bacteria *D. alaskensis* 6SR, as a biological model to produce H_2S , as well as its application in the precipitation of heavy metals (e.g., $Cr(VI)$, $Cd(II)$ etc.) and the electrochemical process of removing chromium refers to research conducted by Dr. Ricardo Aguilar López, on modeling the process of reduction of $Cr(VI)$ in an electrochemical reactor.

In a first stage of the research is a study of the process of reduction of $Cr(VI)$ directly with the bacteria cultures *D. alaskensis* 6SR, also presents experimental observations of the main processes involved in the removal of metal in the cultures and in a second stage, the modeling shows the different processes, the sulphate Reduction in the BR, reduction of $Cr(VI)$ in the ER and CR, through the development of the mathematical models developed with each reaction kinetics parametrically identified. From kinetic models were developed mathematical models for each reactor correspondientes by mass balance. We present a mathematical model for the HSR and finally presents the dynamic analysis and control of the proposed SHR.

0.3. Estrategia Experimental

La estrategia experimental que se siguió durante el desarrollo de este trabajo fue dividida en dos etapas. La primera consistió en realizar estudios cinéticos en cultivos en lote con la bacteria *D. alaskensis* 6SR, en presencia de $Cr(VI)$ ($5 - 30 \text{ mgL}^{-1}$). En esta investigación, tuvo como objetivo investigar los diferentes procesos involucrados en la remoción de $Cr(VI)$ en cultivos puros de *D. alaskensis* 6SR. En la segunda etapa fue enfocada a realizar experimentos de tipo numéricos sobre modelado, y el diseño del SHR y tuvo como objetivo aplicar herramientas tradicionales de control para analizar dinámicamente y controlar el proceso de reducción de $Cr(VI)$ y remoción de sulfato (SO_4^{2-}) en el SHR.

0.3.1. Primera Etapa

La primera etapa del trabajo fue dirigida para investigar las capacidades de remoción de $Cr(VI)$ por *D. alaskensis* 6SR en cultivos en lote. Además, a identificar paramétricamente la cinética de crecimiento de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, utilizando diferentes modelos cinéticos no estructurados reportados en la literatura.

0.3.2. Segunda Etapa

La segunda etapa del trabajo fue dirigida al estudio numérico del SHR. En estos estudios, se tuvo como propósito diseñar algoritmos matemáticos para *modelar, simular, identificar y controlar* el proceso de remoción de $Cr(VI)$ en el SHR, así como los componentes del sistema, utilizando la plataforma de MatLab[®].

0.4. Reporte general

La tesis ha sido dividida en nueve capítulos. En el Capítulo 1 (*Antecedentes*) se presentan una breve revisión bibliográfica referente a los métodos utilizados para la remoción de cromo hexavalente, principalmente con microorganismos; es decir, cubre los antecedentes de la información relacionada con el proceso sulfato reductor en relación a la remoción de $Cr(VI)$ y también de otros sistemas biológicos diferentes a las bacterias sulfato reductoras. Capítulo 2 (*Remoción de $Cr(VI)$ por *D. alaskensis* 6SR*) se presenta los resultados referentes a la remoción de $Cr(VI)$ ($5 - 30 \text{ mgL}^{-1}$) en cultivos puros en lote de la bacteria *D. alaskensis* 6SR y los mecanismos de remoción de $Cr(VI)$ en los sistemas bajo estudio. Capítulo 3 (*Identificación paramétrica del proceso sulfato reductor para *D. alaskensis* 6SR*) se presentan el proceso de identificación paramétrica para la cinética de crecimiento de *D. alaskensis* 6SR en medio Postgate C y agua

congénita en cultivos en lote. En el Capítulo 4 (*Dinámica del proceso sulfato reductor*) presenta el modelado del proceso sulfato reductor en el reactor biológico a través de dos modelos cinéticos no estructurados. Un modelo tipo Monod cuando se considera como medio de crecimiento agua congénita suplementada con lactato y un segundo modelo tipo Levenspiel cuando se considera como medio de crecimiento medio Postgate C. Capítulo 5 (*Control del reactor biológico*) se presenta la investigación realizada sobre el control del proceso sulfato reductor, los controladores propuestos son de tipo retroalimentado. Capítulo 6 (*Determinación de las ecuaciones de velocidad reacción de reducción de Cr(VI) y de oxidación de H₂S*) se presentan las ecuaciones de velocidad para la cinética de reducción de Cr(VI) y oxidación de H₂S para el reactor químico y la expresión de velocidad para la reducción de Cr(VI) en el reactor electroquímico. Capítulo 7 (*Sistema híbrido de reactores modelo matemático nominal*) se presenta el modelo matemático nominal para el Sistema Híbrido de Reactores (SHR), además, se presentan diferentes modelos matemáticos derivados del modelo nominal del SHR como esquemas alternativos en el proceso de remoción de Cr(VI). Capítulo 8 (*Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo*) se presenta el control del SHR en un estado de operación de interés; a través de una versión lineal del sistema no lineal del SHR. Y finalmente en el Capítulo 9 se presentan las conclusiones globales y las recomendaciones de este trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Introducción

El cromo hexavalente ($Cr(VI)$) y los compuestos que lo contienen, son fuertes agentes oxidantes, tienden a ser irritantes y corrosivos, por lo que son considerados altamente tóxicos. El $Cr(VI)$, puede atravesar con facilidad las membranas celulares, con su subsiguiente reducción intracelular a intermediarios reactivos (Rivero y col., 2001).

En México, existen cerca de 600 industrias dedicadas al ramo de la galvanoplastia que generan, entre otros residuos, aguas residuales con altas concentraciones de cromo hexavalente que por su alta toxicidad, debe ser removido previamente hasta concentraciones menores a $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ (SEMARNAP, 1997), antes de disponerlas a los cuerpos receptores. En la mayor parte de las industrias, las aguas de desecho son dispuestas al drenaje municipal sin tratamiento. En algunos casos, se les aplica sólo tratamiento de neutralización, y en muy pocos casos se tratan mediante tratamientos convencionales. En muy pocas industrias, los métodos tradicionales que se utilizan, se basan en la adición de productos químicos y agentes floculantes como por ejemplo, el bisulfito de sodio y el sulfato ferroso, hidróxido de sodio entre otros. En estos tipos de tratamientos, los agentes químicos deben ser adicionados en una dosis de hasta 2,5 veces, con respecto al requerimiento estequiométrico (Eckenfelder y col., 2000). Lo anterior ocasiona que se consuman grandes cantidades de reactivos y se generen grandes cantidades de lodos, considerados como residuos peligrosos, lo que incrementa los gastos (Rodríguez y col., 2003).

Otros métodos existentes muy poco utilizados son; intercambio iónico, recuperación por evaporación, adsorción con carbón activado, osmosis inversa y precipitación química. En todos estos casos, los costos de operación, la cantidad de químicos y el manejo de los lodos generados son factores que limitan el uso de estos tratamientos. Por otro

lado, el tratamiento electroquímico para remover $Cr(VI)$, se presenta como un método alternativo para remover $Cr(VI)$, sobre todo cuando las concentraciones de cromo son altas, por ejemplo, $1300 - 2500 \text{ mgL}^{-1}$. La reducción del metal en este tratamiento consta de la reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$, mediante la liberación del ion ferroso ($Fe(II)$), debido al desgaste del ánodo por el paso de una corriente eléctrica, a través de electrodos de acero al carbón (Martínez y col., 2000 y Rodríguez y col., 2003). Sin embargo esta técnica es apropiada cuando se trata de altas concentraciones de $Cr(VI)$, pero cuando se trata de concentraciones bajas (por ejemplo, $\leq 30 \text{ mgL}^{-1}$) el proceso puede ser ineficiente y costoso. También, las tecnologías que involucran microorganismos (es decir, la biorremediación) se presentan como una alternativa en los procesos para remediar los ambientes contaminados con metales pesados. El uso de la biorremediación para la remoción de $Cr(VI)$ ha demostrado ser una alternativa a considerar cuando de reducir $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ se trata.

1.2. Remoción de cromo hexavalente

El amplio uso de metales pesados y de sus compuestos por las industrias modernas ha resultado en la descarga de grandes cantidades de estos metales en el medio ambiente. Estos contaminantes inorgánicos son de considerable atención, muchos organismos internacionales dedicados a la protección del medio ambiente (por ejemplo, la EPA) debido a que no son biodegradables, presentan alta toxicidad, pueden tener efectos cancerígenos y mutagénicos en los seres vivos. Siendo el $Cr(VI)$ uno de los metales pesados más importantes a considerar, debido a su amplio uso en los procesos industriales, por ejemplo, bronceado, galvanoplastia, tarjetas de circuitos impresos, acabado de metales, tratamiento de metales, fabricación de pinturas, fabricación de acero, etc. (Francoise y col., 1991, Hass y col., 1984, Juang y col., 200, Selvi y col., 2001)

La mayoría del cromo presente en aguas de desecho está en forma de $Cr(III)$ y $Cr(VI)$. El $Cr(VI)$ es la forma más tóxica de los dos, éste puede tener la forma de dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) o como cromato (CrO_4^{-1}). Tienen una solubilidad característica en un amplio intervalo de valores de pH (Francoise y col., 1991). Debido a su estructura similar del $Cr_2O_7^{-2}$ con el anion sulfato (SO_4^{2-}) (Cotton & Wilkinson, 1980), éste puede superar la permeabilidad en la barrera de la pared celular, entrando por la vía de transporte del SO_4^{2-} . Y a menos que rápidamente el $Cr_2O_7^{-2}$ sea reducido a $Cr(III)$, el $Cr(VI)$ puede dañar el ADN vía la producción de radicales libres tales como $RS-$ y OH^- que atacan al ADN.

Como se mencionó previamente, los principales métodos utilizados por las industrias para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados (precipitación,

intercambio iónico (Juang y col., 1998), osmosis inversa (Hanra y Prabhakar, 1996), adsorción (Siddiqui y col., 1999) entre otros), se puede lograr una remoción del 90 – 96 % del metal. Sin embargo estos métodos generan grandes cantidades de lodos y un costo adicional para el manejo, disposición y tratamiento de los mismo. El tratamiento electroquímico ha cobrado importancia debido que ofrece ventajas sobre las técnicas de remediación ya que se considera un proceso terminal (Hatfield y col., 1996, Rajeshwar y col., 1994, Miriam G. y col., 2004). Así también, el interés en los procesos de biorremediación se ha incrementado en las últimas décadas.

Algunos microorganismos que actúan en medio ambiente como agentes geoquímicos promoviendo la precipitación, la transformación o la disolución de metales. El uso de estos microorganismos puede ofrecer nuevas herramientas para transformar contaminantes tóxicos. Las bacterias sulfato reductoras (BSR) constituyen un grupo de procariontes anaerobios, comúnmente encontrados en ambientes contaminados con metales pesados, metaloides, u otros contaminantes que son letales para otros microorganismos (inhibidores o tóxicos) y plantas. Las BSR son capaces de acoplarse a la oxidación de compuestos orgánicos o hidrógeno con la reducción de sulfato. Las BSR son capaces de descontaminar ambientes contaminados con metales pesados por la reducción química indirecta vía la producción de sulfuro de hidrógeno, el cual es el producto final de la reducción no asimilatoria del sulfato. Además, de esta reacción química, la reducción enzimática también desempeña un rol importante en la reducción de metales pesados.

La mayoría de los estudios realizados sobre remoción de metales pesados utilizando BSR, se han enfocado a la biorremediación de ambientes contaminados con *Fe*, *Mn*, *V*, *Cr*, *Pd*, *Tc*, *U*, *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, *Mn*, *Co* y *Pb*, principalmente debido a su fuerte efecto tóxico en los seres vivos (S.Kalyuzhnyi y col., 2003, Kaksonen & Franzmann, 2003, Quan y col., 2003, Tabak y col., 2003, Kaksonen y col., 2004, Kaksonen & Puhakka, 2007). En una amplia variedad de estudios se han reportado para mostrar las capacidades que presentan las BSR para reducir metales tóxicos, ya sea de manera directa (enzimáticamente) o indirecta (mediante sulfuro de hidrógeno) mediante la transformación a especies menos solubles (precipitación de metales). A continuación se citan algunos de los trabajos más relevantes enfocados a la biorremediación de ambientes contaminados con metales pesados utilizando BSR y enfocados principalmente a la biorremediación de ambientes contaminados con *Cr(VI)*.

1.3. Biorremoción de cromo hexavalente

Una evidencia importante que se observó en algunas BSR fue la reducción enzimática de *Cr(VI)* a *Cr(III)* (mecanismo de reducción conocido como forma directa). De

los trabajos pioneros, destaca los trabajos realizados por Lovley y Phillips (1984) ya que demostraron la reducción enzimática de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ en células cosechadas de *D. vulgaris*, utilizando como donador de electrones a H_2 . En dicho proceso, el citocromo c_3 funcionó como una reductasa de $Cr(VI)$. Evidencias similares fueron reportadas para *Pseudomonas ambigua* G-1, ya que se observó que la reducción de un *mol* de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ mientras se consumía 3 *moles* de $NADH$ como un donador de electrones (Suzuki y col., 1992). También se observó la localización de la deshidrogenasa en el espacio periplásmico de *D. gigas* (Bell y col., 1974).

La reducción directa de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ en cultivos anaerobios utilizando *D. vulgaris* Hildenborough fue observada utilizando células cosechadas y lavadas en medio Postgate C sin sulfato. En un periodo de 5 h se observó una disminución en la concentración residual de $Cr(VI)$ y un consumo de lactato no relacionado con la reducción de sulfato. Los cultivos fueron expuestos a diferentes concentraciones de $Cr(VI)$, siendo la concentración más alta del metal de $2,5 \text{ mgL}^{-1}$. (A. Klonowska y col., 2008). Estas evidencias soportan la participación de la deshidrogenasa y el citocromo c_3 en el proceso de reducción del cromo, es decir, mediante un proceso enzimático. Otro estudio utilizando BSR de los géneros *Desulfovibrio* y *Desulfomicrobium*, se observó la capacidad para reducir $Cr(VI)$ de forma directa. *Desulfomicrobium norvegicum* reduce $Cr(VI)$ (25 mgL^{-1}), sin embargo, la reducción de $Cr(VI)$ en ausencia de sulfato no fue asociada al crecimiento y que la deshidrogenasa de *Fe* puede reducir $Cr(VI)$, y que la presencia del metal induce cambios morfológicos en las células (Michel y col., 2001).

Además, se ha observado que otros microorganismos diferentes a las BSR, también tienen la capacidad de reducir $Cr(VI)$, por ejemplo, *E. coli* 33456, puede reducir 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$ en 10 h (Hai & Yi-Tin, 1993). También *Enterobacter cloacae*, la cual mostró una resistencia a $Cr(VI)$ bajo condiciones anaerobias y aerobias. En condiciones anaerobias *Enterobacter cloacae* reduce $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ (K. Komori y col., 1989, Pi-Chao y col., 1989). Hei y col., (1996) observaron la reducción de $Cr(VI)$ durante la degradación de Naftaleno utilizando *Bacillus sp.* K1 y *Sphingomonas paucimobilis* EPA 505. Los estudios en lote para el consorcio de estos microorganismos, se encontró que el $Cr(VI)$ ($10 - 30 \text{ mgL}^{-1}$) fue reducido mientras el naftaleno fue degradado.

Pulane y col., (2008) reportaron la remoción de $Cr(VI)$ (200 mgL^{-1}) utilizando un consorcio de microorganismos aislados de lodos de una planta de tratamientos en África del sur. La caracterización e identificación de los cultivos se realizó mediante el análisis del gen $16s \text{ rRNA}$, encontrando que en condiciones aerobias el principal género fue *Bacillus*, (gram-positivo) con pequeña composición de bacterias gram-negativas, por ejemplo, *Microbacterium sp.* Mientras que en condiciones anaerobias fueron *Ente-*

rococucs, *Arthrobacter*, *Paenibacillus* y *Oceanobacillus*. En los cultivos el $Cr(VI)$ fue reducido a $Cr(III)$.

Con *Shewanella oneidensis* MR-1, también se ha observado la capacidad para reducir $Cr(VI)$ ($5 - 10 \text{ mgL}^{-1}$) en presencia de nitrato y nitrito, observando que la reducción de $Cr(VI)$ no necesariamente es debido a mecanismos asociados al crecimiento, ya que la presencia de nitrito inhibe tales mecanismos, de este modo, la reducción de $Cr(VI)$ debe estar asociada a otros mecanismos (Sridhar y col., 2002). En condiciones aerobias *Pseudomonas fluorescens* LB300, reduce $Cr(VI)$ a pH neutral. La reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ fue observada para concentraciones de $Cr(VI)$ de 314, 200 y 112 mgL^{-1} , el microorganismo reduce 61 %, 69 % y 99,7 % de $Cr(VI)$, respectivamente en 150 h (Paul y col., 1994).

La reducción de $Cr(VI)$ de manera indirecta, es decir, mediante la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y $Cr(VI)$ fue reportada por Smillie y Loutit (1981) reportaron que las BSR presentes en sedimentos marinos fueron capaces de producir sulfuro de hidrógeno para reducir $Cr(VI)$ a $Cr(III)$. El uso del gas de sulfuro de hidrógeno biogénico se ha utilizado para la precipitación de metales, por ejemplo, *The BioSulphide*® *Process* de la compañía *BioteQ Water*, ha desarrollado sistemas para la recuperación de metales valiosos, mediante la precipitación utilizando sulfuro de hidrógeno producido por BSR (Oscar-Lopez y col., 2009). Un aspecto importante a considerar con el uso del sulfuro de hidrógeno para la remoción de metales en fase líquida, es la solubilidad de éste en ésta fase, debido a que la solubilidad es una función de la temperatura y la presión (Clarcken & Glew, 1970). Otro aspecto es que el sulfuro de hidrógeno generado por las BSR también puede causar problemas en muchos procesos industriales; por ejemplo, causa problemas de corrosión en los ductos que transportan derivados del petróleo. También, se ha reportado que el sulfuro de hidrógeno inhibe el proceso de la metanogénesis en un amplio intervalo de pH (Koster y col., 1986)

Pero no solamente los mecanismos directos e indirectos son los involucrados en los procesos de biorremediación de ambientes contaminados con metales cuando se utilizan BSR u otros microorganismos. La producción de sustancia poliméricas por las BSR, comúnmente conocida como EPS (sustancias poliméricas extracelulares, principalmente proteínas, polisacáridos, ácidos orgánicos y lípidos) (Chistophe y col., 2005, Chul & Novak, 2007, Chrysi y col., 2002), favorecen la remoción de metales pesados. Por ejemplo, la acumulación de $Cr(VI)$ en EPS producido en cultivos de *Enterobacter cloacae* ha sido reportado para concentraciones de $Cr(VI)$ de $25 - 100 \text{ mgL}^{-1}$ con una remoción de 60 - 70 %. Smith y col., (2000) utilizaron la biopelícula de cultivos para un consorcio de BSR para remover y precipitar $Cr(VI)$ (25 mgL^{-1}). En un periodo de 48 h el 88 % de la concentración inicial de $Cr(VI)$ fue removida de la solución. Mediante un balance de masa se encontró que 80 % del $Cr(VI)$ fue precipitado en su

forma insoluble ($Cr(III)$) y solamente menos del 10% fue retenido por la biopelícula y sólo un 12% del $Cr(VI)$ no fue reducido a su forma insoluble. La producción de EPS está relacionada directamente con la composición del medio y la cinética de crecimiento principalmente (Nachum & Eugene, 1982).

También se han utilizado soportes diferentes al EPS para remover $Cr(VI)$, por ejemplo, Yujian y col., (2009) reportaron el uso de soluciones de Mg/Al en medio básico para adsorber $Cr(VI)$ con un tiempo de equilibrio de 150 min. Donde se observó que 105,3-112,0 mg/g a 20–40 °C y un 100% de remoción a un pH de 2–3 unidades.

Un aspecto importante a considerar cuando se utilizan BSR en aplicaciones para biorremediación, son los factores que pueden limitar el proceso sulfato reductor. Uno de estos factores es la producción de sulfuro de hidrógeno en los cultivos. El sulfuro de hidrógeno se produce al reducirse el sulfato. S. Okabe & Characklis (1992) reportaron los efectos de concentraciones de sulfato y sulfuro sobre la estequiometría de la reducción de sulfato en *D. desulfuricans* creciendo en lactato y sulfato. Observaron cambios en el tamaño celular en los cultivos, los cambios fueron atribuidos a la evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno y a la relación de $C : N$ también. Para dicho estudio se encontró una concentración inhibitoria por sulfuro de hidrógeno a 500 mgL⁻¹ y la disminución en el tamaño celular fue directa al incremento de concentración de sulfuro de hidrógeno, se sospechó que la inhibición celular en los cultivos por sulfuro de hidrógeno puede ser debido a que las especies de éste (H_2S , HS^{-1} , y S^{-2}) que se combinan con el hierro del citocromo y otros compuestos esenciales que contienen hierro en la célula, causa que el transporte de electrones cese su actividad.

Recientemente se han aislado y caracterizado nuevas cepas del género *Desulfovibrio*. Por ejemplo, *Desulfovibrio alaskensis* sp. Novo, fue aislada e identificada por Maria Feio y col., (2004). *D. alaskensis* sp, fue aislada de un ducto que transportaba petróleo en Alaska. Es una bacteria gran-negativa, mostró una similitud con el género *Desulfovibrio*, y un 98,9% de similitud con *D. vietnamensis*, una cepa recuperada de un hábitat similar de donde se aisló a *D. alaskensis* sp.

Neria-González y col., (2006) también aislaron y caracterizaron una nueva cepa del mismo género en un ducto que transporta petróleo en el sureste mexicano, con una similitud con *D. alaskensis* sp, fue razón por la cual esta nueva cepa fue nombrada *Desulfovibrio alaskensis* 6SR. La bacteria ha mostrado tener un potencial para ser aplicada en procesos de biorremediación de ambientes contaminados con metales pesados. De particular interés, ha sido la remoción de $Cr(VI)$, ya que se ha observado que esta cepa puede crecer tolerando concentraciones de $Cr(VI)$ hasta 15–20 mgL⁻¹ en medio Postgate C con una producción de 500–650 mgL⁻¹ de sulfuro de hidrógeno en cultivos por lote. La alta producción de sulfuro de hidrógeno se consideró que puede ser aprovechada para reducir $Cr(VI)$ de manera indirecta, así mismo, para

la recuperación de metales valiosos.

Finalmente, el desempeño de las BSR sobre la remoción de $Cr(VI)$, está relacionada de forma directa con las condiciones de operación en los sistemas (es decir, tipo de cultivos: lote, semi-lote etc.) y la naturaleza de la composición del medio (principalmente la fuente carbono y energía) y la concentración de metales. Por ejemplo, para *D. desulfuricans*, se encontró que los efectos de temperatura y la concentración de fosforo fueron significativos sobre el proceso sulfato reductor. Se destaca que la relación estequiométrica de dos moles de lactato son consumidos por cada mol de sulfato reducido no es dependiente de la temperatura en los cultivos. Sin embargo, la producción de EPS está relacionada con la concentración de fosforo en el medio ya que el EPS se incrementa con la disminución de la concentración de fosforo (Okabe & Characklis, 1991)

1.4. Justificación

Debido a los efectos mutagénicos y cancerígenos provocados por el $Cr(VI)$ en los seres vivos y su continuo aumento en la descarga al medio ambiente, resultado de su amplia participación en diferentes procesos industriales; ha motivado el uso de tecnologías más limpias y eficientes para contrarrestar la contaminación provocada por $Cr(VI)$. Los diferentes métodos utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con $Cr(VI)$ presentan desventajas, tales como demanda de grandes cantidades de materia prima, generación de lodos, altos costos de operación, entre otros.

Una de las alternativas para la remoción de $Cr(VI)$ es la combinación de diferentes metodologías existentes, que en conjunto permitan un mejor desempeño del proceso de remoción de $Cr(VI)$. Sin embargo, para estudiar comportamiento de nuevas combinaciones, se requiere de profundizar en el análisis del comportamiento dinámico del proceso de remoción. Por lo que, el desarrollo de un modelo matemático que represente el sistema de remoción de $Cr(VI)$ es un requisito primordial para estudiar cada nueva propuesta. De este modo, un modelo matemático permitirá realizar estudios de la dinámica y control del proceso de remoción de $Cr(VI)$. Así, entonces, el modelo matemático es de gran utilidad en el análisis dinámico e implementación de estructuras de control sobre el proceso.

1.5. Hipótesis

El control de la remoción de sulfato y $Cr(VI)$ en fase líquido en un sistema de reactores acoplados se puede lograr mediante la síntesis e implementación de controladores sobre el modelo matemático del sistema de reactores diseñado para remover

sulfato y $Cr(VI)$.

1.6. Objetivos de investigación

1.6.1. General

Obtener un modelo matemático fenomenológico de un Sistema Híbrido de Reactores (SHR) aplicado a la reducción de sulfato y $Cr(VI)$ y diseñar e implementar sistemas de control sobre el modelo del SHR para controlar el proceso de reducción de $Cr(VI)$, vía producción de sulfuro hidrógeno producido por *D. alaskensis* 6SR.

1.6.2. Particulares

1. Estudiar el efecto del $Cr(VI)$ sobre el crecimiento de la bacteria *D. alaskensis* 6SR y su capacidad para remover sulfato y $Cr(VI)$ en cultivos puros.
 - a) Evaluar la capacidad para remover y reducir $Cr(VI)$ por la bacteria.
 - b) Identificar los procesos participantes en la remoción y reducción de $Cr(VI)$ en los cultivos.
 - c) Obtener un modelo matemático para la cinética de crecimiento de la bacteria.
 - d) Modelar y controlar el proceso sulfato reductor.
2. Modelado y control del proceso sulfato reductor (PSR) para *D. alaskensis* 6SR.
 - a) Obtener un modelo matemático para la cinética de crecimiento de la bacteria.
 - b) Caracterizar la dinámica del PSR.
 - c) Diseñar e implementar sistemas de control sobre el modelo del PSR.
3. Modelado del proceso de reducción de $Cr(VI)$ y oxidación de H_2S .
 - a) Obtener las expresiones cinéticas para la reacción de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S biogénico
 - b) Modelar el proceso de reducción de $Cr(VI)$ y oxidación de H_2S
4. Diseñar y controlar la dinámica del SHR aplicado a remoción de sulfato y $Cr(VI)$.
 - a) Diseño del SHR a través del acoplamiento de los diferentes reactores.

- b)* Caracterizar dinámicamente el SHR en regiones óptimas de operación y evaluar las propiedades de estabilidad, controlabilidad y observabilidad.
- c)* Diseñar e implementar sistemas de control sobre el modelo del SHR.

Capítulo 2

Remoción de $Cr(VI)$ por *D. alaskensis* 6SR

2.1. Introducción

Muchos microorganismos y principalmente las bacterias sulfato reductoras (BSR) han demostrado tener la capacidad para reducir cromo hexavalente $Cr(VI)$ (Cheung & Gu, 2007). De acuerdo con la literatura, a las bacterias del género *Desulfovibrio*, se les ha dado una mayor atención en lo referente a la reducción de iones metálicos (es decir, metales pesados) de manera directa o indirecta. La especie más estudiada es *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough, la cual es capaz de reducir metales pesados, metaloides y radionucleótidos (Heidelberg y col., 2004). La reducción se puede realizar por la participación de la deshidrogenasa y el citocromo c_3 (reacción directa) o por sulfuro de hidrógeno producido al reducir el sulfato como resultado de la oxidación de la fuente de carbón (reacción indirecta). El uso de agentes reductores como citrato, cisteína o sulfuro de sodio han sido utilizados para ayudar a reducir la fase de retardo en los cultivos, debido a que le confiere protección frente a los metales pesados, además disminuye el potencial de óxido-rección en el medio y facilita el crecimiento de las BSR.

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes que se obtuvieron en la etapa experimental al estudiar el comportamiento cinético de crecimiento de *D. alaskensis* 6SR, en presencia de cromo hexavalente a diferentes concentraciones en cultivos en lote. El objetivo principal de este estudio fue evaluar la tolerancia y capacidad de remoción de $Cr(VI)$ por *D. alaskensis* 6SR.

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Etapa preliminar

Para el desarrollo de este trabajo fue necesario la implementación de una etapa preliminar de experimentación, la cual permitió como entrenamiento en el manejo de la BSR; el entrenamiento consistió en la preparación del medio de cultivo, reactivación de la cepa, entre otras actividades.

2.2.2. Microorganismo

La bacteria *D. alaskensis* 6SR, fue aislada de una biopeícula desarrollada dentro de un oleoducto del sureste mexicano. Es una bacteria gran-negativa, no forma esporas, utiliza lactato como fuente de carbono y energía, puede crecer en presencia de un 3% de cloruro de sodio, a pH de 7 y con una temperatura óptima de $37\text{ }^{\circ}C$. Además, la bacteria se caracteriza por producir una sustancia polimérica con propiedades quelantes, lo cual es importante en la remoción de metales (Neria-González y col., 2006).

El medio de cultivo Postgate C se usó como medio de crecimiento (Postgate, 1984), con lactato como fuente de carbono y energía y sulfato de sodio como aceptor de electrones. La composición del medio en (gL^{-1}): $0,5\text{ }K_2PO_4$; $1,0\text{ }NH_4Cl$; $0,06\text{ }MgSO_4 \bullet 7H_2O$; $30\text{ }NaCl$; $0,06\text{ }CaCl_2 \bullet 2H_2O$; $1,0$ de extracto de levadura; $0,3$ de citrato de sodio; 6 mL ($60\text{ }\%$ w/w) de lactato de sodio; el pH fue ajustado a $7,0$ con $NaOH$ ($0,5\text{ }N$) todos los reactivos fueron grado analítico. Después de transferir 45 mL de medio Postgate C en condiciones anaerobias en botellas serológicas de 125 mL de capacidad, fueron esterilizadas en autoclave ($121\text{ }^{\circ}C$, 15 lb/pul^2 , 15 min). Las botellas sológicas (reactores en lote) fueron inoculadas usando $10\text{ }\%$ (v/v) de volumen como inóculo (en fase exponencial) y $15\text{ mg }L^{-1}$ de cromo hexavalente, las botellas fueron monitoreadas cada 24 h por 240 h por triplicado, la temperatura se mantuvo constante ($37\text{ }^{\circ}C$).

2.2.3. Preparación del medio de cultivo Postgate C

Durante la elaboración del medio de cultivo, se eliminó volumen de agua por ebullición, para esto se adicionó $10\text{ }\%$ de agua en exceso previa disolución de los componentes del medio correspondientes a la formulación y ajuste de pH (7) con solución de hidróxido de sodio ($0,5\text{ }N$). El $10\text{ }\%$ (v/v) de volumen de agua en exceso se eliminó permitiendo que el medio hirviera el tiempo necesario para recuperar el volumen original. Posteriormente se enfrió el medio asperjando gas de nitrógeno filtrado ($0,2\text{ }\mu m$) hasta temperatura ambiente. En seguida se dispensó 45 mL medio en botellas serológicas de 125 mL (previamente lavadas y enjuagadas con agua desionizada y secadas en estufa a $100\text{ }^{\circ}C$), durante el llenado de las botellas serológicas se continuó el burbujeo de

nitrógeno dentro de éstas; una vez que se completó el volumen de medio en la botella y se procedió sellar las botellas. Posteriormente las botellas, se esterilizan a una temperatura de $121\text{ }^{\circ}C$ y una presión de 15 lbpul^{-2} .

2.2.4. Preparación del inóculo (semilla)

Se preparó en botellas serológicas con 50 mL de medio de cultivo Postgate C, para reactivar a *D. alaskensis* 6SR. Se transfieren 5 mL del cultivo de *D. alaskensis* 6SR (en fase exponencial) en condiciones asépticas a cada botella (previa caracterización del cultivo de resguardo), se incuban a $37\text{ }^{\circ}C$ hasta alcanzar una densidad óptica de $0,4 - 0,5$ (580 nm). Esta actividad se realizó por triplicado y se monitoreó el consumo de sulfato, producción de sulfuro y biomasa. El tamaño del inóculo fue del $10\% v/v$.

2.2.5. Concentración celular

La concentración de biomasa se estimó a partir de las lecturas de densidad óptica a 580 nm y se convirtió a peso seco a través de una curva patrón de biomasa en peso seco.

2.2.6. Cosecha de células

Las células de cada semilla se recuperaron por centrifugación ($2000 - 10000\text{ g}$, 10 min , $5^{\circ} C$) en presencia de atmósfera de argón. El paquete celular se lavó dos veces (se resuspende en 10 mL de medio Postgate C sin sulfato). Después de los lavados, en las células de *D. alaskensis* 6RS, se verificó la usencia de sulfuro de hidrógeno y finalmente se recuperó el paquete celular, para resuspenderlo en 2 mL de medio fresco (sin sulfato) y se transfieren a un vial (previamente esterilizado) y se ajustó hasta un volumen final de 12 mL (semilla libre de sulfuro y sulfato).

2.2.7. Métodos analíticos

Sulfato

La concentración de sulfato fue cuantificada como sulfato de bario, mediante el método turbidimétrico (Kolmert & col., 2000). La muestra de 1 mL fue centrifugada para remover sólidos suspendidos y posteriormente se diluyó ($1 : 100$) con solución acondicionadora (50 mL de glicerol, 30 mL HCl concentrado, 300 mL de agua desionizada, 100 mL de etanol y 75 mg NaCl) y $0,5\text{ g}$ de $BaCl$. La mezcla se agitó vigorosamente en vortex por 3 min . La absorbancia de la muestra se midió a una longitud de onda de 420 nm .

Sulfuro

El sulfuro de hidrógeno se midió por el método de Cord-Ruwisch (1985), indirectamente por la formación de sulfuro de cobre como precipitado. La absorbancia de la muestra se midió a 480 nm.

Lactato y acetato

La concentración de acetato y lactato fueron determinadas usando HPLC, con un detector de UV ($\lambda = 210$ nm), con un flujo de 0,700 mL/min, y la fase móvil fue ácido sulfúrico/agua (0,33/0,067). Antes de inyectar las muestras, soluciones patrón de lactato y acetato fueron utilizadas para calibrar el equipo. Las muestras se filtraron en membranas de celulosa de 0,22 μ m.

Análisis de cromo hexavalente

La concentración de cromo hexavalente se midió espectrofotométricamente (Espectrofotómetro, Varian Cary[®] 50 UV-Vis) y usando el método de 1,5-difenilcarbazida en medio ácido (NMX-AA-044-SCFI-2001, Paul, 1955). El método se basa en una reacción de óxido reducción donde el cromo hexavalente reacciona con la 1,5 difenilcarbazida en medio ácido para dar $Cr(III)$, la reacción da 1,5-difenilcarbazona que presenta un color violeta que absorbe a 540 nm. La intensidad de color fue directamente proporcional a la concentración de cromo.

Cromo total

Para medir cromo total se utilizó un espectrofotómetro de Adsorción Atómica (Varian) de emisión de flama, con las siguientes condiciones de trabajo: longitud de onda de 357,9 nm, un ancho de ventana de 0,2 nm para un rango óptimo de trabajo de 0,06 – 15 mgL^{-1} . Se utilizó una lámpara multi-elementos (Co – Cr – Cu – Fe – Mn – Ni) de catodo hueco (7 mA, acetileno-aire comprimido con flama tipo reductora), las muestras analizadas se diluyeron a 10X. (Yanagisawa & col., 1970, Wilson y col., 1968).

Unidades experimentales

Las unidades experimentales (UEs) para cada tratamiento antes de ser inoculadas se suplementaron con cromo hexavalente, a partir de una solución madre de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$ - 4750 \pm 1 mgL^{-1} , %CV 0,37). La concentración de cromo hexavalente en cada UE, se midió espectrofotométricamente (540 nm) por el método de 1,5-difenilcarbazida en medio ácido (NMX-AA-044-SCFI-2001, Paul F.,1955).

Tratamiento	Biomasa	Cr(VI)	SR
1	-	+	-
2	-	+	+
3	+	+	-
4	+	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+

Cuadro 2.1: Diseño Experimental

Cromo total en la biopelícula

El contenido de cromo en la biopelícula y en la fase líquida fue analizada por espectrofotometría de adsorción atómica. La biopelícula fue removida por centrifugación (1000 *rpm*, 10 *min*). Las fracciones recuperadas se diluyen (10^{-2}) con solución al 2 % de HNO_3

2.3. Desarrollo experimental

En estudios preliminares realizados en el grupo de trabajo con cultivos en lote con *D. alaskensis* 6SR, se observó la capacidad para crecer en presencia de $Cr(VI)$ (15 mgL^{-1}) en medio Postgate C, sin embargo, hasta el momento no se había evaluado cuales eran los principales procesos participantes en la remoción del metal y aunque para el género *Desulfovibrio* se ha reportado su capacidad para reducir metales indirectamente por sulfuro de hidrógeno, hasta el momento esta reacción no se había evaluado de manera completa para *D. alaskensis* 6SR y tampoco la remoción del metal en la biopelícula. Para investigar lo anterior se propuso realizar experimentos en presencia de $Cr(VI)$ para evidenciar los principales procesos de remoción del metal en los cultivos. Los resultados más relevantes se muestran a continuación.

2.4. Cultivos de *Desulfovibrio alaskensis* 6SR en presencia de $Cr(VI)$

En la Cuadro 2.1, se muestra el diseño de los experimentos.

El diseño en (2.1) fue propuesto en base a resultados previos para cultivos con *D. alaskensis* 6SR en presencia de $Cr(VI)$ y solución reductora (SR). Para cada tratamiento se utilizaron 13 unidades experimentales con 9 *mL* de medio, *pH* de 7. Los tratamientos 3 – 6 se inocularon con 1 *mL* de cultivo de *D. alaskensis* 6SR (DO de 0,3 a 580 *nm*). Para los tratamientos (1 – 4) fueron enriquecidos con $Cr(VI)$, se suplementaron con solución patrón de dicromato de potasio para una concentración

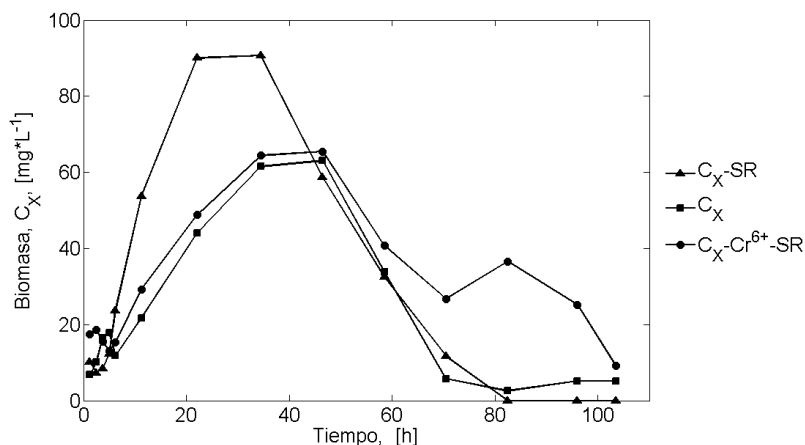


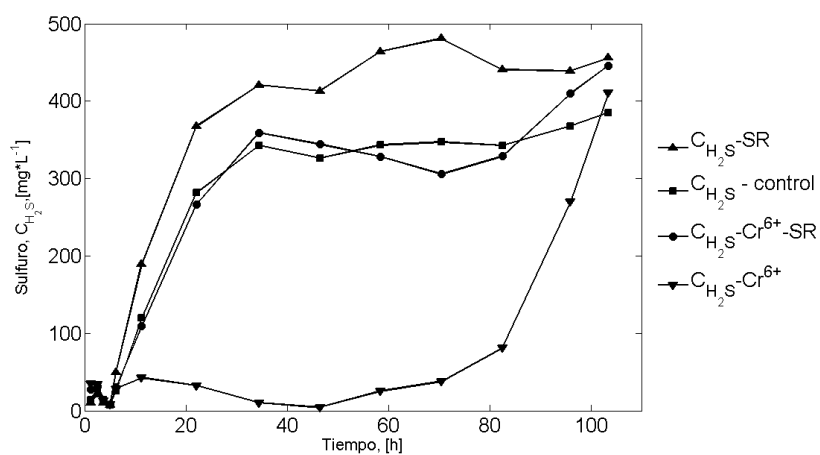
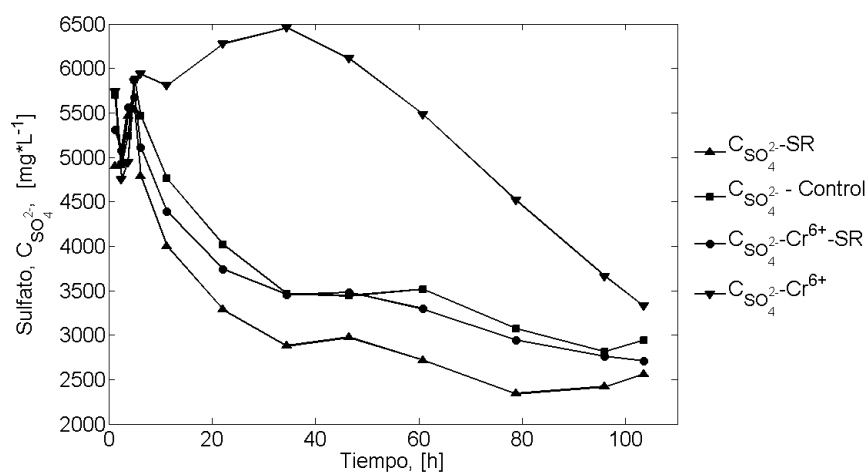
Figura 2.1: Evolución de C_X en los tratamientos 4 – 6.

de 15 mgL^{-1} . El uso de solución reductora (solución compuesta por tioglicolato y ácido ascórbico), se justificó debido a que la presencia de grupos -SH- (aportados por cisteína, tioglicolato, glutatión, etc.) disminuye el potencial redox y la actividad del grupo sulfhidrilo bloquea la posible toxicidad de metales pesados lo cual favorece el desarrollo de microorganismos anaerobios.

2.5. Resultados y discusión

2.5.1. Dinámica de biomasa, sulfato y sulfuro de hidrógeno

La evolución de biomasa en los tratamientos 4-6 se muestra en la Figura 2.1, se observa que cuando los cultivos alcanza más de 40 h de edad se comienza a ver un disminución aparente en la concentración celular, esto se puede explicar debido a la formación de la biopelícula, la cual consiste de células microbianas y sustancias extracelulares poliméricas o exopolímeros (Arundhati y col., 2008); estas sustancias facilitan la adherencia de las células. Este comportamiento está más marcado en los tratamientos 4, 5 y 6 (biomasa- $Cr(VI)$ -SR, biomasa (control), biomasa-SR, respectivamente). La formación de la biopelícula a dicho tiempo se puede atribuir la presencia de sulfuro de hidrógeno, ya que a esta edad del cultivo se alcanza la máxima concentración de producción de sulfuro y el máximo consumo de sulfato (Figuras 2.2-2.3). En la Figura 2.2 se muestra la respuesta de producción de sulfuro de hidrógeno para los cultivos de *D. alaskensis* 6SR, para cada uno de los tratamientos en presencia de biomasa (3 – 6). Se observa que en todos los tratamientos se presentó producción de sulfuro de hidrógeno, sin embargo, en el cultivo que estuvo expuesto al metal únicamente presentó una fase

Figura 2.2: Evolución de C_{H_2S} en los tratamientos 4 – 6.Figura 2.3: Evolución de $C_{SO_4^{2-}}$ en los tratamientos 4 – 6.

de retardo (50 h), en comparación con el resto de los tratamientos. También, se observó que los cultivos después de 50 h comenzaron a tener un comportamiento pseudo estacionario, donde las principales variables en los cultivos no presentaron cambios significativos. Esto último es importante debido a que el resto de los experimentos realizados en este trabajo también presentaron un comportamiento semejante como se verá más adelante. Un comportamiento semejante en el consumo de sulfato también se observó, es decir, no se presentó cambio en el consumo de sulfato después de 50 h, excepto el cultivo con retardo. Los resultados muestran un consumo acelerado en las primeras 40 h de cultivo hasta antes de alcanzar el estado pseudo estacionario (Figura 2.3). En estudios previos en cultivos de *D. alaskensis* 6SR, se analizó el comportamiento dinámico de sulfato debido a que se ha observado que cuando hay un consumo de lactato sin consumo de sulfato, lo cual indica, que dicho consumo de lactato puede estar relacionado con la reducción de $Cr(VI)$ de forma enzimática, proceso conocido como reducción directa. Este hecho fue reportado en cultivos de *D. vulgaris* Hildenborough, en presencia de $Cr(VI)$ ($2,5 \text{ mgL}^{-1}$). En los cultivos se observó consumo de pequeñas cantidades de lactato sin el consumo de sulfato y sin producción de acetato. El efecto de la reducción del metal por el sulfuro de hidrógeno se rechazó debido a que se utilizaron células previamente lavadas para remover el sulfuro.

2.5.2. Reducción de $Cr(VI)$

Para investigar si *D. alaskensis* 6SR puede reducir $Cr(VI)$ de forma directa se cosecharon las células y se cultivaron en medio Postgate C sin sulfato en presencia de $Cr(VI)$. La metodología que se utilizó como base en los experimentos fue la reportada para *D. vulgaris* Hildenborough (Klonowskam y col., 2008).

La remoción de cromo hexavalente fue observada utilizando células cosechadas y lavadas con medio fresco en condiciones anaerobias. Las células cosechadas provenían de un cultivo por lote de *D. alaskensis* 6RS en medio Postgate C. La remoción del metal se llevó a cabo utilizando las células cosechadas en medio Postgate C fresco sin sulfato y suplementado con $Cr(VI)$ ($3,5 \text{ mgL}^{-1}$). En la Figura 2.4, se puede observar abatimiento de la concentración de $Cr(VI)$. Se destaca que durante el experimento se observó crecimiento celular (Figura 2.5). Para evidenciar el efecto de la remoción del metal por la adsorción en las células, otro experimento se realizó con células lavadas y cosechadas bajo las mismas condiciones. Además, las células cosechadas fueron expuestas a oxígeno (filtrado, por $0,2 \mu\text{m}$) por 20 minutos. Así, como también el medio de cultivo fue aireado por 1 h (5 mLmin^{-1}) antes de ser suplementado con $Cr(VI)$ (a 15 mgL^{-1}) y su posterior inoculación con las células lavadas. En el control no se observó crecimiento celular (Figura 2.6). La adsorción del metal fue menor para un

periodo de tiempo de 50 h y con una concentración más alta (Figura 2.7). Lo anterior podría sugerir que el proceso de remoción del metal está asociado primeramente a la adsorción debido a un incremento en la concentración celular en el cultivo, pero probablemente también a la reducción del metal de forma directa por las células, ya que se observó crecimiento y no así en el cultivo control, sin embargo, el crecimiento fue mínimo. La reducción del metal por la acción del sulfuro de hidrógeno se despreció debido a que las células fueron lavadas para verificar la ausencia de éste. Por lo tanto, el abatimiento de la concentración de $Cr(VI)$ en los ensayos puede estar asociado a la reducción enzimática por las células de *D. alaskensis* 6SR, lo anterior debido a que no había sulfato (aceptor de electrones), y por tanto, puede ser que el aceptador de electrones fuera el $Cr(VI)$, es decir, se sospecha que también *D. alaskensis* 6SR, tenga la capacidad para reducir $Cr(VI)$ vía deshidrogenasa y citocromo c_3 , como ha sido reportada esta capacidad para el género *Desulfovibrio*, específicamente para *D. vulgaris* Hildenborough, para el cual se ha reportado la reducción enzimática en las primeras 5 h para una concentración máxima de $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ de $Cr(VI)$, en contraste, en este trabajo la concentración máxima fue de $3,5 \text{ mgL}^{-1}$ y que el abatimiento en la concentración de $Cr(VI)$ se observó también durante las primeras 5 h.

Otro experimento se realizó para investigar la presencia del metal al interior de las células. Las células fueron cosechadas (400 g, 10 min, 5 °C) al final de los experimentos y posterior a su preparación, las muestras se observaron al microscopio electrónico ver Figura 2.8. En ésta figura se puede observar la presencia del metal en el interior de las células, lo cual confirma que el transporte del metal al interior de las células, y la posibilidad de la reducción del metal en el interior de la célula se hace más evidente, lo cual podría tener un efecto tóxico en las células.

2.5.3. Efecto de la concentración de $Cr(VI)$ sobre el crecimiento de *D. alaskensis* 6SR

Para estudiar el efecto a la concentración de $Cr(VI)$ sobre el crecimiento de *D. alaskensis* 6SR, y para reafirmar su comportamiento cinético en presencia de $Cr(VI)$, se desarrollaron cultivos en lote a diferentes concentraciones de $Cr(VI)$. Las concentraciones fueron 4, 15 y 19 mgL^{-1} . Las concentraciones se eligieron en base a los resultados previos obtenidos en el grupo de trabajo, debido a que se ha observado el mejor crecimiento de la bacteria es a 15 mgL^{-1} ; el resto de las concentraciones se eligieron para observar la respuesta de la bacteria a través de la medición de sus variables de respuesta, principalmente sulfato, sulfuro y biomasa. Además, para evaluar cuantitativamente la distribución del metal en la biopelícula y en la fase líquido.

La evolución de biomasa en los cultivos permitió observar el efecto negativo sobre

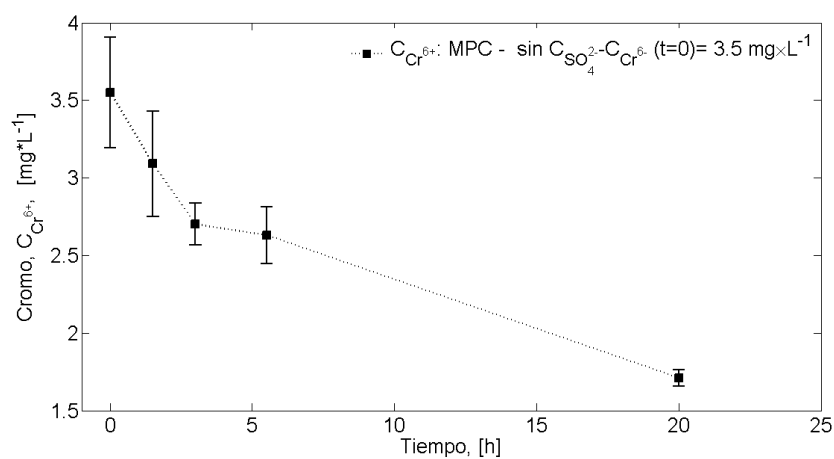


Figura 2.4: Evolución de concentración residual de $Cr(VI)$ en cultivos en medio Postgate C sin sales de sulfato utilizando células cosechadas.

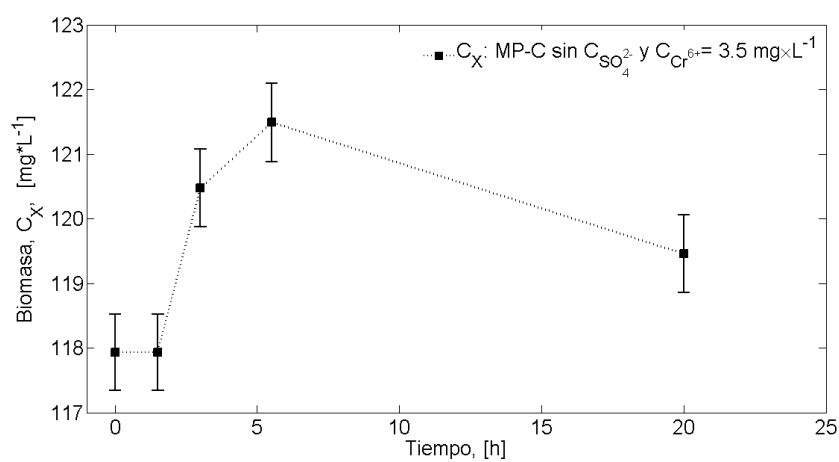


Figura 2.5: Crecimiento celular de *D. alaskensis* 6SR en medio Postgate C en ausencia de sales de sulfato, utilizando células cosechadas y lavadas en presencia de $Cr(VI)$ ($3,5 mg \cdot L^{-1}$).

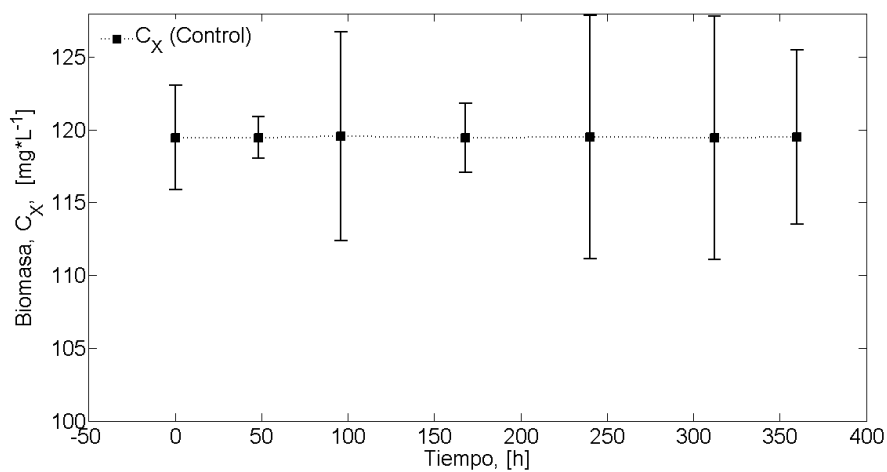


Figura 2.6: Evolución de biomasa en cultivos en medio Postgate C con sales de sulfato y $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $Cr(VI)$, utilizando células cosechas de *D. alaskensis* 6SR, las cuales previamente fueron expuestas a aire filtrado por 20 *min*.

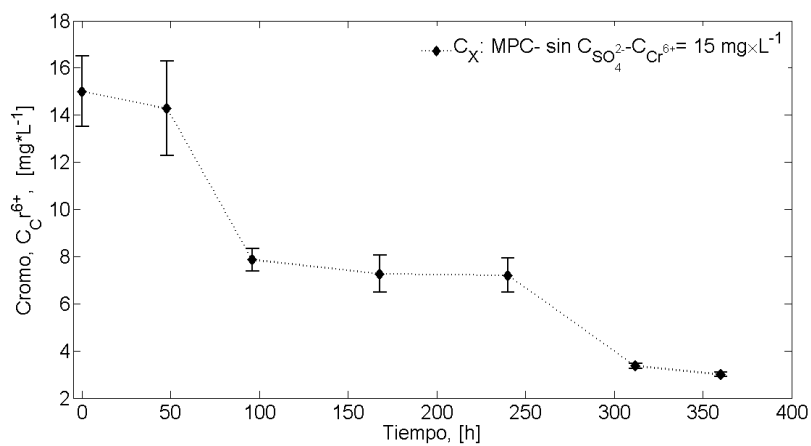


Figura 2.7: Dinámica de cromo residual en células cosechas, lavadas y expuestas a oxígeno por 1 *h*, en medio Postgate C suplementado con $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $Cr(VI)$.

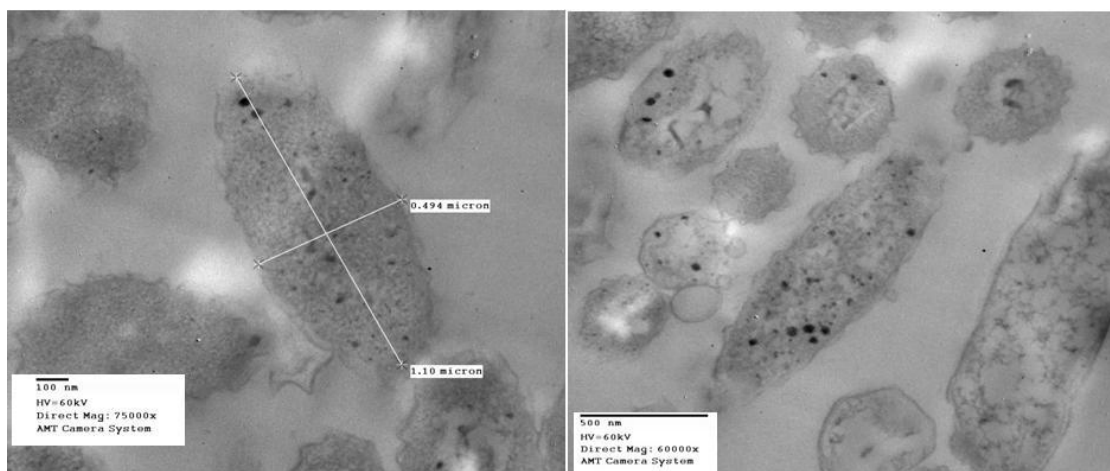


Figura 2.8: Micrografías electrónicas (500 nm y 100 nm, AMT CS) de *D. alaskensis* 6SR, creciendo en presencia de 3,5 mgL de $Cr(VI)$ (20 h). (Dr. Oliver López (ENCB-IPN)).

el crecimiento de *D. alaskensis* 6SR, en la Figura 2.9 se puede observar que este efecto se hace más pronunciado al aumentar la concentración de $Cr(VI)$, y para una concentración de 19 mgL^{-1} no se observó crecimiento, es decir, se presentó un efecto tóxico en los cultivos por $Cr(VI)$. En los otros cultivos (4 y 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$) la concentración de biomasa fue inferior que en el cultivo control, es decir, se presentó un efecto inhibitorio en los cultivos por $Cr(VI)$. Este efecto se ve de forma más clara en la producción de sulfuro de hidrógeno o en el consumo de sulfato en los cultivos (Figuras 2.10 -2.11), el mayor consumo de sulfato corresponde al cultivo control, en contraste con las concentraciones correspondientes al resto de los cultivos. En términos de la respiración las concentraciones finales de sulfuro son ligeramente diferentes con la excepción del tratamiento con 19 mgL^{-1} de $Cr(VI)$, sin embargo, por un periodo de 20 h en el cultivo con 15 mgL^{-1} se observa un retardo en la generación de biomasa y en consecuencia el consumo de sulfato y producción de sulfuro de hidrógeno, sin embargo para el mismo periodo de tiempo para el cultivo con 4 mgL^{-1} se observa una mayor producción de sulfuro. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera. Primero, las células fueron expuestas a una menor concentración del metal y también debido a que el sulfuro de hidrógeno presente en el inóculo (5 mL con 450 mgL^{-1} de sulfuro de hidrógeno inicial) reacciona con una menor concentración de $Cr(VI)$ en contraste con los 15 y 19 mgL^{-1} en los otros cultivos, debido a que se ha reportado que el sulfuro de sodio se usa como un agente protector (agente reductor) en cultivos anaerobios con bacterias sulfato reductoras (Klonowskam y col 2008). Este hecho se demuestra más adelante. Finalmente, se observó que después de 50 h los cultivos alcanzan un

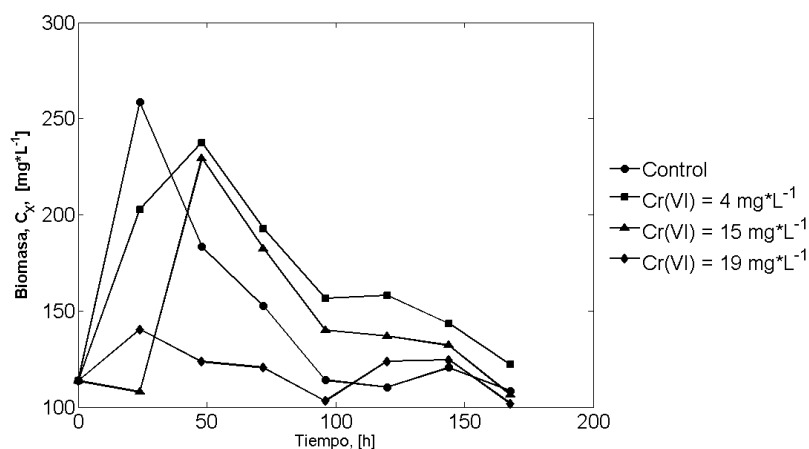


Figura 2.9: Evolución de la concentración de biomasa (C_X) para diferentes concentraciones de cromo hexavalente: 0, (control) 4, 15 y 19 mgL^{-1} .

estado donde ya no se presentan cambios en sus principales variables, lo que se puede relacionar con la máxima producción de sulfuro de hidrógeno en los cultivos y su efecto inhibitorio sobre las células, obsérvese que este horizonte de tiempo al parecer se mantiene muy próximo en presencia y ausencia del metal ($Cr(VI) = 15 mgL^{-1}$), esto podría indicar que también las especies de cromo reducido ($Cr(III)$) también tienen un tipo de efecto sobre las células. El efecto inhibitorio por sulfuro de hidrógeno ya se ha reportado para el género *Desulfivibrio*, para a una concentración de 547 mgL^{-1} (Reis y col., 1992).

2.5.4. El cromo total en la biopelícula

Para determinar cuánto cromo total se removió de la fase líquida por acción la biopelícula (biomasa y producción de sustancias exopoliméricas), las muestras del cultivo con 15 mgL^{-1} fueron centrifugadas (10,000 $rpm \times 5 min$) para recuperar el sobrenadante y la pastilla (biopelícula y sólidos). El sobrenadante se utilizó para medir directamente el cromo total (por adsorción atómica). Mientras que, la pastilla se llevó a peso seco en horno a 60° C por 4 h, posteriormente se digirió con ácido nítrico concentrado, y se midió la concentración de cromo total presente en las muestras.

En la Figura 2.12 se muestra la concentración residual de cromo en la fase líquida y la dinámica de acumulación de en la biopelícula. La concentración residual de cromo total (Cr_{Total}) en la fase líquida al final de los experimentos fue de 62% y la acumulación en la biopelícula de 33,3% con respecto a la concentración inicial (15 mgL^{-1}), el 4,6% faltante del metal, se puede atribuir al manejo de las muestras y a errores en

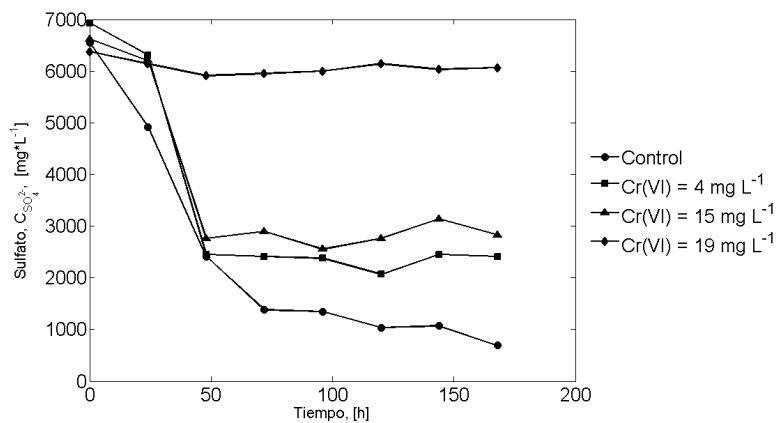


Figura 2.10: Evolución de la concentración de sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$) para diferentes concentraciones de cromo hexavalente: 0, (control) 4, 15 y 19 mgL^{-1} .

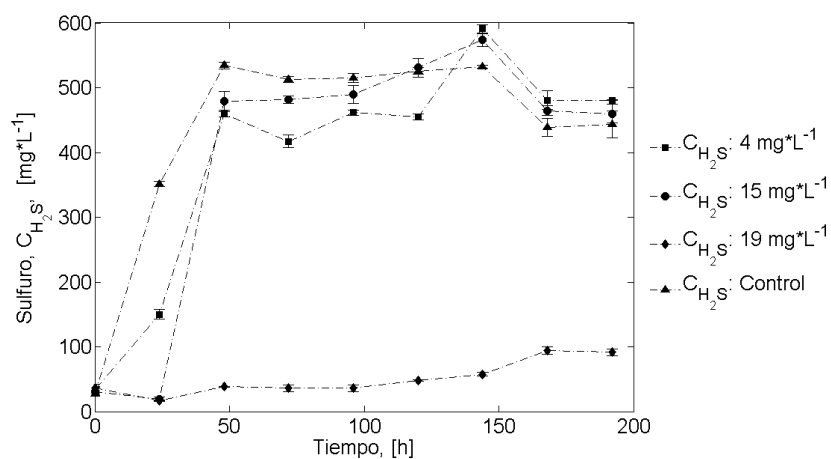


Figura 2.11: Evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno (C_{H_2S}) para diferentes concentraciones de cromo hexavalente: 0, (control) 4, 15 y 19 mgL^{-1} .

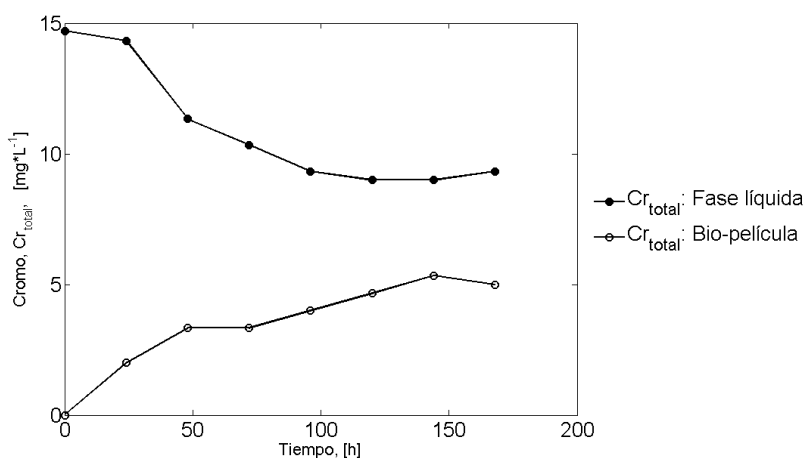


Figura 2.12: Dinámica de Cr_{Total} en la fase líquida y en la biopelícula en cultivos puros de *D. alaskensis* 6SR en presencia de cromo hexavalente ($15 mgL^{-1}$).

la medición.

2.5.5. Reducción de $Cr(VI)$ por sulfuro de hidrógeno

Después de inocular las botellas serológicas con $5 mL$ de inóculo de *D. alaskensis* 6SR de un cultivo previo (cultivo semilla), se observó que aproximadamente en un tiempo de $5 min$, el color del medio de cultivo suplementado con $15 mgL^{-1}$, cambio de un amarillo cristalino a una color con apariencia turbia (Figura 2.13). Las lecturas de absorbancia tomadas para cuantificar la concentración residual de $Cr(VI)$ (antes y después de inocular), indicaron una caída drástica de la señal de absorbancia en la longitud de onda para $Cr(VI)$ (Figura 2.15), en contraste con la señal de absorbancia para $Cr(VI)$ antes de inocular las botellas (Figura 2.14). Para evaluar el efecto de la concentración del sulfuro de hidrógeno presente en el inóculo (Figura 2.16) sobre la reducción del cromo hexavalente, se realizó el siguiente experimento.

Al volumen correspondiente ($5 mL$) para inocular cada botella serológica, se centrifugó para retirar las células, la concentración promedio de sulfuro de hidrógeno en este volumen fue de $500 mgL^{-1}$. Posteriormente los $5 mL$ se utilizaron para inocular una botella con $45 mL$ de medio Postgate C fresco previamente suplementada con $Cr(VI)$ ($15 mgL^{-1}$ para un volumen final de $50 mL$). La concentración de $Cr(VI)$ se midió indirectamente a través de la respuesta en la señal de absorbancia a $370 nm$. El abatimiento en la señal de absorbancia se midió en línea por espectrofotometría utilizando una sonda durante una hora. Se observó el abatimiento de la señal de absorbancia para el $Cr(VI)$ entre $5 - 10 min$, después, de este tiempo, se dejó de agitar

la muestra y se dejó en reposo por 24 h (sin perturbar la botella). Después de este tiempo se midió en línea nuevamente la muestra de medio (sin agitar), la señal obtenida fue nula y se observó la formación de un precipitado blanco que se atribuyó a la precipitación de $Cr(III)$ y posiblemente a azufre elemental (S_o). Estas observaciones sugieren que el proceso de reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ se verifica principalmente en un tiempo muy corto (5 – 10 min), después de inocular las botellas. Por lo tanto la reducción de $Cr(VI)$ se debió a la presencia de sulfuro de hidrógeno en el inóculo, sin embargo la concentración de $Cr(III)$ no se logró determinar con el método utilizado.

Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera. Se ha reportado que el balance estequiométrico en la reacción química entre el cromo hexavalente y el sulfuro de hidrógeno para reducir $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ es de 1,5 moles de sulfuro de hidrógeno por mol de cromo hexavalente. Por lo tanto, los 5 mL de inóculo con una concentración promedio de sulfuro de hidrógeno de 500 mgL^{-1} (Figura 2.16), al adicionarlos a cada botella (volumen operación final de 50 mL), la concentración teórica final de sulfuro de hidrógeno es 50 mgL^{-1} . Esta concentración teóricamente puede reducir aproximadamente $33,3\text{ mgL}^{-1}$ de $Cr(VI)$. Sin embargo la concentración promedio que se ha observado en los cultivos después de inocular en ausencia y presencia del metal (15 mgL^{-1}) fueron de 26,6 a $30,5\text{ mgL}^{-1}$ (véase Figura ??). Estas concentraciones pueden reaccionar con 17,7 y $20,33\text{ mgL}^{-1}$ de $Cr(VI)$ respectivamente. Por lo tanto, se puede explicar que la reducción del $Cr(VI)$ en un periodo de tiempo muy corto fue debido a que la concentración de sulfuro de hidrógeno fue suficiente para reducir el total $Cr(VI)$. Un segundo experimento utilizando gas de sulfuro de hidrógeno proveniente de la semilla se utilizó para monitorear el abatimiento de $Cr(VI)$ (datos no mostrados aquí), los resultados fueron muy cercanos, pero se requiere un tiempo mayor (25 min) para abatir los 15 mgL^{-1} de cromo en la muestra. Finalmente, la concentración de la especie $Cr(III)$, no se logró determinar con este método, Sin embargo, las observaciones anteriores sugieren que la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente se presentó en los sistemas estudiados.

Con estos resultados ya quedaba claro que la idea principal de remover $Cr(VI)$ directamente en los cultivos puros de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, no sería la mejor alternativa debido a las observaciones experimentales anteriores. Por tanto, apartir de este momento la nueva estrategia para la remoción de $Cr(VI)$ se enfocó a utilizar el sulfuro de hidrógeno producido por la bacteria pero sin exponer a ésta a la presencia del metal; es decir, garantizar la máxima producción de sulfuro de hidrógeno por la bacteria y utilizar el sulfuro de hidrógeno presente en fase líquido o gas para reducir $Cr(VI)$ fuera del reactor biológico.



Figura 2.13: Cambio de color del medio de cultivo Postgate C, después de inocular las botellas con 5 mL de inóculo.

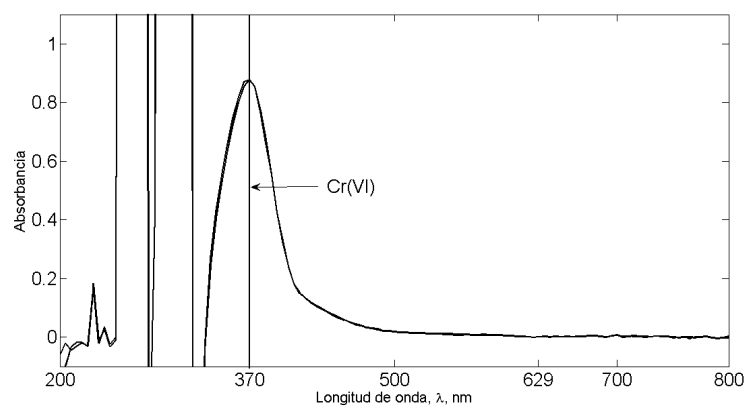


Figura 2.14: Barrido de absorbancia (200 – 800 nm) en las dos botellas suplementadas con 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$ antes de inocular.

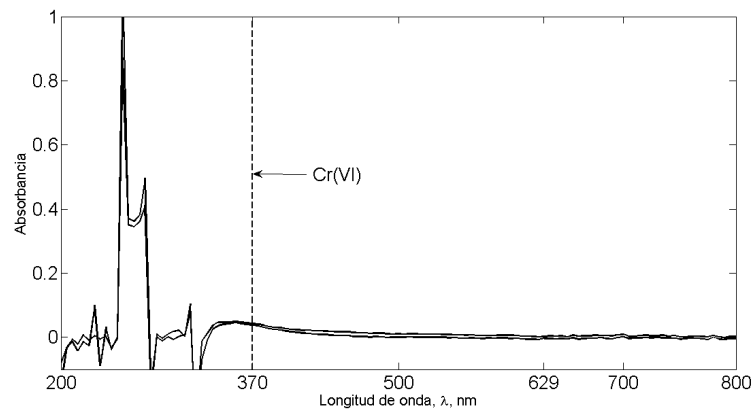


Figura 2.15: Abatimiento en la señal de absorción para $Cr(VI)$ después de inocular las botellas con 5 mL de inóculo.

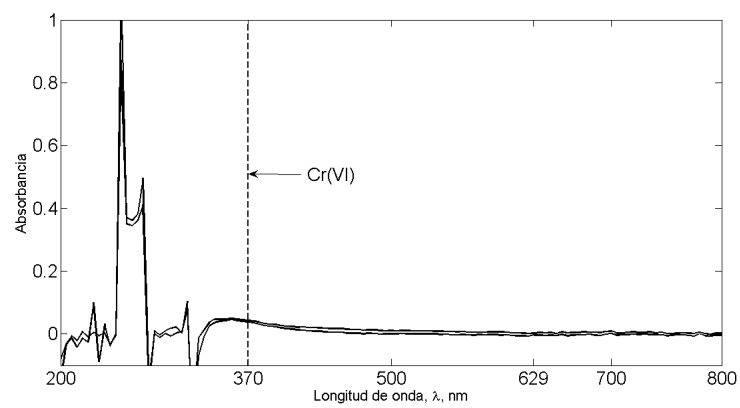


Figura 2.16: Evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno (CH_2S) en el cultivo que se utilizó como semilla para inocular las botellas en los experimentos.

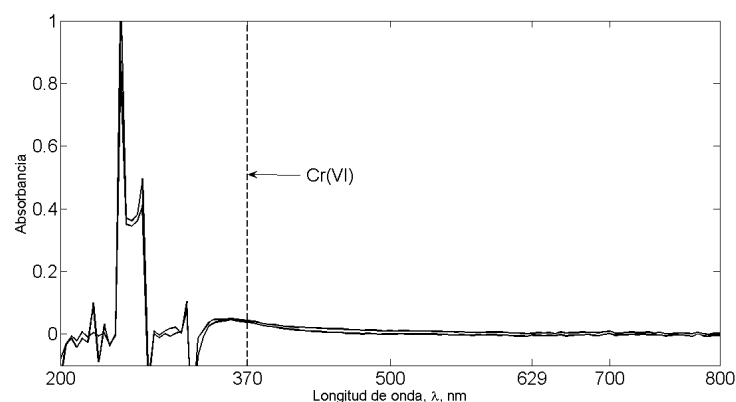


Figura 2.17: Concentración inicial de sulfuro de hidrógeno después de inocular las botellas en ausencia y presencia de $Cr(VI)$.

2.6. Conclusiones

Las principales conclusiones que se desprende de esta etapa en la investigación fueron las siguientes:

1. La presencia de $Cr(VI)$ ($4 - 15 \text{ mgL}^{-1}$) en cultivos puros en lote de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, presentó en efecto inhibitorio sobre el crecimiento celular, y a concentraciones mayores a 15 mgL^{-1} el $Cr(VI)$ presentó efectos tóxicos sobre las células.
2. La alta concentración de sulfuro de hidrógeno en los cultivos en lote de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, presentó un efecto inhibitorio sobre el crecimiento celular. Siendo de $550 - 600 \text{ mgL}^{-1}$ la concentración máxima de sulfuro de hidrógeno alcanzado en los cultivos.
3. Los principales procesos involucrados en la remoción y reducción de $Cr(VI)$ en cultivos en lote de la bacteria *D. alaskensis* 6SR en presencia de $Cr(VI)$ (15 mgL^{-1}) fueron: i) la reducción de $Cr(VI)$ por sulfuro de hidrógeno, ii) la remoción en la biopelícula, iii) la bioacumulación y iv) la bioadsorción.
 - La reducción de $Cr(VI)$ por sulfuro de hidrógeno fue el proceso de mayor significancia en los cultivos con un 100% de reducción.
 - La remoción de Cr_{total} por la biopelícula fue del 33% con respecto a la concentración inicial del metal (15 mgL^{-1}).
 - La bioacumulación y la bioadsorción fueron procesos menos significantes en la remoción de $Cr(VI)$.

- La reducción enzimático de $Cr(VI)$ por la bacteria *D. alaskensis* 6SR, no se pudo observar.

Capítulo 3

Identificación paramétrica del proceso sulfato reductor para *D. alaskensis* 6SR

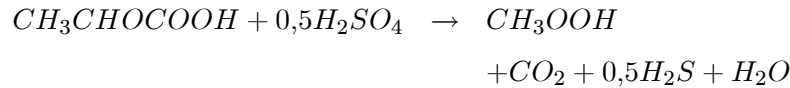
3.1. Resumen

En este capítulo se presentan los modelos cinéticos no estructurados, identificados paramétricamente para modelar la cinética de crecimiento de la bacteria sulfato reductora (BSR) *Desulfovibrio alaskensis* 6SR. Los modelos cinéticos se utilizaron para modelar el proceso sulfato reductor (PSR) en el reactor biológico (RB). Un primer modelo cinético no estructurado fue propuesto para describir la cinética de crecimiento de la BSR en agua congénita. Para éste caso, el modelo cinético de Monod fue suficiente para identificar al PSR, considerando únicamente tres estados del PSR: (1) biomasa X , (2) sulfato SO_4^{2-} y (3) sulfuro de hidrógeno H_2S . Para una dinámica completa del PSR, es decir, considerando los cinco estados: (1) biomasa X , (2) lactato Lac , (3) sulfato SO_4^{2-} , (4) sulfuro H_2S y (5) acetato $Acet$ utilizando como medio de crecimiento Postgate C, se identificó el modelo cinético que mejor representa al PSR fue el modelo propuesto por Levenspiel. La característica principal de este modelo es que considera en su estructura la concentración de H_2S , es decir, el efecto inhibitorio de H_2S sobre la cinética de crecimiento de la bacteria. Ambos modelos cinéticos fueron validados experimentalmente, la respuesta de los modelos frente a las observaciones experimentales fueron aceptables frente a las observaciones experimentales, con una $0,99 \geq R^2 \geq 0,97$, global.

3.2. Introducción

3.2.1. El modelo fermentativo

La bacteria *D. alaskensis* 6SR, es una bacteria sulfato reductora (BSR) y es estrictamente anaerobia, es decir, el aceptor final de electrones en su proceso de respiración, no es oxígeno, sino que puede ser un sustrato inorgánico. Cuando el aceptor de electrones es el sulfato (SO_4^{2-}), se produce sulfuro de hidrógeno (H_2S) al reducirse el sulfato como parte de la oxidación de la fuente de carbono. Este proceso de oxidación se le conoce como oxidación parcial o incompleta, cuando la fuente de carbono y energía es el lactato, debido a que el lactato solamente se oxida hasta acetato (CH_3COOH). En el proceso sulfato reductor (PSR) donde el lactato ($CH_3CHOCOOH$) se oxida hasta CO_2 y agua se le conoce como oxidación completa, lo anterior se resume en las siguiente reacción para *D. vulgaris* (Okabe y col., 1991, Okabe y col., 1992, Mabbet y col., 2001)



3.3. Materiales y métodos

Dinámica de los componentes del proceso

En un esquema de reacción de un proceso biotecnológico, por ejemplo, el PSR, se pueden aplicar las siguientes reglas (Dochain & Chen, 1992):

1. El esquema de reacción del proceso envuelve N componentes ξ_i ($i = 1, \dots, N$) y M reacciones ($j = 1, \dots, M$). Las velocidades de reacción son denotadas por φ_j ($j = 1, \dots, M$).
2. La dinámica de concentración de cada componente ξ_i se define como:

$$\frac{d}{dt}\xi_i = \sum_{j \sim i} (\pm) k_{ij}\varphi_j - D\xi_i - Q_i(\xi_i) + F_i \quad (3.1)$$

3. La notación $j \sim i$ significa que la suma se considera sobre las reacciones con índice j la cual se relaciona con el componente con índice i .
4. k_{ij} son coeficientes constantes de rendimiento estrictamente positivas (por ejemplo, unidades de masa/masa). Éstas tienen un signo negativo ($-$), cuando ξ_i es un reactante y signo ($+$) ξ_i es un producto de la reacción.

5. Q_i es la velocidad de salida de masa de el componente ξ_i de el reactor en forma de gas.
6. F_i es la velocidad de alimentación de masa de el componente ξ_i .

3.3.1. Modelo de espacio de estados

Considérese la siguiente notación de matricial:

$$\boldsymbol{\xi}^T = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N] \quad (3.2)$$

$$\boldsymbol{\varphi}^T = [\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_M] \quad (3.3)$$

$$\mathbf{Q}^T = [Q_1, Q_2, \dots, Q_M] \quad (3.4)$$

$$\mathbf{F}^T = [F_1, F_2, \dots, F_N] \quad (3.5)$$

$$\mathbf{K} = [K_{ij}] : N \times M \quad (3.6)$$

Entonces, la forma de la ecuación (3.1), la dinámica del proceso en el reactor biológico, puede de esta manera ser representada por el siguiente modelo general de espacio de estados no-lineal (Dochain & Bastin,1990):

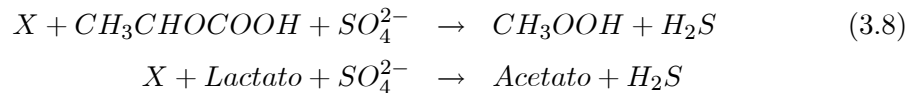
$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{\xi} = \mathbf{K}\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\xi}, t) - D\boldsymbol{\xi} - \mathbf{Q}(\boldsymbol{\xi}) + \mathbf{F} \quad (3.7)$$

En el modelo de espacio de estados (3.7) hay que destacar un significado importante:

1. El primer término ($\mathbf{K}\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\xi}, t)$) describe la cinética bioquímica y microbiológica de las reacciones en el proceso.
2. El resto de los términos ($D\boldsymbol{\xi} - \mathbf{Q}\boldsymbol{\xi} + \mathbf{F}$) describen la dinámica de transporte de los componentes a través del reactor.

3.3.2. Proceso sulfato reductor

Considérese el siguiente esquema de reacción simplificado para el PSR:



y considérese también que X representa la biomasa de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, un modelo no lineal para el cultivo en lote para el proceso, se puede representarse por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d}{dt}C_X = \mu(\bullet) \times C_X \quad (3.9)$$

$$\frac{d}{dt}C_{SO_4^{2-}} = -K_1 \times \mu(\bullet) \times C_X \quad (3.10)$$

$$\frac{d}{dt}C_{H_2S} = K_2 \times \mu(\bullet) \times C_X \quad (3.11)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Lac} = -K_3 \times \mu(\bullet) \times C_X \quad (3.12)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Act} = K_4 \times \mu(\bullet) \times C_X \quad (3.13)$$

donde C_X , $C_{SO_4^{2-}}$, C_{H_2S} , C_{Lac} y C_{Act} [mgL^{-1}], son concentraciones de biomasa, sulfato, sulfuro de hidrógeno, lactato y acetato respectivamente, K_1 , K_2 , K_3 y K_4 son los factores de rendimiento [$mgmg^{-1}$] y $\mu(\bullet)$ [h^{-1}] es la velocidad específica de crecimiento celular. Considerando la reacción (3.8), μ puede ser una función de la concentración de reactantes ($C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lac}), de productos (C_{H_2S} , C_{Act}) o una combinación de ambos ($C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lac} , C_{H_2S} , C_{Act}). La representación del PSR en la forma de ecuaciones diferenciales ((3.9)-(3.13)) se justificará más adelante en la tesis (Capítulo 4). Los modelos cinéticos más reportados para describir el PSR para BSR, son los modelos cinéticos no estructurados, siendo los más empleados en la literatura los modelos de Monod (1942), Bailey (1986), Levenspiel (1980) y Reis (1992) ecuaciones (3.14), (3.15), (3.16) y (3.17) respectivamente:

$$\frac{\mu(S)}{\mu_{\text{máx}}} = \frac{S}{k_s + S} \quad (3.14)$$

$$\frac{\mu(S_1, S_2)}{\mu_{\text{máx}}} = \left[\frac{S_1}{k_{s1} + S_1} \right] \left[\frac{S_2}{k_{s2} + S_2} \right] \quad (3.15)$$

$$\frac{\mu(S, P)}{\mu_{\text{máx}}} = \left[\frac{S}{k_s + S} \right] \left[1 - \frac{P}{P^*} \right]^n \quad (3.16)$$

$$\frac{\mu(P)}{\mu_{\text{máx}}} = \left[\left[1 + \frac{P}{P^*} \right]^m \right]^{-1} \quad (3.17)$$

Los componentes para el PSR (reacción (3.8)) y los modelos cinéticos (3.14-3.17) son la base para la identificación del PSR (identificación paramétrica) para los cultivos de *D. alaskensis* 6SR.

En este trabajo el modelo cinético seleccionado para describir al PSR, para *D. alaskensis* 6SR, fue propuesto considerando la siguiente observación:

El efecto inhibitorio del sulfuro de hidrógeno y acetato sobre el crecimiento celular de bacterias del género Desulfovibrio, ha sido ampliamente observado cuando se utiliza como fuente de carbono y energía al lactato y como aceptor de electrones a sulfato.

Lo anterior también se observó en los cultivos para *D. alaskensis* 6SR. En base a lo anterior, también se consideró modelos cinéticos no estructurados en función de H_2S .

3.3.3. Ajuste de parámetros del modelo

Al modelo matemático (3.9-3.13) se incorporó cada uno de los modelos cinéticos candidatos (3.14-3.17) y se realizó el ajuste de parámetros, el procedimiento general que se realizó fue el siguiente:

1. Se codificó en MatLab[®] el programa en código m (ver apéndice A) para estimar los parámetros del sistema para cada modelo cinético propuesto.
2. Se utilizó la biblioteca de datos experimentales obtenida en los experimentos realizados de los cultivos en lote para *D. alaskensis* 6SR para validar los diferentes modelos cinéticos.
3. Para determinar la robustez del sistema (3.9-3.13) con cada modelo cinético se utilizó el coeficiente de correlación:

$$R^2 = \left(1 - \frac{SSE}{SST}\right) \quad (3.18)$$

donde la suma del cuadrado de los errores está dado por

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.19)$$

y la suma total de errores

$$SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.20)$$

donde y_i es el vector de datos experimentales, \hat{y}_i es el vector de datos aproximados por el modelo (3.9-3.13) y \bar{y} está dado por:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.21)$$

4. Además de los modelos en (3.14-3.17), también se consideró los siguientes modelo cinéticos:

$$\begin{aligned} \frac{\mu(C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} &= \left[\frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_s + C_{SO_4^{2-}}} \right] \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \\ \frac{\mu(C_{Lac}, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} &= \left[\frac{C_{Lac}}{k_s + C_{Lac}} \right] \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \\ \frac{\mu(C_{SO_4^{2-}}, C_{Lac}, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} &= \left[\frac{C_{Lac}}{k_{s1} + C_{Lac}} \right] \left[\frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_{s2} + C_{SO_4^{2-}}} \right] \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \\ \frac{\mu(C_{Act}, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} &= \left[\left[1 + \frac{C_{Act}}{C_{Act}^*} \right]^m \right]^{-1} \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \end{aligned}$$

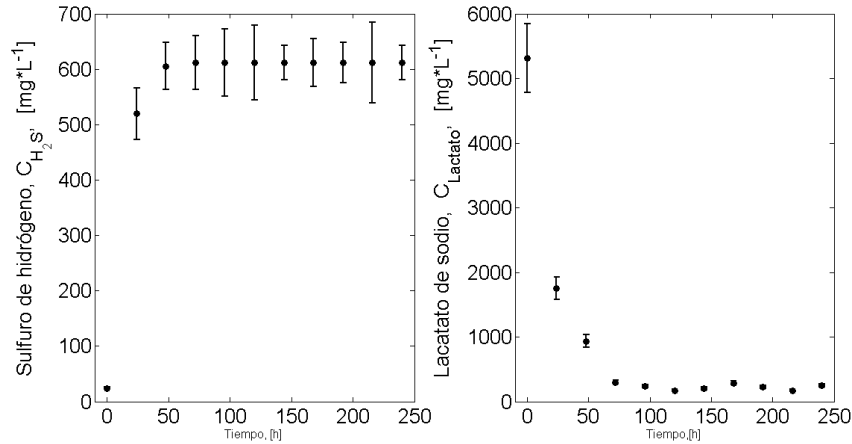


Figura 3.1: Evolución promedio para sulfuro de hidrógeno, (C_{H_2S}), y lactato, (C_{Lac}) en cultivos en lote para *D. alaskensis* 6SR.

- Para la solución del sistema (3.9-3.13), los valores iniciales de los parámetros (vector de parámetros θ), se consideró los valores reportados por Kjeld y col., (1984), Yinjie y col., (2007), Feio y col., (2004), entre otros.

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Cultivos en lote de *D. alaskensis* 6SR

El PSR para *D. alaskensis* 6SR, puede ser representado de manera general por la reacción cinética (3.8), siendo la fuente de carbono y energía el lactato y el aceptor de electrones el sulfato. En base a los datos generados para los cultivos en lote para *D. alaskensis* 6SR, se obtuvo el comportamiento de los componentes participantes en la reacción (3.8), los resultados se muestran en las Figuras 3.1-3.3. Con los resultados experimentales se determinó la estequiometría del PSR, los resultados fueron los siguientes ($C_{Lac}(t = 0 h) = 5307 - 3050 mgL^{-1}$): $\Delta C_{SO_4^{2-}} / \Delta C_{Lac} = 0,86$ y $\Delta C_{Act} / \Delta C_{Lac} = 0,64$. La concentración inhibitoria de H_2S fue de $550 - 610 mgL^{-1}$ (Figura 3.1).

El efecto inhibitorio de sulfuro de hidrógeno, en el género *Desulfovibrio* ha sido ampliamente reportado, por ejemplo, Reis y col., (1992) observaron que las bacterias sulfato reductoras (género *Desulfovibrio*) creciendo en lactato como fuente de carbono y energía, presentaron inhibición completa reversible del crecimiento del cultivo por sulfuro de hidrógeno a $547 mgL^{-1}$, y sugieren que éste efecto inhibitorio puede ser debido a la toxicidad intrínseca del sulfuro de hidrógeno sobre el hierro, haciéndolo

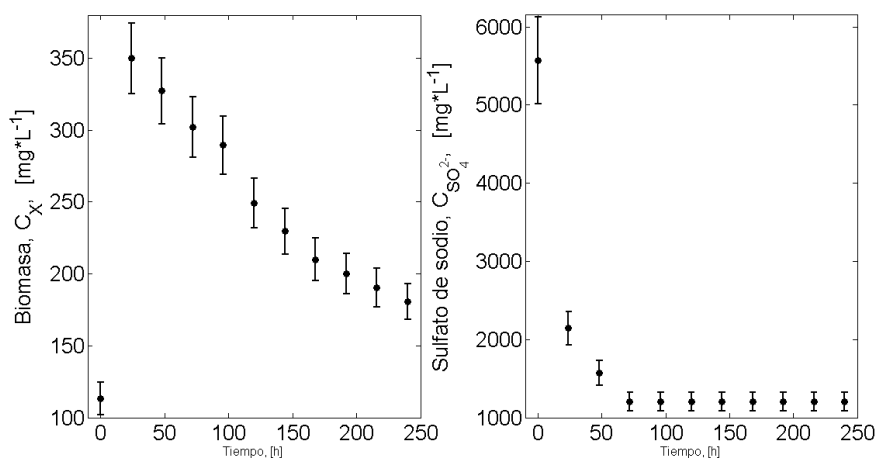


Figura 3.2: Evolución promedio para biomasa, (C_X), y lactato, (C_{Lac}) en cultivos en lote para *D. alaskensis* 6SR.

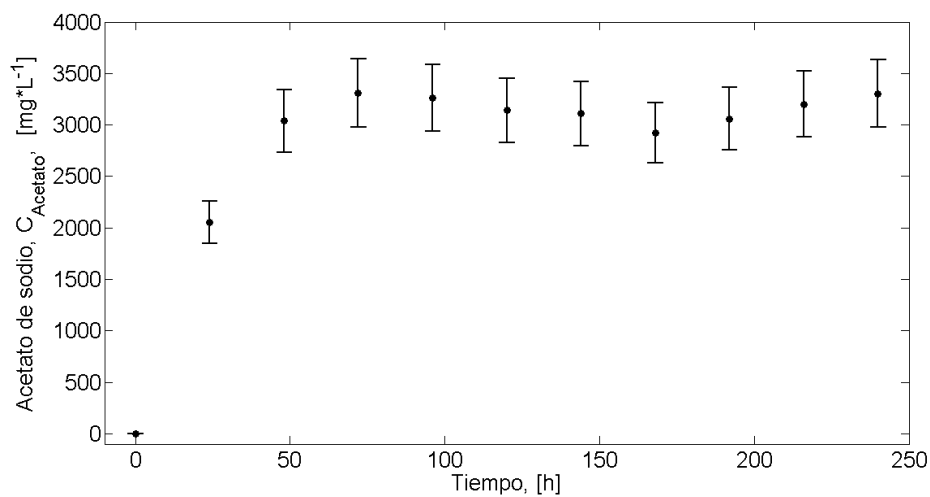


Figura 3.3: Evolución promedio para acetato, (C_{Act}) en cultivos en lote para *D. alaskensis* 6SR.

insoluble (*FeS*). McCartney y col. (1991), observaron que la concentración de sulfuro de hidrógeno alcanzada fue de 475 mgL^{-1} con 5400 mgL^{-1} de sulfato y que la concentración de H_2S en la fase acuosa fue una función del pH .

Considérese el siguiente procedimiento para indentificar los parámetros en el modelo dinámico (3.9-3.13), a través del modelo de espacio de estados (3.7) para $\mathbf{D} = \mathbf{0}$ (cultivo en lote), con $\boldsymbol{\xi}^T = [\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5]$, donde $\xi_1 = C_X$, $\xi_2 = C_{SO_4^{2-}}$, $\xi_3 = C_{H_2S}$, $\xi_4 = C_{Lac}$ y $\xi_5 = C_{Act}$.

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{\xi} = \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\theta}) \quad (3.22)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(\boldsymbol{\xi}) \quad (3.23)$$

$$\boldsymbol{\xi}(0) = \mathbf{g}(\boldsymbol{\xi}_0; \boldsymbol{\theta}) \quad (3.24)$$

donde $\boldsymbol{\xi}$ es el vector de estados que define al modelo, $\boldsymbol{\theta}$ es el vector de parámetros desconocidos del modelo, $\boldsymbol{\xi}_0$ son los valores iniciales para $t = 0$, e \mathbf{y} son los valores de medida que pueden coincidir con $\boldsymbol{\xi}$.

Los datos experimentales, $\tilde{\mathbf{y}}_i$ a intervalos de tiempo t_i . El vector de diferencias se obtiene mediante

$$\mathbf{e}_i = \tilde{\mathbf{y}}_i - \mathbf{h}(\boldsymbol{\xi}(t_i; \boldsymbol{\theta})) \quad (3.25)$$

La función objetivo es la suma ponderada de los cuadrados de las diferencias

$$\Phi(\boldsymbol{\theta}) = \sum_i \mathbf{e}_i^T \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{e}_i \quad (3.26)$$

donde $\boldsymbol{\Lambda}$ es la matriz unidad o una matriz diagonal con los pesos a aplicar. Para estimar el valor óptimo de los parámetros del modelo se resuelve

$$\min_{\boldsymbol{\theta}} \Phi(\boldsymbol{\theta}) \quad (3.27)$$

sujeta al modelo $\frac{d}{dt}\boldsymbol{\xi} = \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\theta})$ y a los valores iniciales $\boldsymbol{\xi}(0) = \mathbf{g}(\boldsymbol{\xi}_0; \boldsymbol{\theta})$.

3.4.2. Identificación paramétrica para diferentes modelos cinéticos para el PSR en medio Postgate C

En esta sección se identifica paraméricamente la cinética de crecimiento para la bacteria *D. alaskensis* 6SR, creciendo en medio Postgate C.

Modelo cinético de Monod

El primer modelo que se analizó para la identificación paramétrica del sistema (3.9-3.13) fue el modelo de Monod, en éste se considera como sustrato limitante primero a la concentración de sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$), (Ec. (3.28)) y después al concentración de lactato

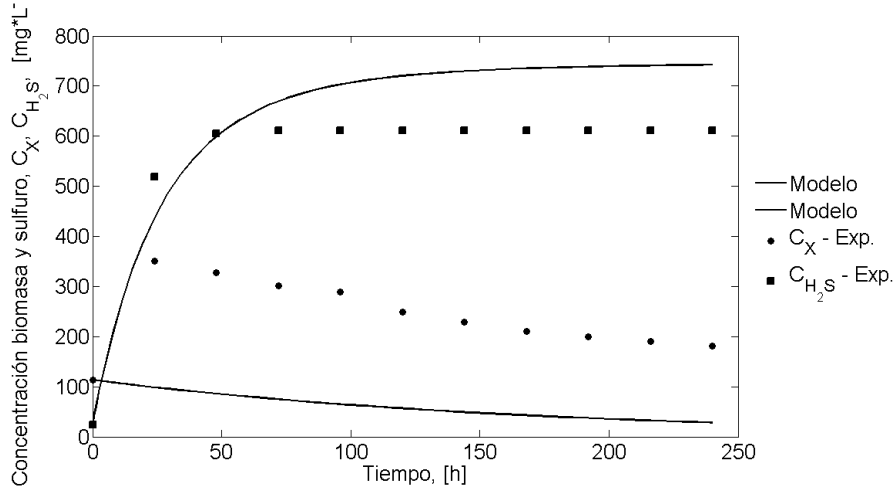


Figura 3.4: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.

(C_{Lact}) (Ec. (3.29)), la respuesta del modelo dinámico (3.9-3.13) con el modelo cinético (3.28) se muestra en las Figuras 3.4-3.5, en adelante los datos experimentales (Figuras 3.1-3.3) se utilizan sin las barras de desviación por simplicidad, y las variables son identificados con marcadores diferentes.

$$\frac{\mu(C_{SO_4^{2-}})}{\mu_{m\acute{a}x}} = \frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_s + C_{SO_4^{2-}}} \quad (3.28)$$

El mismo modelo cinético considerando al lactato como el sustrato limitante (Ec. (3.29)), la respuesta se observa en las Figuras 3.6- 3.7.

$$\mu(C_{Lac}) = \mu_{m\acute{a}x} \frac{C_{Lac}}{k_s + C_{Lac}} \quad (3.29)$$

los resultados anteriores sugieren que el modelo cinético de Monod, es un modelo limitado para para identificar el proceso sulfato reductor para *D. alaskensis* 6SR creciendo en medio Postgate C.

Modelo cinético de Bailey

El modelo cinético de Bailey se ha utilizado para modelar el comportamiento de cultivos con *D. desulfuricans*, dicho modelo es una expresión clásica de Monod para dos sustratos limitantes (Ec.3.30). La respuesta del modelo dinámico (3.9-3.13) se

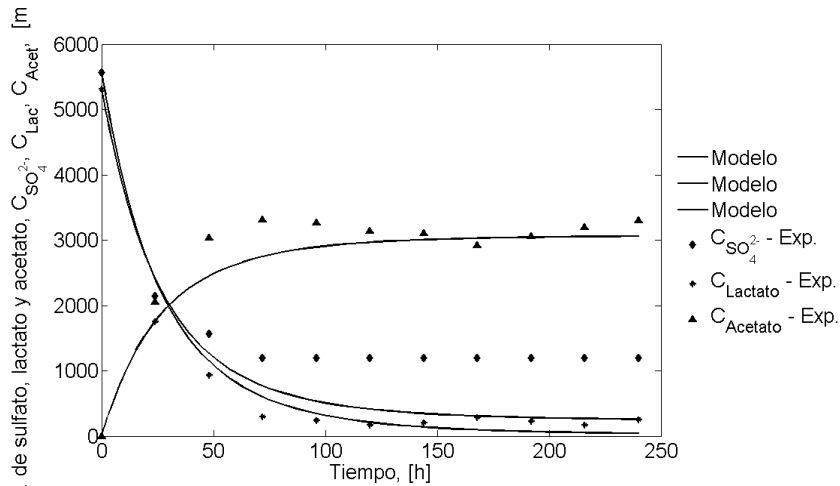


Figura 3.5: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos por el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.

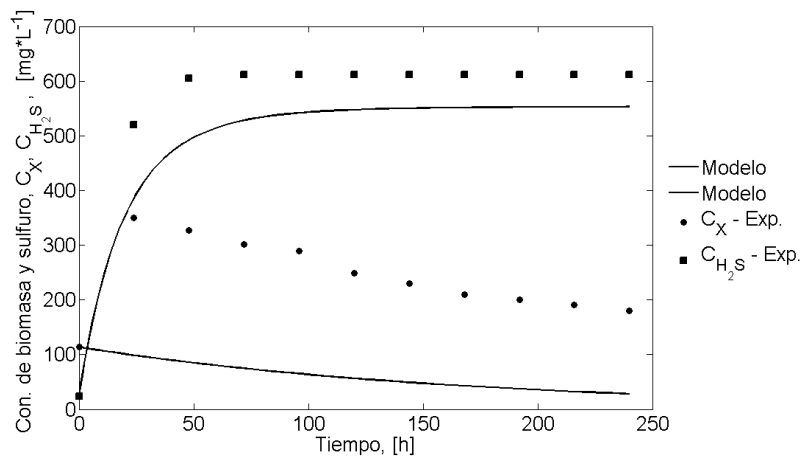


Figura 3.6: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.

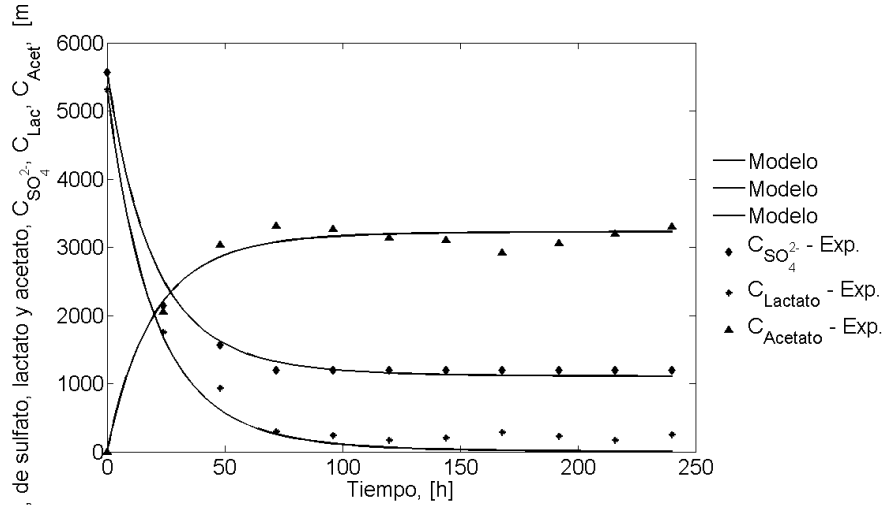


Figura 3.7: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos por el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Monod.

presenta en las Figuras 3.8-3.9.

$$\frac{\mu(C_{SO_4^{2-}}, C_{Lac})}{\mu_{\text{máx}}} = \left[\frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_{s1} + C_{SO_4^{2-}}} \right] \times \left[\frac{C_{Lac}}{k_{s2} + C_{Lac}} \right] \quad (3.30)$$

se observa que para este modelo cinético, se puede identificar más al proceso sulfato reductor, sin embargo, el valor de algunos de los parámetros cinéticos no tienen un significado físico (3.32).

$$\theta = \left[\mu_{\text{máx}} \quad k_{s1} \quad k_{s2} \quad K_1 \quad K_2 \quad K_3 \quad K_4 \right] \quad (3.31)$$

$$\theta = \left[13,3841 \quad 294400 \quad 11943 \quad 2,7751 \quad 19,9686 \quad 23,48 \quad 14,3545 \right] \quad (3.32)$$

Modelo cinético de Reis

El modelo cinético propuesto por Reis y col. (1992) (Ec. abajo) se usó para observar el posible efecto inhibitorio de la producción de acetato en los cultivos de *D. alaskensis* 6SR. Los resultados se muestran en las Figuras 3.10-3.11, se observa que el ajuste en los parámetros no es satisfactorio para el proceso, lo anterior se puede observar al comparar la evolución de biomasa experimental y la estimada por el modelo (Figura 3.10).

$$\frac{\mu(C_{Acet})}{\mu_{\text{máx}}} = \frac{1}{\left[1 + \frac{C_{Acet}}{C_{Acet}^*} \right]^m}$$

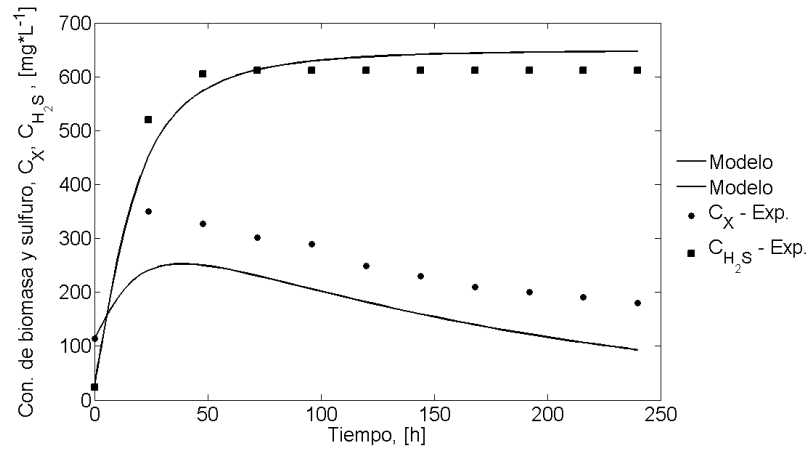


Figura 3.8: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Bailey.

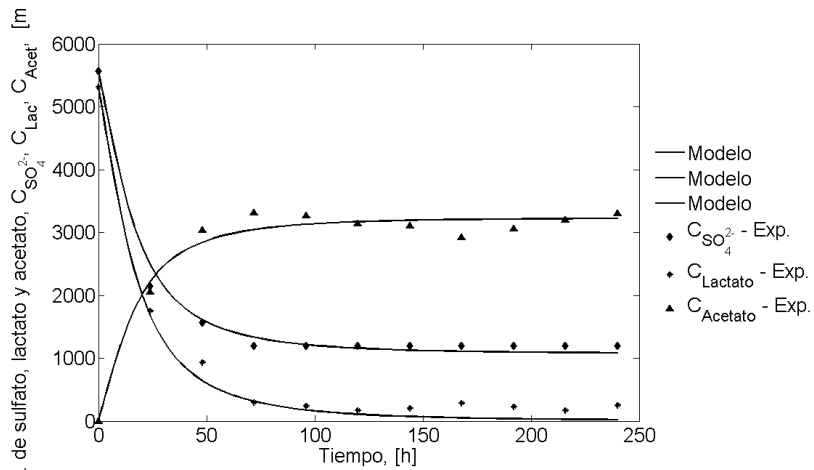


Figura 3.9: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos por el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Bailey.

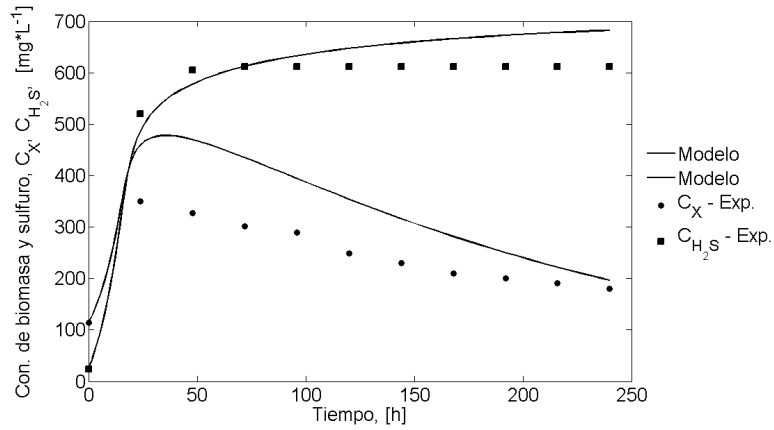


Figura 3.10: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Act} como producto de inhibición en el modelo cinético de Reis.

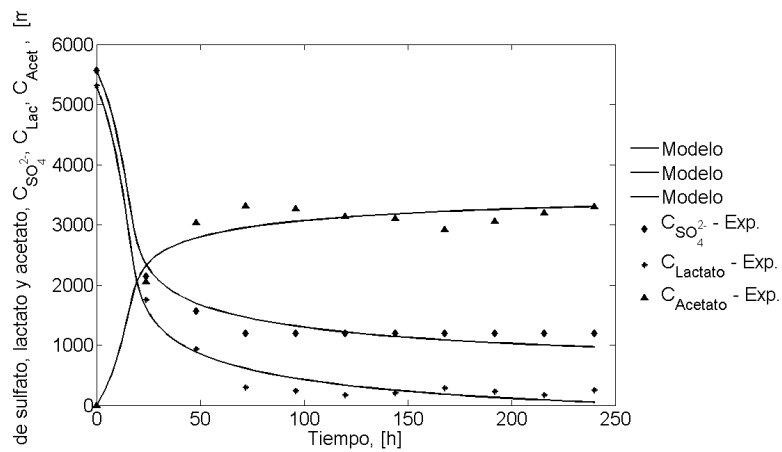


Figura 3.11: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Act} como producto de inhibición en el modelo cinético de Reis

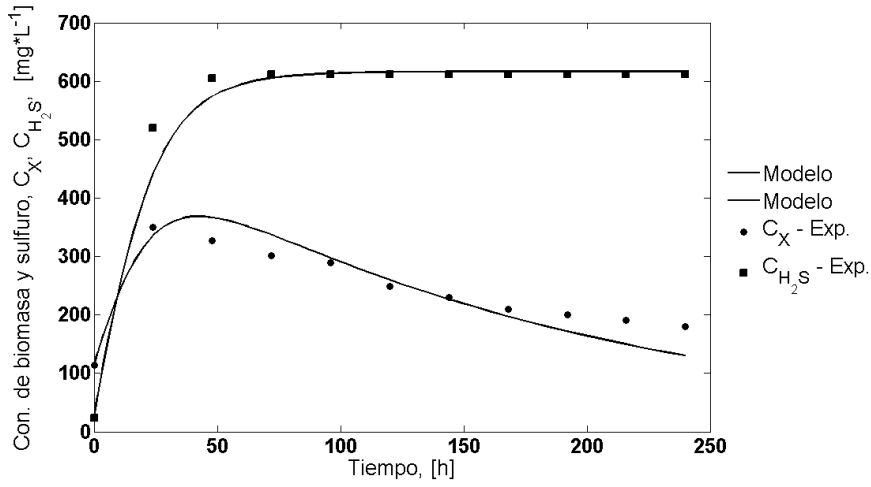


Figura 3.12: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Levenspiel.

Modelo cinético de Levenspiel

En el modelo cinético propuesto por Levenspiel es una extensión del modelo cinético de Monod. Este modelo considera en su estructura la concentración inhibitoria por producto (C_{H_2S}) y como sustrato limitante al sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$) (Ec. 3.33).

$$\frac{\mu(C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} = \left[\frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_s + C_{SO_4^{2-}}} \right] \times \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \quad (3.33)$$

Donde $C_{H_2S}^*$ representa la concentración inhibitoria por sulfuro de hidrógeno en el PSR y n la potencia de inhibición. Para este modelo cinético el vector de parámetros está definido por la ecuación (3.34). En las Figuras 3.12-3.13 se muestra la comparación entre las evoluciones de los datos experimentales y los estimados. Los valores de los parámetros se muestran en la igualdad (3.35).

$$\theta = \left[\mu_{\text{máx}} \quad k_s \quad K_1 \quad K_2 \quad K_3 \quad K_4 \quad C_{H_2S}^* \quad n \right] \quad (3.34)$$

$$\theta = \left[0,171 \quad 419 \quad 12,396 \quad 1,672 \quad 14,246 \quad 8,921 \quad 618,518 \quad 0,946 \right] \quad (3.35)$$

Además, en el modelo cinético de Levenspiel se considero como sustrato limitante al lactato (Ec. 3.36), los resultados se muestran en las Figuras 3.14-3.15. Los valores de los parámetros para este modelo se dan en la igualdad (3.37). Así, los resultados muestran que el modelo cinético no estructurado propuesto por Levenspiel, permite

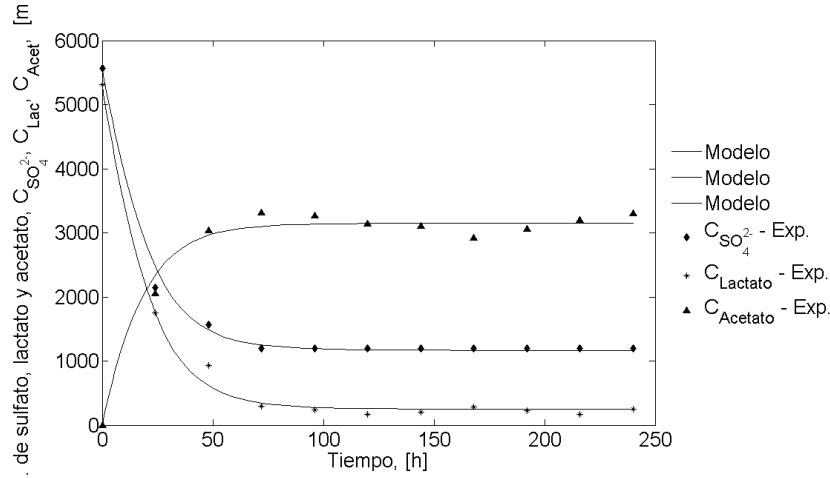


Figura 3.13: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con $C_{SO_4^{2-}}$ como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.

una mejor identificación del PSR para *D. alaskensis* 6SR.

$$\frac{\mu(C_{Lact}, C_{H_2S})}{\mu_{\max}} = \left[\frac{C_{Lac}}{k_s + C_{Lac}} \right] \times \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \quad (3.36)$$

$$\theta = \left[0,1253 \quad 2194 \quad 12,4764 \quad 1,7141 \quad 14,3253 \quad 8,9654 \quad 630,755 \quad 0,7931 \right] \quad (3.37)$$

Además, también se consideró el modelo cinético de Levenspiel en función de los sustratos limitantes lactato y sulfato (Ec. 3.38), con la finalidad de comparar el valor de los parámetros estimados cuando se considera en el modelo cinético con mayor información del proceso en la estructura del modelo cinético (modelos 3.33 y 3.36). Los resultados muestran también una identificación aceptable para el PSR (Figuras 3.16 -3.17), los valores para los parámetros estimados se muestran en (3.40).

$$\frac{\mu(C_{Lact}, C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S})}{\mu_{\max}} = \left[\frac{C_{Lac}}{k_{s1} + C_{Lac}} \right] \times \left[\frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_{s2} + C_{SO_4^{2-}}} \right] \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \quad (3.38)$$

$$\theta = \left[\mu_{\max} \quad k_{s1} \quad k_{s2} \quad K_1 \quad K_2 \quad K_3 \quad K_4 \quad C_{H_2S}^* \quad n \right] \quad (3.39)$$

$$\theta = \left[0,1682 \quad 2296 \quad 1387 \quad 8,1355 \quad 1,5885 \quad 13,5631 \quad 8,5139 \quad 613,5575 \quad 0,615 \right] \quad (3.40)$$

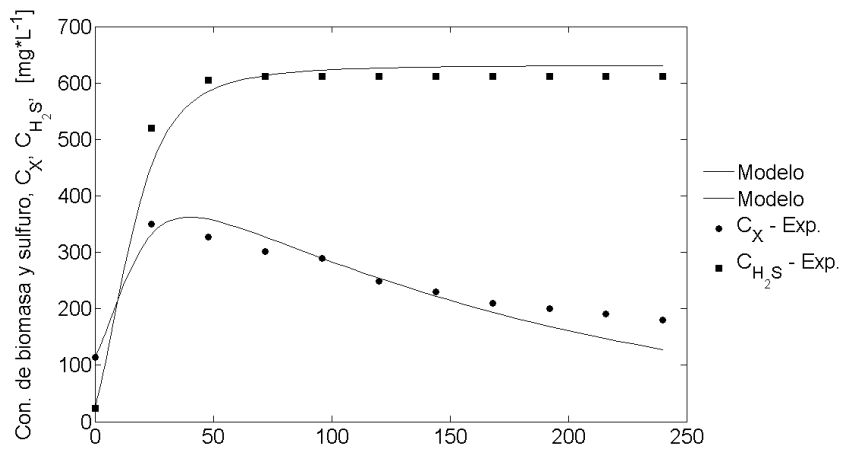


Figura 3.14: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.

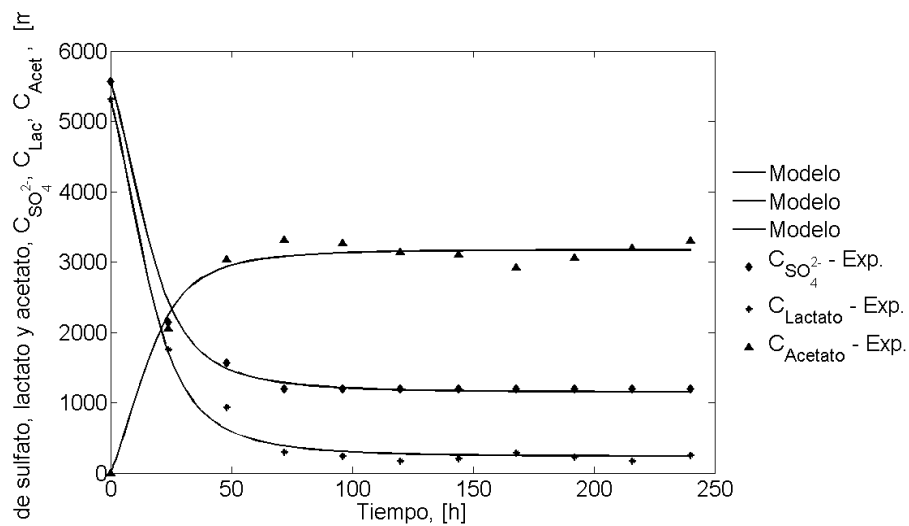


Figura 3.15: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} como sustrato limitante en el modelo cinético de Levespiel.

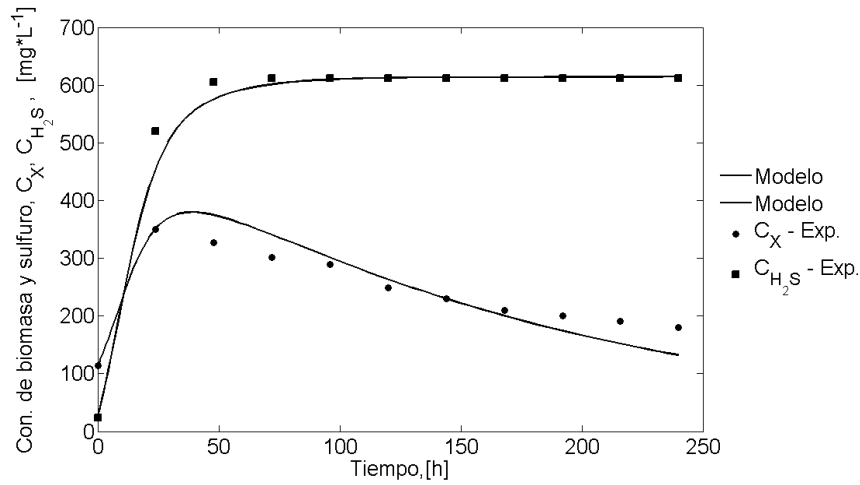


Figura 3.16: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustratos limitantes en el modelo cinético de Levespiel.

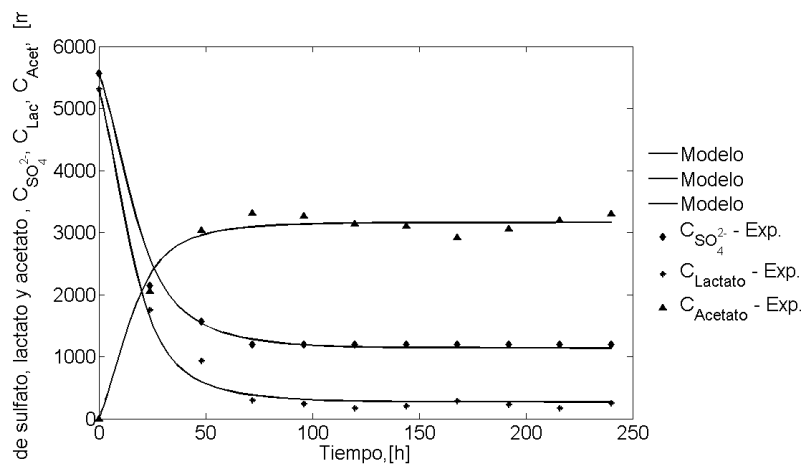


Figura 3.17: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Lact} y $C_{SO_4^{2-}}$ como sustratos limitantes en el modelo cinético de Levespiel.

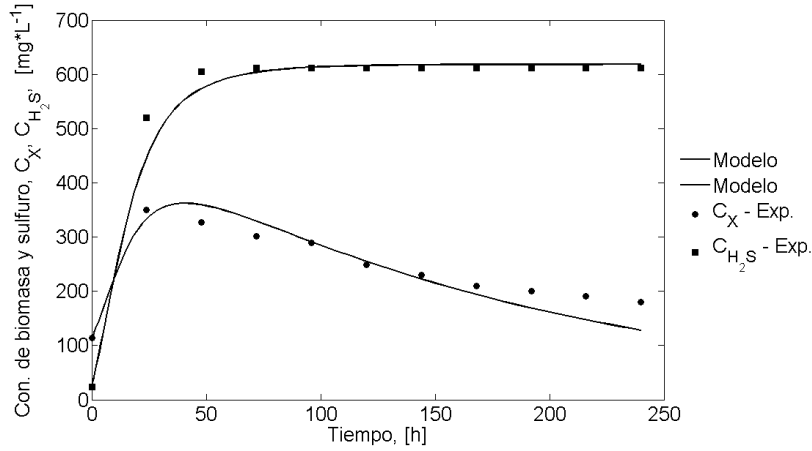


Figura 3.18: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para C_X y C_{H_2S} , con C_{Act} y C_{H_2S} como productos inhibitorios en el modelo cinético.

Modelo cinético para los dos efectos inhibitorios

En el trabajo de Elies y col. (1992) se reportó que los productos principales del PSR, sulfuro de hidrógeno y acetato, tienen un efecto inhibitorio sobre el crecimiento celular en cultivos utilizando bacterias sulfato reductoras. Para inferir si con estos dos productos se pueden identificar el PSR para *D. alaskensis* 6SR, se consideró el siguiente modelo cinético, que considera el efecto inhibitorio de acetato y sulfuro:

$$\frac{\mu(C_{Acet}, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} = \left[\left[1 + \frac{C_{Acet}}{C_{Acet}^*} \right]^m \right]^{-1} \times \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \quad (3.41)$$

El vector θ se define en (3.42) y sus valores de los parámetros estimados se dan en (3.43). Los resultados se muestran en las Figuras 3.18-3.19, se puede observar el correcto desempeño del modelo frente a las observaciones experimentales.

$$\theta = \left[\mu_{\text{máx}} \quad K_1 \quad K_2 \quad K_3 \quad K_4 \quad C_{H_2S}^* \quad m \quad n \right] \quad (3.42)$$

$$\theta = \left[0,1639 \quad 12,0858 \quad 1,6273 \quad 13,8911 \quad 9,1732 \quad 616,8726 \quad 0,6341 \quad 0,9966 \right] \quad (3.43)$$

En la práctica, no siempre es posible tener la medición de todos los estados (los componentes (ξ)), debido a que no existe el sensor adecuado o por el costo del mismo, por lo cual, cuando es posible se hace uso de modelos reducidos, no sólo en la dinámica completa del proceso sino que además en la estructura del modelo cinético

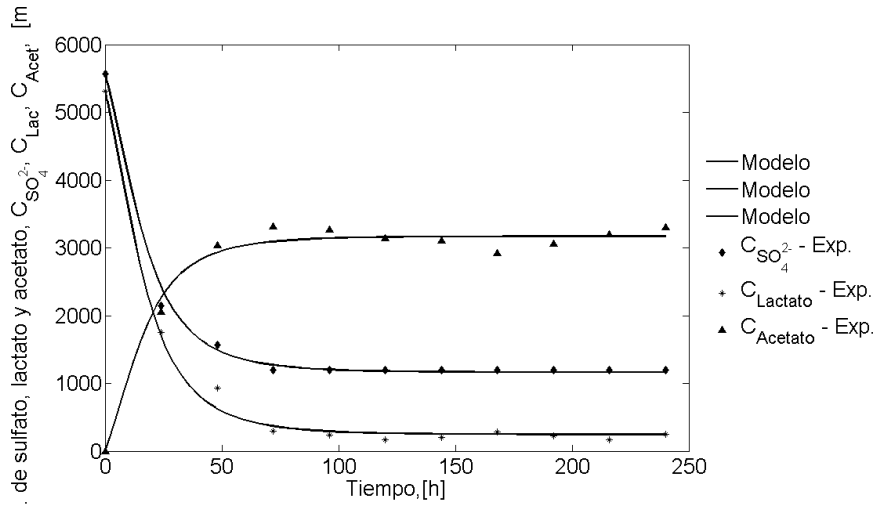


Figura 3.19: Comparación entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el modelo para $C_{SO_4^{2-}}$, C_{Lact} y C_{Act} , con C_{Act} y C_{H_2S} como productos inhibitorios en el modelo cinético.

como alternativa con fines de control del proceso, en particular por la no linealidad de los modelos cinéticos. Para observar la capacidad de predicción del modelo cinético propuesto por Levenspiel, se consideró el modelo reducido del sistema (3.9-3.13) con $\mathbf{D} = \mathbf{0}$ (cultivo e lote) y $\boldsymbol{\xi}^T = [\xi_1, \xi_2, \xi_3]$, donde $\xi_1 = C_X$, $\xi_2 = C_{SO_4^{2-}}$, $\xi_3 = C_{H_2S}$ con la estructura del modelo cinético como (3.33). En este caso particular, el objetivo es observar si con el uso reducido del sistema (3.9-3.13), se logra la identificación del PSR para *D. alaskensis* 6SR. Los resultados se muestran en las Figuras 3.20-3.21, se puede apreciar que el modelo cinético (3.33) identifica de manera aceptable el sistema reducido. Los valores de los parámetros estimados se presenta en (3.45). El vector de parámetros θ se define en (3.44).

$$\boldsymbol{\theta} = \left[\mu_{\text{máx}} \quad k_S \quad K_1 \quad K_2 \quad C_{H_2S}^* \quad n \right] \quad (3.44)$$

$$\boldsymbol{\theta} = \left[0,2488 \quad 3145 \quad 12,0659 \quad 1,6278 \quad 624,1892 \quad 1,1022 \right] \quad (3.45)$$

De acuerdo con los resultados obtenidos el vector de parámetros cinéticos estimados más importantes (3.46) del sistema (3.9-3.13) se resumen en (3.47). Un aspecto importante de estos datos, es que el % del coeficiente de variación de los parámetros de rendimiento fue menor al 10%.

$$\bar{\boldsymbol{\theta}} = \left[\bar{\mu}_{\text{máx}} \pm SD \quad \bar{k}_S \pm SD \quad \bar{K}_1 \pm SD \quad \bar{K}_2 \pm SD \quad \bar{K}_3 \pm SD \quad \bar{K}_4 \pm SD \quad \bar{C}_{H_2S}^* \pm SD \quad \bar{n} \pm SD \right] \quad (3.46)$$

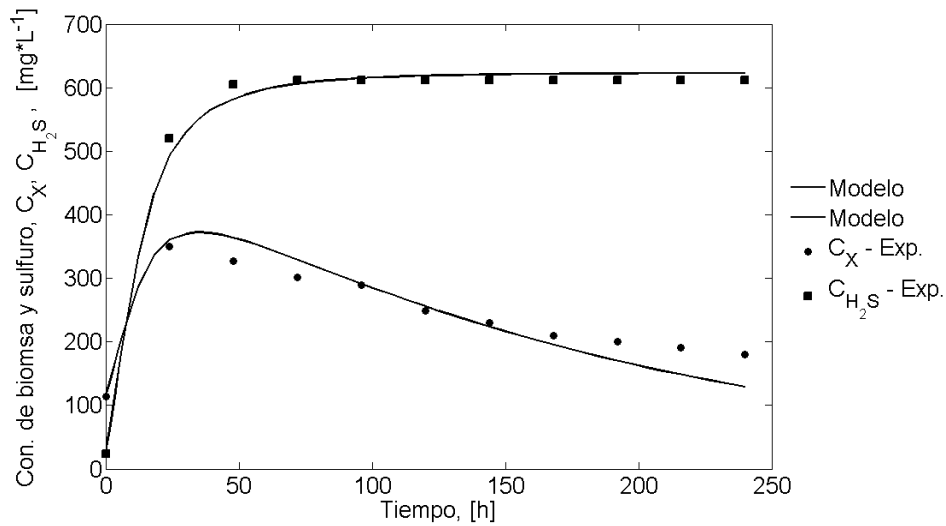


Figura 3.20: Comparación entre los datos experimentales y la respuesta del modelo para C_X y C_{H_2S} en el modelo cinético de Levenspiel en función de sulfato y sulfuro.

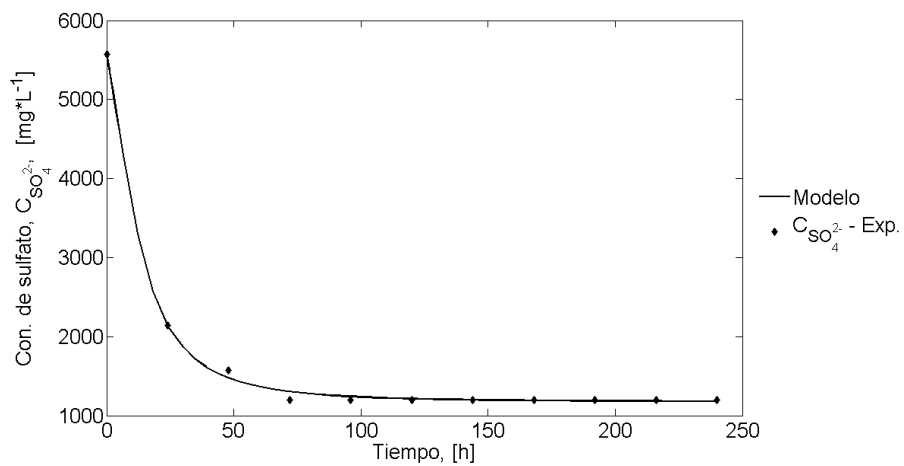


Figura 3.21: Comparación entre los datos experimentales y la respuesta del modelo para $C_{SO_4^{2-}}$ en el modelo cinético de Levenspiel en función de sulfato y sulfuro.

donde $\bar{\bullet}$, representa el valor promedio y SD la desviación estándar de los parámetros estimados.

$$\bar{\theta} = \begin{bmatrix} \bar{\mu}_{\text{máx}} \pm SD = 0,1633 \pm 0,023 \\ \bar{k}_S \pm SD = 2307,8 \pm 119,76 \\ \bar{K}_1 \pm SD = 11,3 \pm 2,98 \\ \bar{K}_2 \pm SD = 1,69 \pm 0,094 \\ \bar{K}_3 \pm SD = 14,3 \pm 0,649 \\ \bar{K}_4 \pm SD = 9,03 \pm 0,391 \\ \bar{C}_{H_2S}^* \pm SD = 621,608 \pm 7,51 \\ \bar{n} \pm SD = 0,795 \pm 0,176 \end{bmatrix} \quad (3.47)$$

3.4.3. Identificación paramétrica para diferentes modelos cinéticos para el PSR en agua congénita

De acuerdo con los resultados reportados por Neria-González y col. (2006), la bacteria *D. alaskensis* 6SR, también puede crecer en agua congénita. El agua cogénita o de formación es agua salada que se encuentra en la roca, asociada al hidrocarburo en el yacimiento y que surge durante la extracción del mismo. Contiene sales como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros y puede tener metales. Se considera un subproducto no aprovechable. El Origen de agua de formación es agua de producción o formación es un tipo de agua sedimentaria producto de 150 millones de años de procesamiento natural y tiene niveles muy altos de salinidad y metales pesados. Es fuertemente salina, llegando a tener concentraciones de cloruros de sodio y otros sólidos en cantidades que pueden llegar a las 100,000 ppm (miligramos de sólidos por litro de agua). El agua de mar puede llegar a tener 35,000 ppm. La identificación paramétrica de la cinética de crecimiento de *D. alaskensis* 6SR creciendo en agua congénita se presenta a continuación.

Un procedimiento análogo al realizado para la identificación paramétrica de la cinética de crecimiento de la bacteria creciendo en medio Postgate C se realizó para identificar la cinética de crecimiento en agua congénita. En la Figura 3.22, se muestra el comportamiento de biomasa (a), sulfato (b) y sulfuro (c) para el PSR con *D. alaskensis* 6SR, cultivada en agua congénita. De acuerdo con las observaciones experimentales y al proceso de identificación paramétrica de la cinética, el modelo cinético propuesto por Monod ($\mu \left(C_{SO_4^{2-}} \right) = \mu_{\text{máx}} \frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_S + C_{SO_4^{2-}}}$), fue el modelo cinético no estructurado, que mejor representó a la cinética de crecimiento de la bacteria creciendo en agua congénita. El vector de parámetros θ estimado fue el siguiente:

$$\begin{aligned} \theta &= \left[\mu_{\text{máx}} \quad k_S \quad K_1 \quad K_2 \right] \\ \theta &= \left[0,035 \quad 0,9 \quad 3,84 \quad 4 \right] \end{aligned}$$

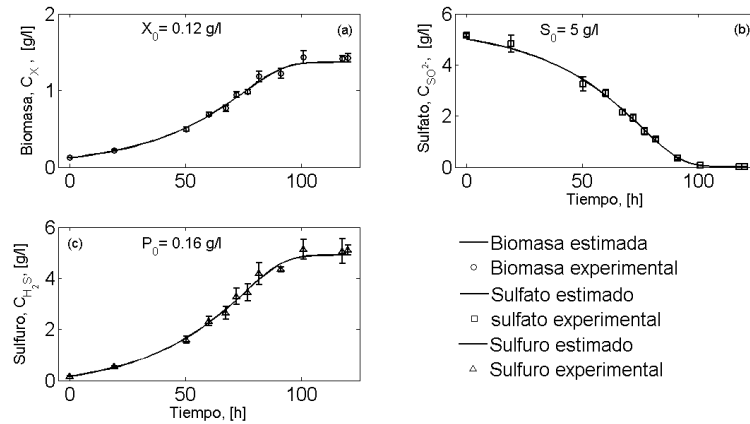


Figura 3.22: Variables de respuesta para los cultivos en lote, de la bacteria *D. alaskensis* 6SR cultivada en agua congénita. Las barras de desviación corresponden a tre replicas de los cultivos.

3.5. Modelamiento del sistema (PSR)

Un *sistema* representa una unidad donde se hacen tratamientos físicos o químicos de materiales que puede ser contrastada con un *modelo* que representa un descripción matemática del sistema real. La descripción de varios sistemas unidos entre sí por flujos comunes de materia y/o información constituyen un *proceso*. La salida del proceso es una función no solamente de las características de sus sistemas (o subsistemas) sino también de sus interacciones o interrelaciones. Una propiedad del sistema o de su entorno a la que se puede asignar valores numéricos arbitrarios se denomina como un *parámetro*. También puede ser una constante o el coeficiente en una ecuación.

Un aspecto importante relacionado con el estudio de un proceso, mediante la manipulación de su representación matemática o de su modelo físico, constituye una *simulación*.

Un análisis dinámico del PSR con *D. alaskensis* 6SR, considerando los modelos cinéticos propuestos por Levenspiel (utilizando medio Postgate C) y Monod (utilizando agua congénita suplementada con lactato de sodio) se presentará en el siguiente capítulo.

3.6. Conclusiones

Se identificó paramétricamente la cinética de crecimiento de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, con diferentes modelos cinéticos no estructurados a partir de observaciones experimentales de los cultivos en lote utilizando Postgate C y agua congénita como

medios de cultivo.

En la estructura de los modelos cinéticos se consideró reactivos, productos o una combinación de los anteriores ya sea con todos los componentes o parcialmente de la reacción básica del PSR.

El crecimiento de la bacteria en medio Postgate C, fue identificado paramétricamente con el modelo cinético de Levenspiel y en agua congénita como medio fue el modelo de Monod.

Capítulo 4

Dinámica del proceso sulfato reductor

4.1. Resumen

En este capítulo, se presenta el modelado matemático (obtención de las expresiones matemáticas) para el proceso sulfato reductor (PSR); es decir, las expresiones que describen las características dinámicas de éste proceso, para un caso particular de estudio con la bacteria sulfato reductora (BSR) *Desulfovibrio alaskensis* 6SR (*D. alaskensis* 6SR), para su posterior análisis y simulación del proceso.

En primer lugar, se presenta el modelado matemático para el PSR para la BSR *D. alaskensis* 6SR, la cual fue cultivada utilizando agua congénita (Neria-Gozález y col., 2004) como medio de cultivo. Para éste caso, el modelo cinético no estructurado propuesto por Monod, fue considerado como una aproximación para definir la dinámica del crecimiento celular de la bacteria, y en consecuencia el PSR para *D. alaskensis* 6SR. La dinámica del PSR en este caso fue definida con tres especies participantes en la reacción principal para el PSR característico de las bacterias sulfato reductoras: biomasa X , sulfato SO_4^{2-} , y sulfuro de hidrógeno H_2S , únicamente.

Un segundo modelo matemático es presentado también para el PSR bajo estudio, el cual consideró las mismas especies participantes en la reacción del PSR. Para éste segundo modelo, se consideró el modelo cinético no estructurado propuesto por Levenspiel como la mejor aproximación a la cinética de crecimiento de la BSR *D. alaskensis* 6SR creciendo en medio Postgate C, esto de acuerdo a las observaciones experimentales obtenidas en laboratorio en cultivos en lote de la bacteria como se ha demostrado en el capítulos anteriores.

Por otra parte, ambos modelos matemáticos propuestos, fueron analizados dinámicamente, a través, de simulaciones numéricas rigurosas para investigar la personalidad

del sistema; es decir, mediante diferentes características dinámicas de operación, se analizó la multiplicidad de estados, etc., con lo cual se definió un subconjunto de operación del reactor biológico para el PSR, considerando como estado inicial del PSR en la extrapolación a continuo de las observaciones experimentales. Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue el modelado matemático del PSR para la BSR *D. alaskensis* 6SR y el análisis dinámico de los modelos propuestos haciendo énfasis en la caracterización dinámica del PSR para posteriormente aplicar herramientas tradicionales de control sobre los modelos matemáticos desarrollados, para controlar el PSR en el reactor biológico, como se verá en capítulos posteriores.

4.2. Introducción a sistemas dinámicos

4.2.1. Definición de un sistema dinámico

La notación de un sistema dinámico es la formalización matemática del concepto científico general de un proceso determinista. Los estados futuros y pasados de cualquier sistema físico, químico, ecológico, económico, biológico, e incluso social puede ser predicho con un cierto grado, por el conocimiento de su estado presente y las leyes que gobiernan su evolución. Siempre que estas leyes no cambien en el tiempo, el comportamiento de tal sistema podría ser considerado como definido completamente por su estado inicial. Así, la noción de un sistema dinámico incluye un conjunto de sus posibles estados (espacio de estados) y una ley de la evolución de los estados en el tiempo. Vamos a discutir brevemente estos ingredientes separadamente y entonces daremos una definición formal de un sistema dinámico.

Todos los posibles estados de un sistema son caracterizados por los puntos de algún conjunto \mathbf{X} . Este conjunto de estados es llamado **espacio de estados del sistema**. En realidad, la especificación de un punto $x \in \mathbf{X}$ debe ser no solamente para describir la posición actual del sistema sino también para determinar su evolución. Diferentes ramas de la ciencia nos proporcionan apropiados espacios de estado. A menudo, los espacios de estados son llamados un espacio fase.

Para el caso particular de los sistemas que se abordarán en este trabajo, por ejemplo los reactores químicos y los llamados reactores biológicos. El estado de un reactor químico, considerando mezclado perfecto e isotérmico (dos hipótesis ampliamente aceptados por investigadores para simplificar el análisis de un reactor) es definido por la especificación de las concentraciones volumétricas de las n sustancias químicas que reaccion:

$$\mathbf{C} = (C_1, C_2, \dots, C_n)^T$$

Claramente, las concentraciones C_i deben de ser no negativas. En consecuencia, el

espacio de estados del reactor queda definido como sigue:

$$\mathbf{X} = \{C : \mathbf{C} = (C_1, C_2, \dots, C_n)^T \in \mathbb{R}^n, C_i > 0\}$$

Si la concentración cambia de punto a punto el estado del reactor es definido por la distribución de los reactivos $C_i(x)$, $i = 1, 2, \dots, n$. Estas funciones son definidas en el dominio espacial acotado Ω , el interior del reactor, y la caracterización local de las concentraciones de las sustancias cercas de un punto x . Por lo tanto, el espacio de estado \mathbf{X} en este caso es un espacio funcional compuesto de funciones de valores vectoriales $C(x)$, que satisfacen ciertas condiciones de suavidad y de contorno.

4.2.2. Tiempo

El principal componente de un sistema dinámico es una ley de evolución que determine el estado x_t del sistema en el tiempo t , siempre que el estado inicial x_0 es conocido. La manera más general para especificar la evolución es asumir que para dado $t \in \mathbf{T}$, un mapa φ^t es definido en el espacio de estados \mathbf{X} o una variedad en \mathbf{X} .

$$\varphi^t : \mathbf{X} \longrightarrow \mathbf{X}$$

que transforma un estado inicial $x_0 \in \mathbf{X}$ en algún estado $x_t \in \mathbf{X}$ en el tiempo t :

$$x_t = \varphi^t x_0$$

El mapa φ^t es a menudo llamado el *operador de evolución del sistema dinámico*. Y este podría ser conocido explícitamente; sin embargo, en muchos casos, éste es definido indirectamente y puede ser calculado solamente mediante aproximación. En el caso de tiempo continuo, la familia $\{\varphi^t\} t \in \mathbf{T}$ de evolución es llamada una variedad. En este trabajo, es definido por todos los pares $(x, t) \in \mathbf{X} \times \mathbf{T}$, con el operador de evolución definido en $t \in \mathbb{R}_+^1$.

Los operadores de evolución tienen dos propiedades naturales que reflejan el carácter determinista del comportamiento de los sistemas dinámicos:

1. La identidad sobre \mathbf{X} , $\mathbf{id} x = x$, para todo $x \in \mathbf{X}$, lo que implica que el sistema no cambia su estado espontáneamente:

$$\varphi^0 = \mathbf{id}$$

2. La identidad para todo $x \in \mathbf{X}$ y $t, s \in \mathbf{T}$, tal que ambos lados de la igualdad de la ecuación siguiente está definida.

$$\varphi^{t+s} = \varphi^t(\varphi^s x)$$

4.2.3. Definición formal de un sistema dinámico

De acuerdo con la información anterior ahora podemos dar una definición formal de un sistema dinámico.

Definición 4.1 Un sistema dinámico es un triple $\{\mathbf{T}, \mathbf{X}, \varphi^t\}$, donde \mathbf{T} es un conjunto de tiempo, \mathbf{X} es un espacio de estado, y $\varphi^t : \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}$ es una familia de operadores de evolución parametrizado por $t \in \mathbf{T}$ y satisfacen las propiedades 1 y 2.

4.2.4. Ecuaciones diferenciales y sistemas dinámicos

La forma más común para definir un sistema dinámico de tiempo continuo *es por ecuaciones diferenciales*. Suponga que el espacio de estados de un sistema es $\mathbf{X} = \mathbb{R}^n$ con coordenadas (x_1, x_2, \dots, x_n) . Si el sistema está definido sobre una variedad, estos se pueden considerar como coordenadas locales en él. *Muy a menudo la ley de evolución de los sistemas es dada implícitamente, en términos de las velocidades \dot{x}_i como funciones de las coordenadas (x_1, x_2, \dots, x_n) :*

$$\dot{x}_i = f(t, x_1, x_2, \dots, x_n), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.1)$$

Es decir, trataremos, con sistemas dinámicos, los cuales están modelados por un número finito de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden:

$$\dot{x}_1 = f(t, x_1, x_2, \dots, x_n, u_1, u_2, \dots, u_p) \quad (4.2)$$

$$\dot{x}_2 = f(x_1, x_2, \dots, x_n, u_1, u_2, \dots, u_p) \quad (4.3)$$

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

$$\dot{x}_n = f(t, x_1, x_2, \dots, x_n, u_1, u_2, \dots, u_p) \quad (4.4)$$

Donde $\dot{x}_i = dx/dt$ denota la derivada de x_i con respecto a la variable de tiempo t , y u_1, u_2, \dots, u_p son variables específicas de entrada. Llamamos a las variables x_1, x_2, \dots, x_n *las variables de estado*. Ellas representan la memoria que el sistema dinámico tiene de su pasado, como fue mencionado previamente. Por lo general, se utiliza la notación vectorial para describir la ecuación anterior en una forma compacta:

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad \mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_p \end{bmatrix} \quad \mathbf{f} = \begin{bmatrix} f_1(t, x, u) \\ f_2(t, x, u) \\ \vdots \\ f_n(t, x, u) \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

y describen las n ecuaciones diferenciales de primer orden como un vector de n ecuaciones diferenciales de primer orden:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (4.6)$$

Llamamos a la ecuación (4.6) la ecuación de estado, y refiere \mathbf{x} como el estado y \mathbf{u} como la entrada. También, asociamos con (4.6) otra ecuación,

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (4.7)$$

la cual define un vector de salida de dimensión q , que comprende variables de interés particular en el análisis del sistema dinámico, como variables que pueden ser físicamente medidas o variables las cuales que se requiere que se comporten de una manera determinada (variables controladas). Llamamos a la ecuación (4.7) la ecuación de salida y nos referiremos a las ecuaciones (4.6) y (4.7) juntas como el **modelo de espacio de estados**.

O bien podemos considerar el sistema dinámico en (4.6) que depende sobre ciertos parámetros $\boldsymbol{\theta}$ (Capítulo 3):

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \quad (4.8)$$

O también, (4.8) se puede definir de la forma siguiente,

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) + \mathbf{g}(\mathbf{x})\mathbf{u} \quad (4.9)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(t, \mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (4.10)$$

$\mathbf{f}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$ quedará definida por la cinética de reacción, que puede estar relacionada con una reacción química o biológica, $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ es el término de transporte y \mathbf{u} como se definió anteriormente.

4.3. Modelado matemático, análisis y simulación para el proceso sulfato reductor: caso particular de estudio para *D. alaskensis* 6SR

Para esta sección se hace uso de la información presentada en las secciones anteriores para modelar el proceso sulfato reductor (PSR) a través de un modelo matemático determinista (**modelado matemático**) para lo cual se han considerado los resultados presentados en los capítulos anteriores en lo referente a las observaciones experimentales con el objetivo de simular y analizar las propiedades dinámicas del PSR. Se presentan los resultados mediante simulación de los modelos matemáticos correspondientes al PSR.

Los modelos matemáticos presentados son *la extensión* de los modelos matemáticos dinámicos obtenidos en lote del bio-proceso de reducción anaeróbica de sulfato y reportados en el capítulo de identificación paramétrica del PSR.

La metodología que fue utilizada para el desarrollo de los modelos para el PSR consistió en el planteamiento de los balances de masa correspondientes a las dos fases

del sistema, líquida y gas; además del crecimiento celular, para todas las especies de interés presentes en ellas. En fase gas: H_2S , y en fase líquida: lactato Lac , sulfato SO_4^{2-} , sulfuro de hidrógeno H_2S , y acetato $Acet.$ y las bacterias dispersas, X . Y de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior, se consideró una cinética de tipo Monod para el crecimiento de la BSR *D. alaskensis* 6SR en agua congénita y el modelo de Levenspiel para cultivos en medio Postgate C con un sustrato limitante (sulfato) y un sustrato limitante-producto inhibitorio (sulfato-sulfuro de hidrógeno), respectivamente. Finalmente, la integración de los sistemas de ecuaciones algebraicas obtenidos se realizó mediante programas computacionales desarrollados en MatLab[®].

Una vez desarrollado cada modelo matemático del PSR (un modelo para el PSR en agua congénita y otro en medio Postgate C), se realizaron simulaciones computacionales con el objeto de aproximarse al diseño y operación de bio-procesos de reducción biológica de sulfato bajo diferentes condiciones de operación. Los resultados en las simulaciones son presentados en forma de gráficas, comentados y discutidos en cada caso.

4.3.1. Síntesis del modelo matemático de reducción de sulfato

El desarrollo de los modelos considero las siguientes hipótesis, con el único fin de simplificar el modelo, pero sin perder generalidad de los mismos:

1. El bio-reactor CSTR, es decir, el reactor biológico, es de mezcla perfecta y por tratarse de un proceso biológico opera a temperatura constante por lo que no se presentan efectos térmicos significativos.
2. La concentración de H_2S_g es muy pequeña ($H_2S_g \simeq 0$) y puede despreciarse cuando se utiliza un gas de arrastre inerte (por ejemplo, argón o nitrógeno).
3. El consumo celular de la fuente de carbono y energía (Lactato) en relación a la reducción de sulfato se considera constante (1,5). Esto equivale a proponer que existe una relación bien definida entre los rendimientos de sulfato y lactato.
4. La generación del producto metabólico celular HS^- es, en base molar, idéntica al consumo de sulfato.
5. La resistencia a la transferencia de masa gas-líquido para el sulfuro de hidrógeno, se describe adecuadamente por el coeficiente combinado de transferencia de masa gas-líquido reportado por Escobar y col., (2007), en los casos donde se requiera.
6. La fuerza iónica del sistema es pequeña (Escobar y col., 2007), de modo que no se afecta el equilibrio de las especies ionizadas.

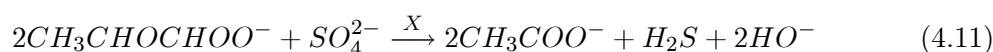
Especie	Nombre
$CH_3CHOCHOO^-$	lactato
SO_4^{2-}	sulfato
CH_3COO^-	acetato
H_2S	sulfuro
HO^-	hidroxilo
X	Biomasa

Cuadro 4.1: Reacción principal de PSR

7. Las velocidades de crecimiento específico celular para los modelos matemáticos están dadas por las expresiones de tipo Monod y Levenspiel para los cultivos de *D. alaskensis* 6SR en agua congénita y medio Postgate, respectivamente.

4.3.2. Balances de masa para el modelo matemático para el PSR

Como se mencionó previamente, el PSR se desarrolla en un reactor biológico (RB) y las principales especies químicas relacionadas con el proceso de remoción de sulfato guardan relación directa con la estequiometría definida en la Ec. (4.11):



En el Cuadro (4.1) se define cada una de las especies participantes en la reacción principal para el PSR

Es decir, la reducción biológica de un mol de sulfato por la BSR *D. alaskensis* 6SR requiere de dos moles de lactato y produce dos moles de acetato y un mol de sulfuro de hidrógeno (también conocido como ácido sulfhídrico). De acuerdo con las especies químicas en (4.11), se desarrollan los balances de masa para el bio-reactor.

4.3.3. Crecimiento celular:

Para la expresión de velocidad de crecimiento celular específica en este trabajo, es de tipo no estructurada y se indica como sigue:

$$\left(\frac{dC_X}{dt} \right)_{\text{crecimiento}} = \frac{\mu(\bullet)}{\mu_{\text{máx}}} \quad (4.12)$$

donde $\left(\frac{dC_X}{dt} \right)_{\text{crecimiento}}$ es la velocidad específica de crecimiento ($mgL h^{-1}$ o $gL h^{-1}$), $\mu_{\text{máx}}$ velocidad específica máxima de crecimiento celular (h^{-1})

4.3.4. Biomasa:

La biomasa se encuentra suspendida en la fase líquido del reactor (o volumen de reacción, V_R), considerando que la alimentación no contiene biomasa reductora de

sulfato, la Ec. (4.13) representa el balance para la biomasa:

$$\frac{dC_X}{dt} = C_X \left(\mu(\bullet) - k_d - \frac{F_{20}}{V_R^{RB}} \right) \quad (4.13)$$

donde C_X es la concentración de biomasa (mgL^{-1}), k_d es la tasa de muerte celular (h^{-1}), $D = \frac{F_{20}}{V_R^{RB}}$ es coeficiente de dilución (o tasa de dilución) (h^{-1}), F_{20} es el flujo volumétrico de alimentación (Lh^{-1}), y V_R^{RB} es volumen de operación en el reactor.

4.3.5. Lactato:

El lactato para el PSR utilizando a la BSR *D. alaskensis* 6SR, representa la fuente carbono y energía y se alimenta al RB como lactato de sodio, la Ec. (4.14) representa el balance de masa respectivo:

$$\frac{dC_{Lac}}{dt} = q_{Lac}C_X + \frac{F_{20}}{V_R^{RB}} (C_{Lac}^{in} - C_{Lac}) \quad (4.14)$$

donde C_{Lac} es la concentración de lactato (mgL^{-1}), C_{Lac}^{in} es la concentración de alimentación de lactato en el flujo volumétrico de alimentación al reactor (Lh^{-1}), q_{Lac} es velocidad específica de consumo de lactato (h^{-1}).

Con q_{Lac} definido de la siguiente manera:

$$q_{Lac} = -Y_1\mu(\bullet) \quad (4.15)$$

donde $Y_1 = \frac{1}{Y_{\frac{X}{Lac}}}$ es el rendimiento celular en células por mol de lactato.

4.3.6. Sulfato:

El sulfato se alimenta como sulfato de sodio en solución al RB a concentración constante. Si el rendimiento respecto de la biomasa formada por mol de sulfato consumido es definido, la Ec. (4.16) representa el balance de masa respectivo:

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = q_{SO_4^{2-}}C_X + \frac{F_{20}}{V_R^{RB}} (C_{SO_4^{2-}}^{in} - C_{SO_4^{2-}}) \quad (4.16)$$

donde $C_{SO_4^{2-}}$ es la concentración de sulfato (mgL^{-1}), $C_{SO_4^{2-}}^{in}$ es la concentración de alimentación de sulfato en el flujo volumétrico de alimentación al reactor (h^{-1}).

Con $q_{SO_4^{2-}}$ definido de la siguiente manera:

$$q_{SO_4^{2-}} = -Y_2\mu(\bullet) \quad (4.17)$$

donde $Y_2 = \frac{1}{Y_{\frac{X}{SO_4^{2-}}}}$ es el rendimiento celular en células por mol de lactato.

4.3.7. Sulfuro de hidrógeno total:

El balance de masa para el sulfuro de hidrógeno total, se presenta en la Ec. (4.18):

$$\frac{dC_{H_2S_T}}{dt} = q_{H_2S}C_X - \frac{F_{20}}{V_{RB}}C_{H_2S_T} \quad (4.18)$$

donde $C_{H_2S_T}$ es la concentración de sulfuro total (mgL^{-1}).

Con $q_{H_2S_T}$ definido de la siguiente manera:

$$q_{H_2S_T} = Y_3\mu(\bullet) \quad (4.19)$$

donde $Y_3 = \frac{1}{Y \frac{X}{H_2S_T}}$ es el rendimiento.

4.3.8. Acetato:

El acetato es el producto metabólico de la oxidación de la fuente carbono y energía, la relación molar entre el lactato consumido y la formación de acetato es unitaria. La Ec. (4.20) representa el balance de masa respectivo:

$$\frac{dC_{Acet}}{dt} = q_{SO_4^{2-}}C_X - \frac{F_{20}}{V_{RB}}C_{Acet} \quad (4.20)$$

donde C_{Acet} es la concentración de sulfato (mgL^{-1}).

Con q_{Acet} definido de la siguiente manera:

$$q_{Acet} = Y_4\mu(\bullet) \quad (4.21)$$

donde $Y_4 = \frac{1}{Y \frac{X}{Acet}}$ es el rendimiento.

Adicionalmente se pueden considera también los balances de masa para las diferentes especies de sulfuro: el ion sulfhidrato, el ion sulfuroso, y también el sulfuro de hidrógeno en la fase líquido como en el gas.

4.3.9. Ion sulfhidrato:

El ion sulfhidrato, HS^- , es el producto metabólico de la oxidación de la fuente carbono y energía y la reducción de sulfato, y la relación molar entre el sulfato consumido y el ion sulfhidrato es unitaria (4.11), de modo que su producción es unitaria. A demás, está en equilibrio con las especies H_2S , S^{2-} , éste último en concentración despreciable al pH del sistema, de acuerdo con las observaciones experimentales del PSR (es decir, $pH \in [7 - 8]$). La Ec. (4.22) representa el balance de masa respectivo:

$$\frac{dC_{HS^-}}{dt} = I_1 - I_2 + q_{SO_4^{2-}}C_X \frac{F_{20}}{V_{RB}}C_{HS^-} \quad (4.22)$$

donde C_{HS^-} es la concentración del ion sulfhidrato (mgL^{-1}), I_1, I_2 son los equilibrios de ionización. Con I_1, I_2 definidos según las Ec. (4.23) y (4.24):

$$I_1 = k_{11} [C_{H_2S}] \quad (4.23)$$

$$I_2 = k_{12} [C_{HS^-}] [C_{H^+}] \quad (4.24)$$

donde $[C_{H^+}]$ es la concentración de iones hidronio (mgL^{-1}), k_{11} y k_{12} son las constantes cinéticas de los equilibrios de ionización

4.3.10. Sulfuro de hidrógeno acuoso:

El sulfuro de hidrógeno acuoso se forma de su equilibrio de ionización con el ion sulfhidrato HS^- y el ion sulfuro S^{2-} , este último de concentración despreciable al pH del sistema ($pH = 7,0$), además este puede reabsorberse de la fase gas, desde donde se puede asumir que es removido utilizando un gas de arrastre (por ejemplo, argón o nitrógeno). La Ec.(4.25) presenta el balance de masa respectivo:

$$\frac{dC_{H_2S(ac)}}{dt} = -I_1 + I_2 + (k_L a)_{H_2S} \left(C_{H_2S(ac)} - \frac{C_{H_2S(gas)}}{H_{H_2S}} \right) - \frac{F_{20}}{V_R^{RB}} C_{H_2S(ac)} \quad (4.25)$$

donde: $C_{H_2S(ac)}$ es la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase acuosa (mgL^{-1}), $C_{H_2S(gas)}$ es la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase gas (mgL^{-1}), coeficiente combinado de transferencia de masa para H_2S (h^{-1}) (Escobary col., 2007), H_{H_2S} constante de Henry para el equilibrio gas-líquido de H_2S .

4.3.11. Sulfuro de hidrógeno en la fase gas:

El sulfuro de hidrógeno de la fase gas proviene de la fase líquida desde donde es transferido como resultado del equilibrio y arrastrado por las otras especies gaseosas como CO_2 y por algún gas de arrastre alimentado al RB. La ecuación de balance de masa es la Ec. (4.26):

$$\frac{dC_{H_2S(gas)}}{dt} = -I_1 + I_2 + (k_L a)_{H_2S} \left(\frac{C_{H_2S(gas)}}{H_{H_2S}} - C_{H_2S(ac)} \right) \left(\frac{V_R^{RB}}{V_G} \right) - F_s \frac{C_{H_2S(gas)}}{V_G} \quad (4.26)$$

donde: V_R^{RB} es el volumen de la fase líquida (o volumen de reacción) (L), V_G es el volumen de la fase gas (L), y F_s es el flujo volumétrico del efluente de H_2S (Lh^{-1}). Y de acuerdo con la hipótesis (2), la Ec. (4.26) no aporta información relevante cuando se considera el arrastre del gas H_2S en RB.

4.4. Modelo matemático para el PSR utilizando como medio de cultivo agua congénita

De acuerdo con el PSR con la BSR *D. alaskensis* 6SR, utilizando como medio de cultivo agua congénita, la dinámica del proceso puede ser aproximada utilizando el modelo cinético de Monod, por lo cual el modelo cinético en la Ec. (4.12) tiene la siguiente forma:

$$\left(\frac{dC_X}{dt}\right)_{\text{crecimiento}} = \mu(C_{SO_4^{2-}}) = \mu_{\text{máx}} \frac{C_{SO_4^{2-}}}{k_{SO_4^{2-}} + C_{SO_4^{2-}}} \quad (4.27)$$

donde: $k_{SO_4^{2-}}$ es constante de afinidad respecto al sulfato (mgL^{-1}), y $\mu_{\text{máx}}$ es la velocidad específica de crecimiento máxima (h^{-1}).

Para este modelo cinético, se considera que está definido por dos parámetros:

$$\theta = \left[\mu_{\text{máx}}, k_{SO_4^{2-}} \right] \quad (4.28)$$

Para modelar y simular el PSR de la BRS *D. alaskensis* 6SR, tres fueron los balances de masa suficientes para el proceso: biomasa X , sulfato SO_4^{2-} y sulfuro de hidrógeno total $C_{H_2S_T}$, Ecs. (4.13), (4.14) y (4.16) respectivamente y considerando los tres balances de masa anteriores el vector de parámetros queda definido como en la Ec. (4.29):

$$\theta = \left[\mu_{\text{máx}}, k_{SO_4^{2-}}, Y_2, Y_3 \right] \quad (4.29)$$

Considerando el balance de masa para el sulfuro total (4.18), éste está definido por la Ec. (4.30):

$$C_{H_2S_T} = C_{H_2S(ac)} + C_{HS^-} + C_{S^{2-}} \quad (4.30)$$

podemos estudiar la distribución de los sulfuros.

4.4.1. Distribución de sulfuros

Los sulfuros en el reactor biológico pueden estar presentes en forma soluble e insoluble dependiendo de los cationes con los cuales son asociados, en este estudio se considero que la presencia de cationes, como iones metálicos sólo estuvieron presentes en los cultivos donde se utilizo medio Postgate C suplementado con $Cr(VI)$ o agua congénita como medio de cultivo, en contraste en los cultivos en medio Postgate C, libre de cationes metálicos, en este caso se trato de un cultivo axénico (es decir, un cultivo puro). En el medio del reactor biológico (es decir, en medio acuoso) el sulfuro de hidrógeno se comporta como un ácido débil el cual se ioniza dependiendo del valor de pH . De esta manera, es posible tener HS^- , H_2S y S^{2-} en solución. A pH neutral

$T \text{ } ^\circ C$	Cte. de ionización		Coefficiente de absorción
	(molesL^{-1})	(mgL^{-1})	α
18	9.1×10^{-8}	2912×10^{-6}	2.72
25	11.2×10^{-8}	3584×10^{-6}	2.28
35	14.9×10^{-8}	4768×10^{-6}	1.83
37.5	15.9×10^{-8}	5088×10^{-6}	1.74
45	19.4×10^{-8}	6208×10^{-6}	1.52

Cuadro 4.2: Valores para constantes de equilibrio para sulfuro

requerido para el tratamiento anaerobio de sulfatos, solamente la primera disociación del sulfuro de hidrógeno es de importancia, como sigue:



Considerando la ley de acción de masas en la Ec. (4.31), el equilibrio esta dado en la Ec. (4.32):

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]_{(ac)}} \quad (4.32)$$

Debido a la solubilidad del sulfuro de hidrógeno, una cierta porción que se forma se escapará con el gas producido en el reactor biológico, existiendo un equilibrio resultante entre las fases líquido y gas. El equilibrio resultante entre sulfuro de hidrógeno restante en el líquido en el reactor biológico y en la fase gas por encima se rige por la Ley de Henry como sigue:

$$[H_2S_{(ac)}] = \alpha [H_2S_{(gas)}] \quad (4.33)$$

Aquí, $[H_2S_{(ac)}]$ y $[H_2S_{(gas)}]$ son expresados en unidades de mgL^{-1} de líquido, y molesL^{-1} de gas, respectivamente. Valores de la constante de equilibrio K_1 , y del coeficiente de absorción α , para sulfuro son mostrados en el Cuadro (4.2). Para varias temperaturas.

Una consideración de la relación entre pH y las diferentes formas de sulfuro soluble (ión sulfhídrico HS^- , e ión sulfuroso S^{2-}), así como también la solubilidad del sulfuro de hidrógeno (H_2S) por sí sólo, *permite la predicción* de la distribución de los sulfuros entre las fases gas y líquido. Considerando el balance en la Ec. (4.30), y además que a $pH = 7$, $[S^{2-}] \simeq 0$ (o $C_{S^{-2}}$) y para mejor comodidad del manejo de las expresiones manejamos las concentraciones de las especies de sulfuro en corchetes. Como la ley de acción masa definida en (4.32), con lo cual se tiene que:

$$[H_2S]_{Total} = [H_2S]_{(ac)} + [HS^-] \quad (4.34)$$

Y considerando la Ec. (4.32):

$$[H_2S]_{Total} = [H_2S]_{(ac)} + \frac{K_1 [H_2S]_{(ac)}}{[H^+]} \quad (4.35)$$

$$[H_2S]_{Total} = [H_2S]_{(ac)} \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right) \quad (4.36)$$

Con la Ec. (4.33):

$$[H_2S]_{Total} = \alpha [H_2S_{(gas)}] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right) \quad (4.37)$$

$$[H_2S_{(gas)}] = \frac{[H_2S]_{Total}}{\alpha \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right)} \quad (4.38)$$

De acuerdo con la Ec. (4.38), se puede observar que la dinámica de $[H_2S_{(gas)}]$ es una función del pH y la temperatura (es decir, para un determinado valor de α). Para el sistema bajo estudio $T \simeq 37^\circ C$.

Además, si consideramos que el hecho que a $pH = 7$, $[S^{2-}] \simeq 0$ se puede expresar la concentración de $[HS^-]$ en función de $[H_2S]_{Total}$:

$$[HS^-] = \frac{[H_2S]_{Total}}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right)} \quad (4.39)$$

De esta manera a través de tres de las principales variables del PSR: C_X , $C_{SO_4^{2-}}$, $C_{H_2S_T}$ o $[X]$, $[S]$ y $[P]$, respectivamente se puede analizar el comportamiento de la distribución de los sulfuros: $[H_2S_{(gas)}]$ y $[HS^-]$ en el RB. Considerando lo anterior ya se está en condiciones de analizar el comportamiento del bio-reactor. Los aspectos más importantes en el análisis de la dinámica del RB son: (1) caracterizar la dinámica de las especies en el reactor y (2) maximizar la producción de sulfuro de hidrógeno. Esto último, está relacionado directamente con el consumo de sulfato. Encontrar las condiciones de operación en el RB para una máxima producción de sulfuro de hidrógeno es importante desde el punto de vista de aplicación de un sistema de control para regular el consumo de sulfato en el RB.

4.5. Resultados y discusión

4.5.1. Análisis de bifurcación del RB

Un análisis de bifurcación del PSR se realizó considerando el coeficiente de dilución o tasa de dilución (D) como parámetro de bifurcación. El comportamiento dinámico del RB, frente a diferentes valores de D ($D \in [0 - 0,03 h^{-1}]$) se realizó para observar el comportamiento dinámico de las variables del reactor: biomasa X , sulfato S ,

y producto P (sulfuro de hidrógeno) H_2S . El análisis se realizó considerando diferentes concentraciones de alimentación de sulfato al reactor ($S \in [1 - 5 \text{ mgL}^{-1}]$). En la Figura 4.1 se muestra el comportamiento de los equilibrios para la concentración de biomasa $[X]$, para las diferentes concentraciones de alimentación de sulfato. Obsérvese que no se presenta multiplicidad de estados; es decir, no hay para un mismo valor del parámetro D que corresponda a diferentes valores de biomasa. Es claro que para una mayor concentración de sulfato de alimentación al RB se observa una mayor producción de biomasa. De acuerdo a los diagramas de equilibrio, los puntos de equilibrio que caracterizan al RB son aquellos que corresponde a la solución trival; es decir, cuando se lava el cultivo (puntos de equilibrio BP) y en lote (puntos de equilibrio H). El comportamiento de los equilibrios para H_2S se muestra en la Figura 4.2, desde luego a mayor consumo de sulfato se presentó una producción de H_2S directamente proporcional al consumo de sulfato. Los equilibrios para el sulfato se muestran en la Figura 4.3, obsérvese que para todo el dominio de las concentraciones de alimentación de sulfato, describen trayectorias de equilibrio semejantes. Se puede ver que considerando un dominio en D entre los puntos A y B se observa un consumo de sulfato que garantiza que la concentración residual de sulfato en el RB sea menor o igual a $0,5 \text{ gL}^{-1}$, que es el valor que marca la norma ($\leq 0,5 \text{ gL}^{-1}$). De la Figura 4.3, la producción de H_2S en el dominio A-B; es decir, $0,01 - 0,013 \text{ h}^{-1}$ se incrementa al aumentar la concentración en la alimentación de sulfato al RB. Por tanto, se puede considerar que el dominio para D en $0,01 - 0,013 \text{ h}^{-1}$ es un dominio de operación del RB considerando como objetivo la producción alta de H_2S .

4.5.2. Region óptima de operación

El comportamiento de las variables de estado considerando el dominio $D \in [0,01 - 0,03 \text{ h}^{-1}]$ y tomando como base un valor de $D = 0,01 \text{ h}^{-1}$ como un estado de operación óptimo del RB debido a que con tal condición de operación se garantiza una concentración residual de sulfato por abajo de $0,5 \text{ gL}^{-1}$ a la salida del RB. En la Figura 4.4 se muestra la superficie ($[X] - [P] - t$), en la cual se muestran múltiples trayectorias. Todas las trayectorias consideran como estado inicial las condiciones experimentales para los cultivos de *D. alaskensis* 6SR en lote. La trayectoria indicada con el marcador rojo (documento en PDF o gris para el documento impreso), corresponde a las observaciones experimentales en lote para los cultivos de la bacteria *D. alaskensis* 6SR.

La trayectoria indicada con marcadores blancos corresponde a una condición de operación de $D = 0,01 \text{ h}^{-1}$, indicada como el punto A. Otras trayectorias con diferente condición de operación para D ($D \in [0 - 0,03 \text{ h}^{-1}]$) se indican con marcadores negros, que corresponde al estado final de equilibrio alcanzado. Obsérvese que $[X] - [P]$ para el

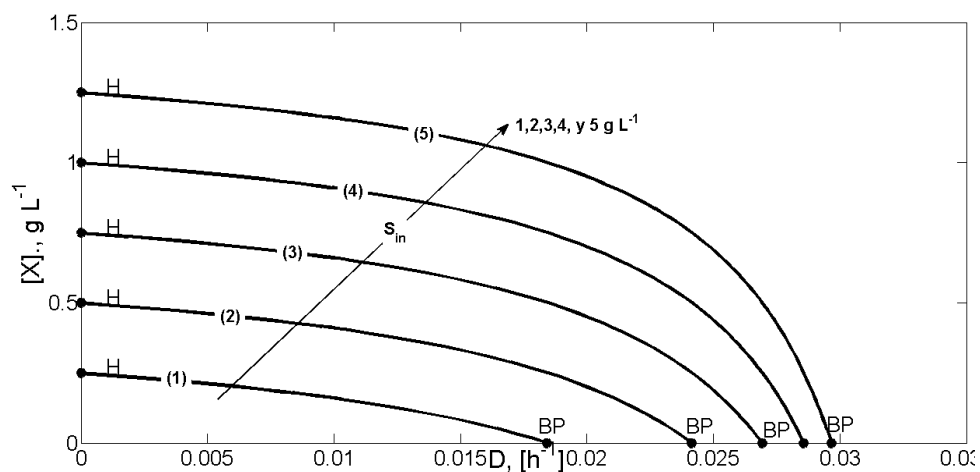


Figura 4.1: Diagrama de bifurcación para el biomasa ($[X]$) en el PSR considerando como parámetro de bifurcación el coeficiente de dilución o tasa de dilución $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$.

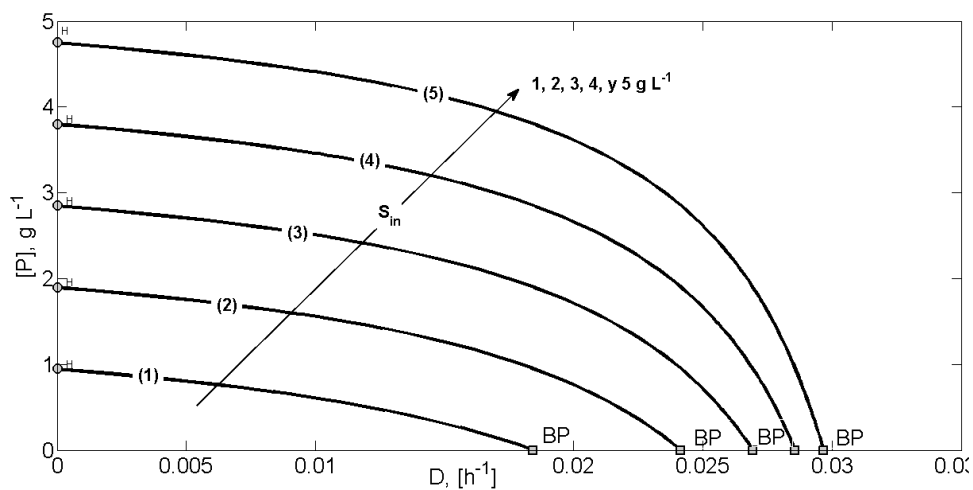


Figura 4.2: Diagrama de bifurcación para el sulfuro ($[P]$) en el PSR considerando como parámetro de bifurcación el coeficiente de dilución o tasa de dilución $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$.

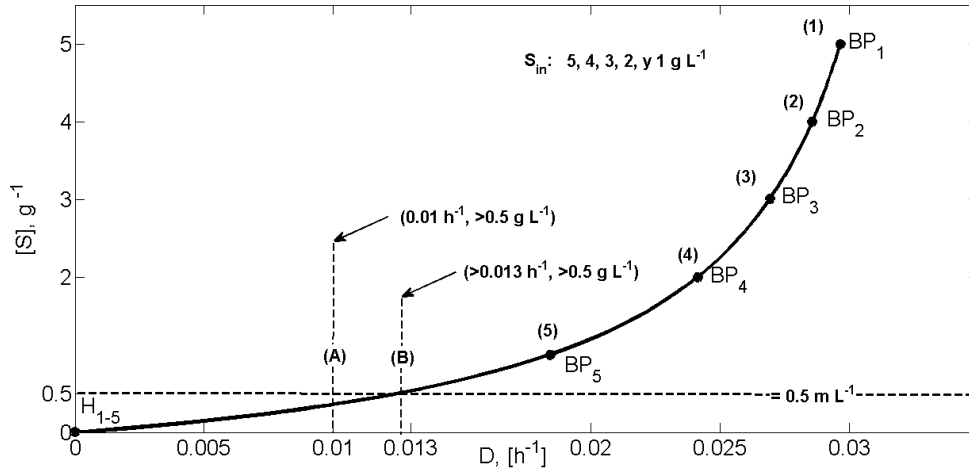


Figura 4.3: Diagrama de bifurcación para el sulfato ($[S]$) en el PSR considerando como parámetro de bifurcación el coeficiente de dilución o tasa de dilución $D \in [0 - 0,03\text{h}^{-1}]$.

dominio de t se indica como la superficie S_1 . Las superficies $[S] - [P] - t$ y $[X] - [S] - t$, como S_2 y S_3 , respectivamente se presentan en las Figuras 4.5 y 4.6, como para el caso anterior también todo el dominio de se toma como estado inicial las observaciones experimentales de los cultivos en lote para la bacteria *D. alaskensis* 6SR. Los dominios anteriores pertenecen a un subespacio de la variedad en el dominio \mathbf{X} del PSR.

Un análisis similar para el PSR considerando el modelo cinético de Levenspiel, reveló que el comportamiento de la producción de sulfuro de hidrógeno en el RB fue una función directa del consumo de sulfato en el reactor (datos no presentados).

4.5.3. Dinámica de las especies de sulfuro

Para analizar el comportamiento de las concentraciones de las diferentes especies de sulfuro ($[H_2S]_{\text{Total}}$, $[HS^{-1}]$, $[H_2S]_{\text{gas}}$) en el RB en lote ($D = 0 \text{ h}^{-1}$) y en continuo ($D = 0,01 \text{ h}^{-1}$) para el PSR considerando los dos modelos cinéticos de Monod y Levenspiel. Se realizaron simulaciones numéricas con condiciones iniciales y condiciones de operación muy cercanas. En la Figura 4.7 se muestra el comportamiento en lote y en continuo de las especies de sulfuro en líquido y fase gas en el RB. Para estas simulaciones se consideró como estado inicial las observaciones experimentales de los cultivos de *D. alaskensis* 6SR en lote. La más alta producción de sulfuro en la fase gas se observó en los cultivos en lote en comparación con el cultivo en continuo. El comportamiento de biomasa y sulfato se muestran en la Figura 4.8, obsérvese el consumo de sulfato en el cultivo en lote en un horizonte de tiempo de 100 h , éste tiempo no está

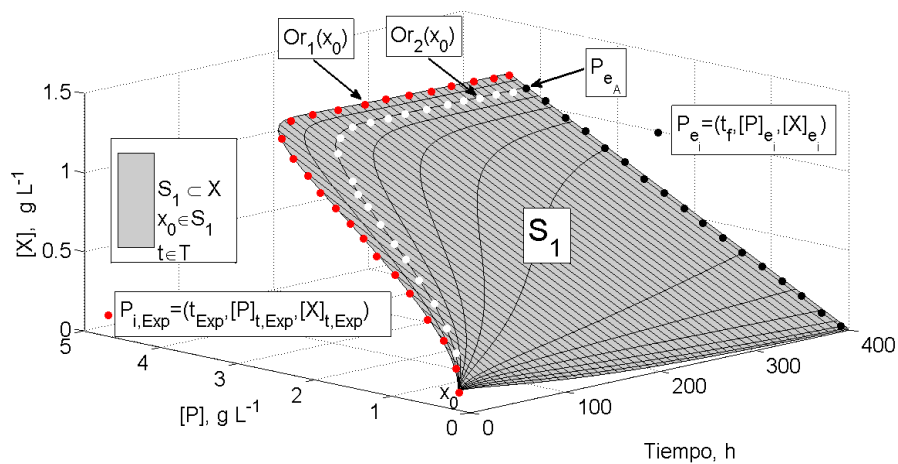


Figura 4.4: Superficie de las trayectorias $[X] - [P] - t$, para el PSR en el dominio $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$.

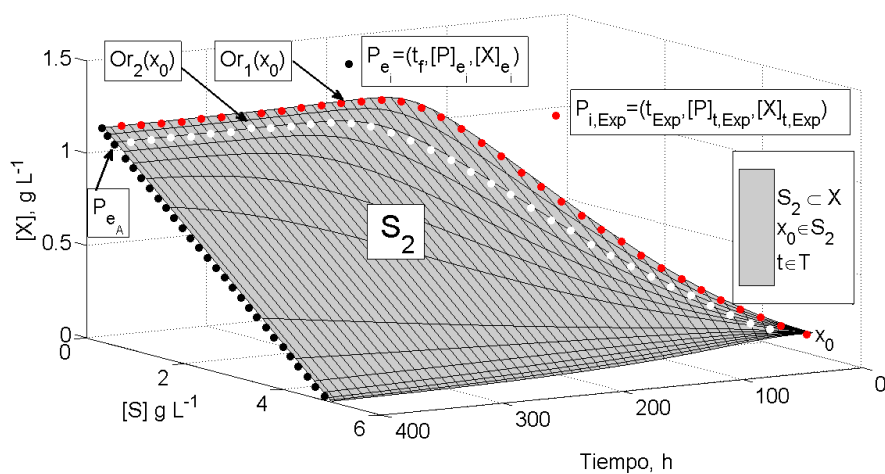


Figura 4.5: Superficie de las trayectorias $[S] - [P] - t$, para el PSR en el dominio $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$.

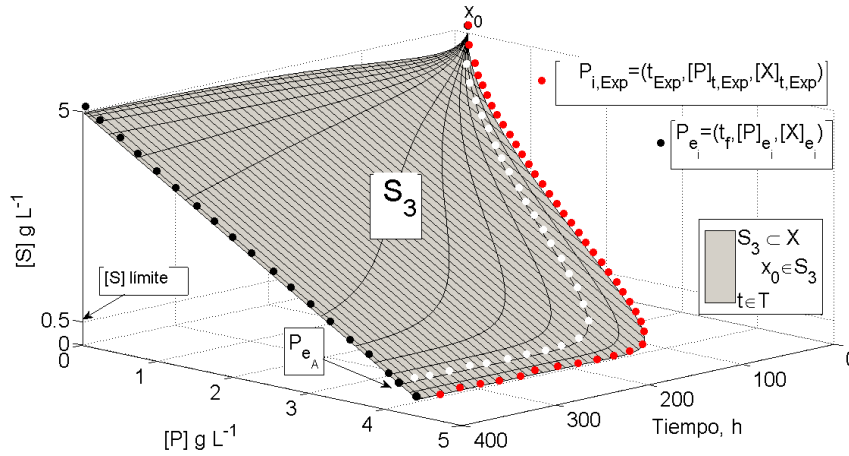


Figura 4.6: Superficie de las trayectorias $[X] - [S] - t$, para el PSR en el dominio $D \in [0 - 0,03h^{-1}]$.

lejos de las observaciones experimentales en los cultivos en lote, ya que aproximadamente entre las 50 y las 100 h se observó el máximo consumo de sulfato en los cultivos. En el caso del PSR considerando el modelo cinético de Levenspiel, el comportamiento de las especies de sulfuro se muestra en la Figura 4.9 y el comportamiento de los otros estados se muestran en la Figura 4.10, claramente se puede ver que el PSR en términos de la remoción de sulfatos es más eficiente para el modelado con el modelo cinético de Levenspiel, desde luego el resultado es congruente con el medio de cultivo, ya que el medio de cultivo de Postgate C, es un medio enriquecido y específico para las bacterias sulfato reductoras. Lo anterior en contrastes con el cultivo de la bacteria *D. alaskensis* 6SR en agua congénita como medio de cultivo.

Los resultados anteriores representa una aproximación al comportamiento del RB considerando las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollaron los cultivos en lote de la bacteria *D. alaskensis* 6SR.

4.6. Conclusiones

De acuerdo con los resultados numéricos de modelado del PSR en el RB para la bacteria *D. alaskensis* 6SR, la dinámica del proceso puede ser representada a través de los modelos cinéticos no estructurados propuestos por Monod y Levenspiel creciendo la bacteria en agua congénita y medio Postgate C, respectivamente. Sin embargo el mejor desempeño en términos de la remoción de sulfato se observó para el modelado del proceso considerando como medio de cultivo Postgate C.

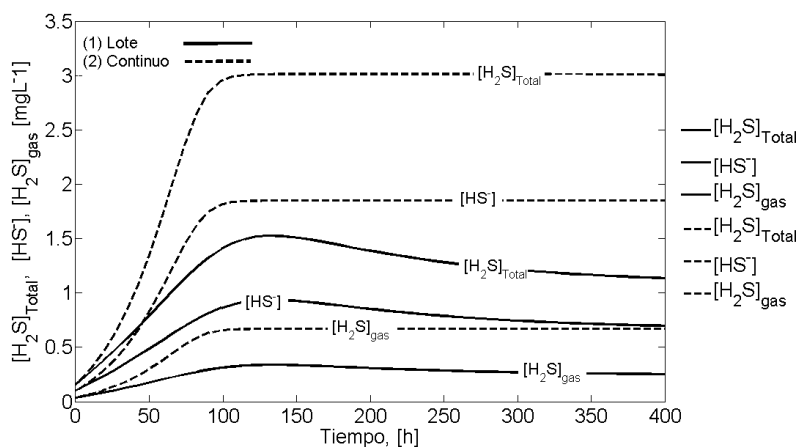


Figura 4.7: Modelado del PSR: simulación numérica de las diferentes especies de sulfuro ($[H_2S]_{Total}$, $[HS^{-1}]$, $[H_2S]_{gas}$) en el RB considerando el modelo cinético de Monod con $D = 0,01 h^{-1}$; $[S_{in}] = 1,5 gL^{-1}$, $[X(0)] = 0,12 gL^{-1}$; $[S(0)] = 3 gL^{-1}$; y $[P(0)] = 1,6 gL^{-1}$.

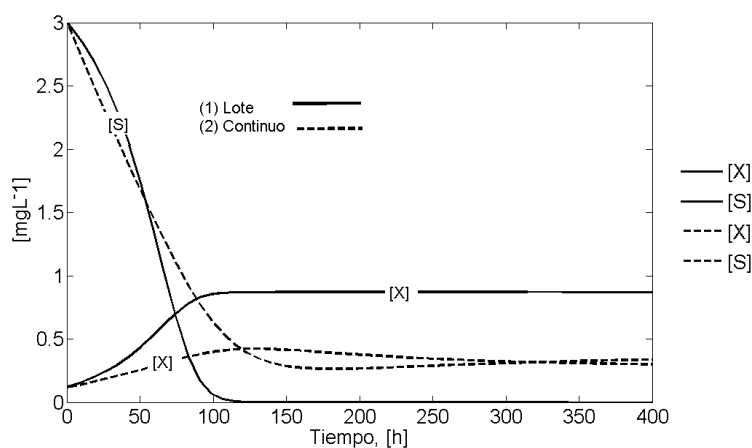


Figura 4.8: Modelado del PSR: simulación numérica de biomasa $[X]$ y sulfato $[S]$ en el RB considerando el modelo cinético de Monod con $D = 0,01 h^{-1}$; $[S_{in}] = 1,5 gL^{-1}$, $[X(0)] = 0,12 gL^{-1}$; $[S(0)] = 3 gL^{-1}$; y $[P(0)] = 1,6 gL^{-1}$.

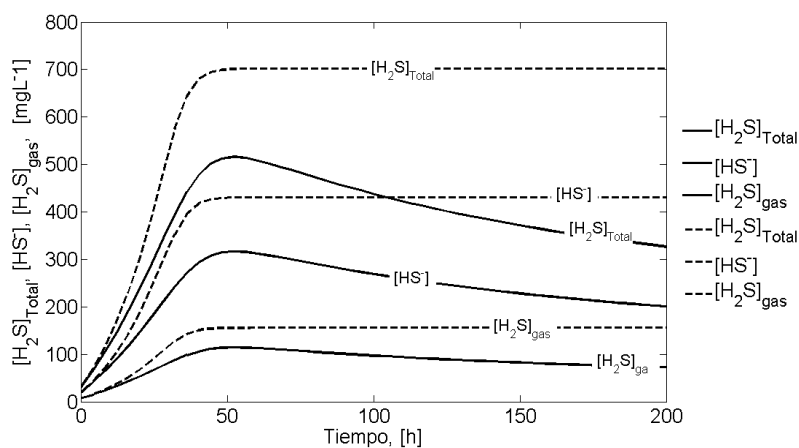


Figura 4.9: Modelado del PSR: simulación numérica de las diferentes especies de sulfuro ($[H_2S]_{Total}$, $[HS^{-1}]$, $[H_2S]_{gas}$) en el RB considerando el modelo cinético de Levenspiel.

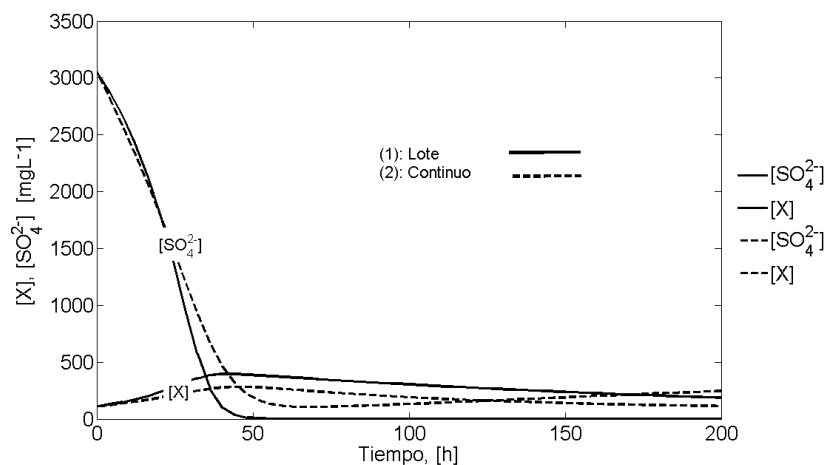


Figura 4.10: Modelado del PSR: simulación numérica de biomasa $[X]$ y sulfato $[S]$ en el RB considerando el modelo cinético de Levenspiel con $D = 0,01 h^{-1}$; $[S_{in}] = 1500 mgL^{-1}$ gLh^{-1} , $[X(0)] = 110 mgL^{-1}$; $[S(0)] = 3050 mgL^{-1}$; y $[P(0)] = 30 mgL^{-1}$.

La dinámica de las diferentes especies de sulfuro en la fase líquido y gas en el RB para ambos casos fue una relación directa con el consumo de sulfato por la bacteria. Y en ambos casos la condición de operación en continuo fue suficiente para alcanzar una concentración residual de sulfato en RB por abajo del límite establecido. Otros diferentes estados de operación fueron observados a través de un subespecio de la variedad de la dinámica del proceso en el RB con lo que se observó una dinámica de consumo de sulfato en función de la condición de operación.

Finalmente, no se observó multiplicidad de estados en el reactor considerando los dos modelos cinéticos. Por tanto, el modelado del PSR a través de los modelos cinéticos de Monod y Levenspiel representan modelos aceptables para ser considerados para describir y controlar la dinámica del PSR para un caso particular con la bacteria *D. alaskensis* 6SR.

Capítulo 5

Control del reactor biológico

5.1. Resumen

El desarrollo y la aplicación de sistemas de control con el propósito de controlar la reducción de sulfato (SO_4^{2-}) para la producción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el reactor biológico (RB), es decir, donde se verifica un proceso biotecnológico definido como proceso sulfato reductor (PSR) es el tema central de este capítulo. Dicho proceso se verificó para un cultivo axénico mediante el uso la bacteria sulfato reductora (BSR) *Desulfovibrio alaskensis* 6SR (*D. alaskensis* 6SR), comúnmente llamado bio-proceso. Así, en este capítulo se abordaran los resultados más relevantes referentes al análisis y diseño de sistemas de control, para controlar la concentración de sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$) y también de manera indirecta la regulación de la concentración de sulfuro de hidrógeno (C_{H_2S}) en el RB. Para ello, se desarrollaron dos sistemas de control retroalimentado o a lazo cerrado. En el primer sistema de control, presentó en su estructura, una forma polinomial del llamado error de control. La aplicación y desempeño de este controlador sobre el modelo del PSR en el RB se desarrolló mediante simulaciones numéricas utilizando la dinámica del proceso, es decir, el conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales que definen al RB previamente soportado con observaciones experimentales (capítulos 3 y 4). Esta dinámica del proceso se definió a través de un modelo matemático fenomenológico. Además, para este proceso biotecnológico también se aplicó un segundo sistema de control, que consistió en un control adaptable tipo Proporcional-Integral (PI). En los dos casos en el control del bio-proceso, la variable controlada en el RB fue la concentración de sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$) y la variable manipulada fue la tasa de dilución ($D = \frac{F}{V_R}$), es decir, la política de alimentación al RB, considerando una concentración de sulfato ($C_{SO_4^{2-}}$) constante en la corriente de alimentación. Ambos controladores fueron aplicados considerando el PSR sobre agua congénita e identificó paramétricamente a través del modelo cinético de Monod. La

importancia de modelar y controlar el PSR en agua congénita es debido a que representa una alternativa para analizar dinámicamente el PSR de la bacteria *D. alaskensis* 6SR, en condiciones limitadas, que representa una situación más real del desempeño del PSR.

5.2. Introducción

El principal problema que se presenta en el sistema sulfato reductor de *D. alaskensis* 6SR, es el efecto inhibitorio por la presencia de altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno ($> 660 \text{ mgL}^{-1}$, principalmente en cultivos en lote) en los cultivos. Como ya se mencionó en capítulos previos, la producción de H_2S es resultado del proceso de respiración de la bacteria. Esto deja claro que la regulación del crecimiento celular en el sistema afectará directamente la producción de H_2S . Una forma en la que se puede regular el crecimiento de *D. alaskensis* 6SR, es controlando la alimentación del aceptor de electrones (sulfato de sodio, Na_2SO_4). De esta manera, se puede llevar el sistema (cultivo de *D. alaskensis* 6SR) a un estado de operación óptimo (generalmente un estado estacionario estable), es decir, se manipula el metabolismo celular de *D. alaskensis* 6SR de manera indirecta, ajustándolo a una condición de interés de operación. En tal caso nos interesa que el sistema se mantenga en una trayectoria definida previamente para asegurar que el cultivo de *D. alaskensis* 6SR no sufrira efectos negativos por las altas concentraciones de H_2S .

El objetivo de este estudio fue diseñar controladores de tipo retroalimentado para controlar el PSR. Los controladores propuestos se aplicaron a un quimiostato sulfato reductor, el cual ha encontrado aplicación directa en la remoción de metales pesados en aguas residuales (Neria-Gonzalez y col., 2006).

5.2.1. Definiciones preliminares

En el lenguaje de control, existen términos o definiciones importantes, algunas de estas definiciones se citan primeramente, ya que consideramos que ayudaran a una mejor comprensión del lector que no esté familiarizado con el lenguaje de control:

- **Variable Controlada:** es una cantidad o condición que se mide y controla.
- **Variable Manipulada:** es la cantidad o condición modificada por el controlador, a fin de afectar la variable controlada. Normalmente la variable controlada es la salida del sistema.
- **Control:** significa medir el valor de la variable controlada del sistema y aplicar al sistema la variable manipulada para corregir o limitar la desviación del valor

medio (error, e), respecto al valor deseado.

Además, al estudiar control se deben definir términos adicionales para describir el sistema de control.

A continuación se darán algunas definiciones de estos términos:

- **Planta:** es un equipo, quizá simplemente un conjunto de piezas de una máquina, funcionando conjuntamente, cuyo objetivo es realizar una operación determinada. Además, un modelo matemático que definen a un proceso, equipo u operación también se puede definir como la planta. Llamaremos planta a cualquier objeto físico y no físico que deba controlarse (por ejemplo, un reactor químico, un vehículo espacial, etc. *o bien la abstracción de éstos a modelos matemáticos*).
- **Procesos:** es una operación o desarrollo natural, caracterizado por una serie de cambios, graduales, progresivamente continuos, que se suceden uno de otro de un modo relativamente fijo; una operación voluntaria o artificial progresivamente continua, que consiste en una serie de acciones controladas o movimientos dirigidos sistemáticamente hacia determinado resultado o fin. Es decir, llamaremos proceso a cualquier operación que deba controlarse (por ejemplo, procesos químicos, biológicos, etc).
- **Sistemas:** es una combinación de componentes que actúan conjuntamente y cumplen un determinado objetivo. Un sistema no está limitado a objetos físicos. El concepto de sistema puede aplicarse a fenómenos dinámicos abstractos. Por tanto, el término sistema hay que interpretarlo como referido a sistemas químicos, biológicos, económicos y otros.
- **Perturbaciones:** una perturbación es una señal que tiende a afectar severamente el valor de la salida de un sistema. Si la perturbación se genera dentro del sistema, se denomina interna, mientras que una perturbación externa se genera fuera del sistema y constituye una entrada.
- **Control retroalimentado:** es una operación que, en presencia de perturbaciones, tiende a reducir la diferencia entre la salida del sistema y una entrada de referencia, realizándolo sobre la base de esta diferencia.
- **Sistemas de control retroalimentado:** es a aquel que tiende a mantener una relación preestablecida entre una salida y alguna entrada de referencia, comparándolas y usando la diferencia como medio de control.
- **Sistemas de regulación automática:** es un sistema de control retroalimentado en que la entrada de referencia o la salida deseada son, o bien constantes o bien

varían en el tiempo, y la tarea fundamental consiste en mantener la salida en un valor deseado a pesar de las perturbaciones presentes.

- **Sistemas de control de procesos:** a un sistema de regulación automático en que la salida es una variable como la concentración, temperatura, pH, presión, flujo o nivel de líquido, se le denomina sistema de control de proceso. El control de proceso tiene amplia aplicación en la industria. En estos sistemas con frecuencia se usan controles programados, por ejemplo, el programa establecido puede consistir en elevar la temperatura a un determinado valor durante un intervalo de tiempo definido, y luego reducirla a otra temperatura prefijada a otro periodo.
- **Sistemas de control a lazo cerrado:** con frecuencia se llama así a los sistemas de control retroalimentado. En la práctica, se utiliza indistintamente la denominación control retroalimentado o control de lazo cerrado. La señal de error actuante, que es la diferencia entre la señal de entrada y la de retroalimentación (que puede ser la señal de salida o una función de la señal de salida y sus derivadas), entra al controlador para reducir el error y llevar la salida del sistema a un valor deseado consigna. El término lazo cerrado implica siempre el uso de la acción de control retroalimentado para reducir el error del sistema.
- **Sistemas de control a lazo abierto:** son los sistemas de control en los que la salida no tiene efecto sobre la señal de control. En estos sistemas la salida de control ni se mide ni se retroalimenta para comparar con la entrada. Por tanto, para cada entrada de referencia corresponde a una condición de operación fija. Así, la precisión del sistema depende de la calibración. En presencia de perturbaciones, un sistema de control de lazo abierto no cumple su función asignada. En la práctica se puede utilizar sólo si la relación entrada-salida es conocida y si no se presentan perturbaciones de ningún tipo.
- **Lazo cerrado versus lazo abierto:** una ventaja de control de lazo cerrado es que el uso de la retroalimentación hace que la respuesta del sistema sea relativamente insensible a perturbaciones externas y variaciones internas de parámetros del sistema. De este modo, es posible utilizar componentes relativamente imprecisos y económicos, y lograr la exactitud de control requerida en determinada planta, cosa que sería imposible en un control a lazo abierto. Desde el punto de vista de la estabilidad, en el sistema de control a lazo abierto, ésta es más fácil de lograr, ya que en él la estabilidad no constituye un problema importante. En cambio, en los sistemas de lazo cerrado, la estabilidad sí es un problema importante, por su tendencia sobrecorregir errores que pueden producir oscilaciones de amplitud constante o variable. Para sistemas cuyas entradas son conocidas

previamente y en los que no hay perturbaciones, es preferible el control de lazo abierto. Los sistemas de control cerrado tienen ventajas sólo si presentan perturbaciones no previsibles y/o imprevisibles de componentes del sistema.

- **Sistemas de control adaptables:** Las características dinámicas de la mayoría de los sistemas de control no son constantes por diversas razones, como las modificaciones en los parámetros o el medio ambiente entre otros. Aunque en un sistema de control retroalimentado se acentúan los efectos de pequeños cambios en las características dinámicas, si las modificaciones en los parámetros del sistema y en el medio son significativas, un sistema, para ser satisfactorio, ha de tener la capacidad de adaptación. Adaptación implica la capacidad de autoajustarse o automodificarse de acuerdo con las modificaciones imprevisibles del medio o estructura. Los sistemas de control que tienen la capacidad de adaptación (es decir, el sistema de control por sí mismo detecta cambios en los parámetros de la planta y realiza los ajustes necesarios en los parámetros del controlador, para mantener un comportamiento óptimo) se denominan sistemas de control adaptable. En un sistema de control adaptable, las características dinámicas deben estar identificadas en todo momento, de manera que los parámetros del controlador pueden ajustarse para mantener un proceso óptimo.

5.2.2. Otras definiciones

- **Agua cogénita o de formación:** es agua salada que se encuentra en la roca, asociada al hidrocarburo en el yacimiento y que surge durante la extracción del mismo. Contiene sales como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros y puede tener metales. Se considera un subproducto no aprovechable.
- **Origen de agua de formación:** el agua de producción o formación es un tipo de agua sedimentaria producto de 150 millones de años de procesamiento natural y tiene niveles muy altos de salinidad y metales pesados. Es fuertemente salina, llegando a tener concentraciones de cloruros de sodio y otros sólidos en cantidades que pueden llegar a las 100,000 ppm (miligramos de sólidos por litro de agua). El agua de mar puede llegar a tener 35,000 ppm.

5.3. Materiales y métodos

5.3.1. Modelos cinéticos

De acuerdo con los resultados presentados en el capítulo 3, diferentes modelos cinéticos no estructurados fueron propuestos para identificar al PSR utilizando la BSR *D. alaskensis* 6SR. Los modelos cinéticos pueden estar en función de las concentraciones de reactivos, productos o una combinación de los anteriores. Además, los modelos cinéticos también pueden ser utilizados para identificar de manera completa o reducida el PSR (un modelo reducido), es decir, considerar un modelo en el cual no considere todos los estados del proceso (véase Eq. (5.1)). Los modelos cinéticos no estructurados con los cuales se puede identificar el PSR (Eq. (5.1)) fueron los modelos propuestos por Monod, Levenspiel, Eq. (5.2) y Eq. (5.3), respectivamente, entre otros (véase capítulo 3). El modelo cinético de Monod, representó la mejor manera de identificar paramétricamente el PSR en agua congénita (Neria-González y col., 2004) y el modelo de Levenspiel representó la mejor manera de identificar paramétricamente el PSR en medio Postgate C. En este capítulo se hace uso del modelo de Monod en el modelado del PSR en agua congénita.



donde X , CH_3CHOOH , SO_4^{2-} , CH_3OOH , y H_2S representan a biomasa, lactato, sulfato, acetato y sulfuro de hidrógeno, respectivamente.

$$\frac{\mu(C_i)}{\mu_{\text{máx}}} = \frac{C_i}{ks_{C_i} + C_i} \quad (5.2)$$

$$\frac{\mu(C_i, C_{H_2S})}{\mu_{\text{máx}}} = \frac{C_i}{ks_{C_i} + C_i} \times \left[1 - \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^*} \right]^n \quad (5.3)$$

Donde $\mu(\bullet)$ es la cinética de crecimiento para la BSR *D. alaskensis* 6SR, es decir, la velocidad específica de crecimiento $[h^{-1}]$; $\mu_{\text{máx}}$ es la velocidad específica de crecimiento máxima $[h^{-1}]$; ks_{C_i} es la constante de saturación o la constante de Monod para el sustrato i $[mgL^{-1}]$; C_i es la concentración de sustrato limitante i $[mgL^{-1}]$; C_{H_2S} es la concentración de sulfuro de hidrógeno $[mgL^{-1}]$; $C_{H_2S}^*$ es la concentración inhibitoria por sulfuro hidrógeno $[mgL^{-1}]$; y n es una constante.

5.3.2. Modelo matemático fenomenológico del PSR

El PSR para la BSR *D. alaskensis* 6SR puede ser modelado a través de un modelo matemático fenomenológico, ya sea considerando todos los reactivos (CH_3CHOOH , SO_4^{2-}) y productos (CH_3OOH , H_2S), es decir, todos los estados del sistema, o bien,

sólo considerando parte de los reactivos y productos e incluso también la biomasa X . En el caso del PSR considerando todas las especies en (5.1) el modelo se define como sigue:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu(\bullet) \times C_X + D [C_X^{in} - C_X] - k_d \times C_X \quad (5.4)$$

$$\frac{dC_{Lac}}{dt} = -Y_1 \times \mu(\bullet) \times C_X + D [C_{Lac}^{in} - C_{Lac}] \quad (5.5)$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = -Y_2 \times \mu(\bullet) \times C_X + D [C_{SO_4^{2-}}^{in} - C_{SO_4^{2-}}] \quad (5.6)$$

$$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = Y_3 \times \mu(\bullet) \times C_X + D [C_{H_2S}^{in} - C_{H_2S}] \quad (5.7)$$

$$\frac{dC_{Acet}}{dt} = Y_4 \times \mu(\bullet) \times C_X + D [C_{Acet}^{in} - C_{Acet}] \quad (5.8)$$

para el caso de un modelo simplificado o reducido del PSR puede estar dado por:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu(\bullet) \times C_X + D [C_X^{in} - C_X] - k_d \times C_X \quad (5.9)$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = -Y_2 \times \mu(\bullet) \times C_X + D [C_{SO_4^{2-}}^{in} - C_{SO_4^{2-}}] \quad (5.10)$$

$$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = Y_3 \times \mu(\bullet) \times C_X + D [C_{H_2S}^{in} - C_{H_2S}] \quad (5.11)$$

Donde C_X ; C_{Lac} ; $C_{SO_4^{2-}}$; C_{H_2S} ; y C_{Acet} son las concentraciones de biomasa; lactato; sulfato; sulfuro de hidrógeno; y acetato [mgL^{-1}], respectivamente. $C_X^{in} = 0$; $C_{Lac}^{in} \neq 0$; $C_{SO_4^{2-}}^{in} \neq 0$; $C_{H_2S}^{in} = 0$ y $C_{Acet}^{in} = 0$ son las concentraciones de alimentación al RB de biomasa; lactato; sulfato; sulfuro de hidrógeno; y acetato [mgL^{-1}], respectivamente; k_d es la constante de muerte celular [h^{-1}]; Y_1 ; Y_2 ; Y_3 ; y Y_4 son los rendimientos para lactato; sulfato; sulfuro de hidrógeno; y acetato, respectivamente [$mgL^{-1} (mgL^{-1})^{-1}$]. D es la tasa de dilución en el RB. Y con Lactato = Lac y Acetato = $Acet$.

Con los modelo matemáticos definidos en (5.4) - (5.8) y (5.9) - (5.11) que identifican al PSR para la BSR *D. alaskensis* 6SR y considerando las cinéticas definidas en (5.2) y (5.3) se aplicaron los controladores desarrollados.

El microorganismo y las condiciones de cultivo del mismo son las mismas reportadas previamente en el capítulo 2 y en Neria-González y col.(2006).

Modelo cinético

En este estudio se propuso el uso del modelo cinético no estructurado de Monod, debido que con este modelo es suficiente para representar al quimiostato de acuerdo a los datos experimentales. Los parámetros cinéticos para el modelo cinético, fueron determinados vía estándar metodología en un cultivo en lote (Neria-González y col., 2007). Para un caso particular de estudio los parámetros fueron (gráfica de Lineweaver-Burk e identificados paramétricamente):

1. Velocidad máxima de crecimiento específica $[h^{-1}]$ de 0,035
2. Constante de afinidad de sustrato $[g \times L^{-1}]$ de 0,9

con un coeficiente de correlación (R^2) de 0,9786. Por lo tanto

$$\mu(C_{SO_4^{2-}}) = 0,035 \frac{C_{SO_4^{2-}}}{0,9 + C_{SO_4^{2-}}} \quad (5.12)$$

Nota: en adelante para un mejor manejo en las ecuaciones, considere la representación de los estados como sigue:

$$\begin{aligned} x_1 &= C_X \\ x_2 &= C_{SO_4^{2-}} \\ x_3 &= C_{H_2S} \end{aligned}$$

y $Y_{\frac{x_1}{x_2}} = 0,25$ y $Y_{\frac{x_1}{x_3}} = 0,263$.

5.3.3. Modelo matemático

El siguiente modelo matemático es propuesto basado sobre un balance de masa macroscópico para concentración de biomasa, x_1 , sustrato, x_2 , y producto, x_3 , las ecuaciones del modelo son:

$$\frac{d}{dt}[x_1] \iff \dot{x}_1 = (\mu(x_2) - D)x_1 \quad (5.13)$$

$$\frac{d}{dt}[x_2] \iff \dot{x}_2 = -k_1\mu(x_2)x_1 + D[x_{2,f} - x_2] \quad (5.14)$$

$$\frac{d}{dt}[x_3] \iff \dot{x}_3 = k_2\mu(x_2)x_1 - Dx_3 \quad (5.15)$$

donde $Y_{\frac{x_1}{x_2}} = k_1$ es el coeficiente de rendimiento de sulfato, $Y_{\frac{x_1}{x_3}} = k_2$ es coeficiente de rendimiento de sulfuro, $\mu(x_2)$ es la velocidad de crecimiento específica y D es la tasa de dilución $[h^{-1}]$.

Análisis matemático del modelo: puntos estacionarios

En estudios previos (Neria-González y col., 2007), algunas regiones de operación relacionadas con aplicación del proceso (por ejemplo, remoción de metales) fueron determinadas en cultivos en lote. En condiciones de estado estacionario, el sistema (5.13-5.15) puede ser considerado como un sistema linealizado, es decir, que se expresa en términos de variables de desviación. En la ecuación (5.16) se muestra la matriz

de estado; obtenida a partir del Jacobiano de las ecuaciones no lineales del sistema 5.13-5.15.

$$A = \left[\begin{array}{ccc} (\mu(x_2) - D) & \dot{\mu}(x_2) \times x_1 & 0 \\ -k_1 \times \mu(x_2) & -k_1 \times \dot{\mu}(x_2) \times x_1 & 0 \\ k_2 \times \mu(x_2) & k_2 \times \dot{\mu}(x_2) \times x_1 & -D \end{array} \right]_{(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)} \quad (5.16)$$

con $\dot{\mu}(x_2)$ definida en la ecuación (5.17)

$$\dot{\mu}(x_2) = \frac{\mu_{\text{máx}} \times k_s}{(k_s + x_2)^2} \quad (5.17)$$

La estabilidad del sistema lineal se determinó a partir del análisis de los valores propios de la matriz de estados. Si todos los valores propios tienen parte real negativa, se dice que la matriz \mathbf{A} es Hurwitz y que el sistema (5.13-5.15) es estable en el punto estacionario evaluado. Los estados estacionarios estudiados se definen en (5.18) y (5.19):

$$\bar{\mathbf{x}}_i = \left[\bar{x}_1 \quad \bar{x}_2 \quad \bar{x}_3 \right]^T$$

$$\bar{\mathbf{x}}_1 = \left[0,68 \quad 2,25 \quad 2,61 \right]^T \quad (5.18)$$

$$\bar{\mathbf{x}}_2 = \left[1,16 \quad 0,36 \quad 4,4 \right]^T \quad (5.19)$$

Donde $\bar{\mathbf{x}}_i$ hace referencia al valor de los estados correspondientes al estado estacionario ($\dot{\mathbf{x}}_i = 0$) sobre el cual se analiza la estabilidad. Y utilizando la definición (5.17) se tiene que:

$$\dot{\mu}_1(x_2) = 3.1746 \times 10^{-3} \quad (5.20)$$

$$\dot{\mu}_2(x_2) = 1.9841 \times 10^{-2} \quad (5.21)$$

por lo tanto, con $D = 0,025 \text{ h}^{-1}$

$$\mathbf{A}_1 = \left[\begin{array}{ccc} (0,035 - 0,025) & (3.1746 \times 10^{-3}) \times 0,68 & 0 \\ -(0,25 \times 0,035) & -0,25 \times (3.1746 \times 10^{-3}) \times 0,68 & 0 \\ (0,263 \times 0,035) & 0,263 \times (3.1746 \times 10^{-3}) \times 0,68 & -0,025 \end{array} \right]$$

se tiene que los eigenvalores son $7.7105 \times 10^{-3}, 1.7498 \times 10^{-3}, -0,025$

$$\mathbf{A}_2 = \left[\begin{array}{ccc} (0,035 - 0,025) & (1,9841 \times 10^{-2}) \times 1,16 & 0 \\ -(0,25 \times 0,035) & -0,25 \times (1,9841 \times 10^{-2}) \times 1,16 & 0 \\ (0,263 \times 0,035) & 0,263 \times (1,9841 \times 10^{-2}) \times 1,16 & -0,025 \end{array} \right]$$

y $2.1231 \times 10^{-3} - 1.1804 \times 10^{-2}i, 2.1231 \times 10^{-3} + 1.1804 \times 10^{-2}i, -0,025$. Ambos puntos de equilibrio son inestables. Esto motiva la aplicación de un algoritmo de control para el proceso.

5.4. Controladores

5.4.1. Notaciones y declaración del problema

Un modelo general compacto para representar el reactor biológico ((5.13)-(5.15)) puede ser representado por las ecuaciones (5.22) y (5.23), las cuales están relacionadas a una ley de control afín al proceso considerado.

$$\dot{\mathbf{X}} = f(\mathbf{X}, \mathbf{U}) = \mathfrak{S}(\mathbf{X}) + l(\mathbf{X})\mathbf{U} \quad (5.22)$$

$$\mathbf{Y} = h(\mathbf{X}) = C\mathbf{X} \quad (5.23)$$

Donde:

$\mathbf{X} = [x_1, x_2, x_3]^T \in \mathfrak{R}_+^3$ es el correspondiente vector de estados y considerando que el conjunto $\Phi \subset \mathfrak{R}^3$ corresponde al dominio físicamente realizable tal que $\Phi = (x_1, x_2, x_3) \in \mathfrak{R}_+^3 / 0 \leq x_1 \leq x_{1\text{máx}}; 0 \leq x_2 \leq x_{2,f}; 0 \leq x_3 \leq x_{3\text{máx}}; \mathfrak{S}(\mathbf{X}) \in C^\infty$, es decir, es una función suave relacionada a un campo vectorial parcialmente conocido; $\mathfrak{S}(\mathbf{0}) = 0$ y $\mathfrak{S}(X) < \Gamma \forall X \in \mathfrak{R}_+^3$ y donde $\Gamma < \infty$ lo cual significa que está acotada; $\mathbf{U} \in \mathfrak{R}^q$ es un vector relacionado con la entrada de control; $l(\circ)$ es un vector lineal y $\mathbf{Y} \in \mathfrak{R}^m$ es la salida medible del sistema. Y para el caso de estudio de la forma canónica del controlador se tiene que:

$$\dot{\mathbf{X}} = \mathfrak{S}(x) + l(x)\mathbf{U} \quad (5.24)$$

Donde:

$$x = x_2 \quad (5.25)$$

$$\mathfrak{S}(x) = -k_2\mu(x_2)x_1 \quad (5.26)$$

$$l(x) = [x_{2,f} - x_2] \quad (5.27)$$

5.4.2. Dinámica del error

Se define la dinámica del error con respecto a la señal de referencia (set-point) como:

$$e = x - x_{sp} \quad (5.28)$$

$$\dot{e} = \dot{x} - \dot{x}_{sp} \quad (5.29)$$

Donde se asume que $\dot{x}_{sp} = \mathfrak{S}(x_{sp})$; esto significa que la trayectoria propuesta (concentración de sulfato) obedece al principio de conservación de masa. De lo anterior, la dinámica del error considerando (5.22) es la siguiente:

$$\dot{e} = \mathfrak{S}(X) - \mathfrak{S}(X_{sp}) + l(X)U \quad (5.30)$$

5.4.3. Hipótesis

Ahora se consideran las siguientes hipótesis:

1. **H1:** Para la entrada de un vector de control realizable, $U(X(t))$, ($\|UX(t)\| \leq \bar{U}_{\text{máx}}$) el dominio a lazo cerrado del sistema no lineal es cuadráticamente estable, por lo tanto, existe una función de Lyapunov $\Psi > 0$ que satisface lo siguiente:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial X} [\Delta \mathfrak{S}(o) + l(X)U] \leq -\varphi_1 \|X\|^2, \quad \left\| \frac{\partial \Psi}{\partial X} \right\| \leq \varphi_2 \|X\|, \quad \rho_1, \rho_2 > 0 \quad (5.31)$$

2. **H2.** La función vectorial no lineal $\Delta \mathfrak{S}(o)$ esta acotada y es Lipschitz $|\Delta \mathfrak{S}(o)| \leq \Lambda |e|$
3. **H3.** Se considera que $|l(x)| \leq l^+$, donde l^+ es un cota superior.

Proposición 1. Para el sistema (5.23-5.24) el siguiente control es considerado:

$$\mathbf{U} = g_1 C(x - x_{sp}) + g_2 C^w (x - x_{sp})^w \quad (5.32)$$

5.4.4. Descripción de la prueba de la proposición 1

Tomado en cuenta las consideraciones anteriores y aplicando la desigualdad del triángulo, la siguiente expresión puede ser obtenida:

$$\left| \dot{e} \right| \leq |\mathfrak{S}(X) - \mathfrak{S}(x_{sp})| + |l(x)U| \quad (5.33)$$

$$\left| \dot{e} \right| \leq \Lambda |e| + |l(x)\mathbf{U}| \quad (5.34)$$

$$\left| \dot{e} \right| \leq \Lambda |e| + |l^+| |\mathbf{U}| \quad (5.35)$$

$$\left| \dot{e} \right| \leq \Lambda |e| + |l^+| |g_1 C(x - x_{sp}) + g_2 C^w (x - x_{sp})^w| \quad (5.36)$$

y factorizando $|e|$ se logra:

$$\left| \dot{e} \right| \leq \Lambda |e| + l^+ g_1 C |e| + l^+ g_2 C^w |e^w| = (\Lambda + g_1 C l^+) |e| + g_2 C^w l^+ |e^w| \quad (5.37)$$

considerando un elemento escalar i de la desigualdad vectorial (5.37) y empleando la igualdad $|e| = \text{sign}(e)e$, la ecuación (5.41) se obtiene:

$$\text{sign} \left(\dot{e}_i \right) \dot{e}_i \leq (\Lambda + g_1 C l^+)_i \text{sign}(e_i) e_i + (g_2 C^w l^+)_i \text{sign}(e_i^w) e_i^w \quad (5.38)$$

$$\dot{e}_i \leq \frac{(\Lambda + g_1 C l^+)_i \text{sign}(e_i) e_i}{\text{sign} \left(\dot{e}_i \right)} + \frac{(g_2 C^w l^+)_i \text{sign}(e_i^w) e_i^w}{\text{sign} \left(\dot{e}_i \right)} \quad (5.39)$$

$$\dot{e}_i - \left[\frac{(\Lambda + g_1 Cl^+)_i \text{sign}(e_i)}{\text{sign}(\dot{e}_i)} \right] e_i \leq \left[\frac{(g_2 C^w l^+)_i \text{sign}(e_i^w)}{\text{sign}(\dot{e}_i)} \right] e_i^w \quad (5.40)$$

$$\dot{e}_i - \lambda_{1i} e_i \leq \lambda_{2i} e_i^w \quad (5.41)$$

donde:

$$\lambda_{1i} = \frac{(\Lambda + g_1 Cl^+)_i \text{sign}(e_i)}{\text{sign}(\dot{e}_i)} \quad (5.42)$$

$$\lambda_{2i} = \frac{(g_2 C^w l^+)_i \text{sign}(e_i^w)}{\text{sign}(\dot{e}_i)} \quad (5.43)$$

Para resolver la desigualdad diferencial (5.41) se considera el siguiente cambio de variable:

$$\vartheta_i = e_i^{1-w}, \quad w > 1 \quad (5.44)$$

por tanto:

$$\begin{aligned} \text{si } e_i = 0 &\implies \vartheta_i = 0 \\ \text{y} & \end{aligned} \quad (5.45)$$

$$\text{si } e_i \neq 0 \implies \vartheta_i \neq 0 \quad \text{es decir}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e_i > 0 \\ e_i < 0 \quad w \text{ impar} \end{array} \right\} \implies \vartheta_i > 0 \quad (5.46)$$

Aqui después consideraremos $e_i \neq 0$ con $w \in Z^+$, w impar, $w > 1$.

Considerando que la desigualdad vectorial (5.38) es un desigualdad diferencial tipo Bernuolli y considerando el cambio de variable (5.44) se procede realizar el cambio de variable en (5.41) se obtiene:

$$(\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}} = (e_i^{1-w})^{\frac{1}{1-w}} \quad (5.47)$$

$$e_i = (\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}} \quad (5.48)$$

y derivando (5.46):

$$\dot{e}_i = \frac{d}{dw} \left[(\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}} \right] \quad (5.49)$$

$$\dot{e}_i = \frac{1}{1-w} (\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}-1} \frac{d}{dw} [\vartheta_i] \quad (5.50)$$

las igualdades (5.48) y (5.50) se sustituyen en la desigualdad diferencial (5.41):

$$\left[\frac{1}{1-w} (\vartheta_i)^{\frac{w}{1-w}} \frac{d}{dw} [\vartheta_i] \right] - \lambda_{1i} \left[(\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}} \right] \leq \lambda_{2i} \left[(\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}} \right]^w \quad (5.51)$$

Multiplicando la desigualdad anterior por el factor $\left(\frac{1-w}{\vartheta_i^{1-w}}\right)$

$$\left(\frac{1-w}{\vartheta_i^{1-w}}\right) \times \left[\frac{1}{1-w} \vartheta_i^{\frac{1}{1-w}-1} \frac{d}{dw} [\vartheta_i] \right] - \left(\frac{1-w}{\vartheta_i^{1-w}}\right) \times \left[\lambda_{1i} (\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}} \right] \leq$$

$$\left(\frac{1-w}{\vartheta_i^{1-w}}\right) \times \left[\lambda_{2i} (\vartheta_i)^{\frac{w}{1-w}} \right] \quad (5.52)$$

$$\frac{d}{dw} [\vartheta_i] - (1-w) \left[\lambda_{1i} \frac{(\vartheta_i)^{\frac{1}{1-w}}}{\vartheta_i^{\frac{w}{1-w}}} \right] \leq (1-w) \lambda_{2i} \quad (5.53)$$

$$\dot{\vartheta}_i - (1-w) \lambda_{1i} \vartheta_i \leq (1-w) \lambda_{2i} \quad (5.54)$$

Por definición de la ecuación de Bernuolli tiene la forma:

$$\frac{dy}{dx} + py = Qy^n \quad (5.55)$$

$$t = y^{1-n} \quad (5.56)$$

Con (5.56) como el cambio de variable. Por analogía con (5.55) de (5.54) si identificamos: $p = (1-w) \lambda_{1i}$ y $Q = (1-w) \lambda_{2i}$. Considerando lo anterior, la solución de (5.54) está dada por (5.58):

$$\vartheta_i \geq e_i^{1-w} \geq \left[e^{(w-1)\lambda_{1i} \int dt} \right] \times \left[(1-w) \lambda_{2i} \int e^{(1-w)\lambda_{1i} \int dt} dt + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i} \int dt} \right] \right] \quad (5.57)$$

$$\vartheta_i \geq \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \times \left[(1-w) \lambda_{2i} \int e^{(1-w)\lambda_{1i}t} dt + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \right] \quad (5.58)$$

$$\vartheta_i \geq \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \times (1-w) \lambda_{2i} \left[\int e^{(1-w)\lambda_{1i}t} dt \right] + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \quad (5.59)$$

$$\vartheta_i \geq \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \times \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} e^{(1-w)\lambda_{1i}t} + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \quad (5.60)$$

$$\vartheta_i \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} e^{(w-1)\lambda_{1i}t + (1-w)\lambda_{1i}t} + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \quad (5.61)$$

$$\vartheta_i \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} e^{[w-1+1-w]\lambda_{1i}t} + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \quad (5.62)$$

$$\vartheta_i \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} e^{[0]\lambda_{1i}t} + c \left[e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \quad (5.63)$$

$$\vartheta_i \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} + c e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \quad (5.64)$$

donde c es la constante de integración. Si consideramos la condición inicial como $\vartheta_i(t=0) \geq \vartheta_{0i}$, entonces:

$$\vartheta_{0i} \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} + c \quad (5.65)$$

$$\vartheta_{0i} - \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} \geq c \quad (5.66)$$

y sustituyendo (5.66) en (5.66)

$$\vartheta_i \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} + \vartheta_{0i}e^{(w-1)\lambda_{1i}t} - \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}}e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \quad (5.67)$$

$$\vartheta_i \geq \vartheta_{0i}e^{(w-1)\lambda_{1i}t} + \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} - \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}}e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \quad (5.68)$$

finalmente la solución de la desigualdad diferencial es:

$$\vartheta_i \geq \vartheta_{0i}e^{(w-1)\lambda_{1i}t} + \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} \left[1 - e^{(w-1)\lambda_{1i}t} \right] \quad (5.69)$$

para $t \rightarrow \infty$ (5.69) se simplifica a:

$$\vartheta_i \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} \quad (5.70)$$

y como $\vartheta_i = e_i^{1-w}$

$$e_i^{1-w} \geq \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_{1i}} \quad (5.71)$$

$$e_i \leq \left[\frac{\lambda_{1i}}{\lambda_{2i}} \right]^{\frac{1}{1-w}} \quad (5.72)$$

y considerando (5.42) y (5.43):

$$e_i \leq \left[\frac{(\Lambda + g_1 Cl^+)_i \text{sign}(e_i)}{(g_2 C^w l^+)_i \text{sign}(e_i^w)} \right]^{\frac{1}{1-w}}, \quad w > 1 \quad (5.73)$$

5.5. Controlador adaptable

5.5.1. Notaciones y declaración del problema

Nuevamente considerando el PSR en el RB para la *D. alaskensis* 6SR, en su forma afín:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x) + g(x)u \\ y &= x \end{aligned}$$

de forma análoga al caso anterior, $x = x_1$; $f(x) = -\mu(x_2)x_1 \left(\frac{1}{Y \frac{x_1}{x_2}} \right)$; $g(x) = (x_2^{in} - x_2)$.

Ahora, considerando la ley de control propuesta como sigue:

$$\begin{aligned} u &= k \left[(\beta(x_2 - x_2^{set})) + \frac{1}{\tau} \int_o^t (x_2 - x_2^{set}) d\sigma \right] \\ \frac{d\beta}{dt} &= \text{abs}(\varepsilon)^{\frac{1}{n}} \end{aligned}$$

Considerando el error como:

$$\varepsilon = x_2 - x_2^{set}$$

y la dinámica del error:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon} = \dot{x}_2$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} &= f(x) + g(x) \left[k(\beta(\varepsilon)) + \frac{k}{\tau} \int_o^t (\varepsilon) d\sigma \right] \\ \dot{\varepsilon} &= f(x) + g(x) \left[k(\beta(\varepsilon)) + \frac{k}{\tau} \varepsilon \right] \end{aligned}$$

Con $\dot{\varepsilon} = \varepsilon$. Ahora suponiendo que la función $\text{abs}(\varepsilon)^{\frac{1}{n}}$ es una función definida positiva en el intervalo $[a, b]$, entonces M es un máximo de la función sobre el dominio $[a, b]$; de esta manera, $\text{abs}(\varepsilon)^{\frac{1}{n}}$ esta acotada como $\text{abs}(\varepsilon) \leq M \forall t \in [a, b]$ tal que $\text{abs}(\varepsilon)^{\frac{1}{n}} \leq M^{\frac{1}{n}}$, $n > 0 \implies \int_a^b \text{abs}(\varepsilon)^{\frac{1}{n}} \leq M^{\frac{1}{n}}(a - b)$ considerando $n \in \mathbb{Z}^+$. Por lo tanto:

$$\limsup \int_a^b \text{abs}(\varepsilon)^{\frac{1}{2p+1}} \leq \limsup M^{\frac{1}{2p+1}}(a - b) \leq (a - b)$$

y para p lo suficientemente grande:

$$\beta \text{abs}(\varepsilon) \leq \beta(a - b)$$

Bajo las suposiciones siguientes: A1. $|f(x)| \leq L$ para $L > 0$ y A2. $|g(x)| \leq \Gamma$ para $\Gamma > 0$, tomando la norma y aplicando A1 y A2 se tiene que:

$$\left\| \dot{\xi} \right\| \leq A \|\xi\| + L$$

Donde: $\xi = \begin{bmatrix} \varepsilon \\ e \end{bmatrix}$ y $A = \begin{bmatrix} k\Gamma\Delta & k/\tau \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$. Note que la matriz A es Hurwitz estable con una adecuada selección de la ganancia del controlador k , por tanto:

$$\frac{d\xi}{dt} \leq A\xi + L$$

La cual al resolverla nos da:

$$\|\xi\| \leq \exp(At) \|\xi_0\| + \int_0^t \exp(\tau - t) L d\tau$$

y como la matriz es estable, el primer término de la ec. anterior tiende a cero cuando $t \rightarrow \infty$, por tanto:

$$\|\xi\| \leq \left[\begin{array}{c} \frac{L\tau}{\Gamma\beta(a-b)} \\ 0 \end{array} \right]$$

Y si $\beta \gg 0$ en la última desigualdad, el término se refiere a que la integral tiende a cero en un tiempo finito, lo que reduce la diferencia entre el punto de referencia y el valor medido. Por lo tanto, a lazo cerrado el proceso debe exhibir un comportamiento estable durante tiempo de funcionamiento.

5.6. Resultados y discusión

5.6.1. Controlador polinomial

De (5.73) se puede observar que el error se puede disminuir, considerando g_2 lo suficientemente grande o considerando $(\Lambda + g_1 Cl^+)_i \text{sign}(e_i) = 0$, por tanto, si $(\Lambda + g_1 Cl^+) = 0$ entonces se tiene que $g_1 = -\Lambda (Cl^+)_i^{-1}$, ambas consideraciones pueden ser utilizadas como regla para sintonizar el controlador; además, cuando w se incrementa, la regulación del error se disminuye. Los resultados de simulación se muestran en la Figuras 5.1-5.7.

La respuesta del modelo experimental frente a los datos experimentales muestra un adecuado desempeño (Figura 5.1). Como se puede observar la metodología propuesta actúa de inmediato, sobre la trayectoria de referencia (*set point*) del sulfato, sin observar oscilaciones, y un adecuado esfuerzo de control Figura 5.2 considerando que todo controlador actúa sobre una región de operación accesible para una situación real. La respuesta de la dinámica interna (estados no controlados, es decir, la dinámica cero: concentraciones de biomasa y sulfuro) a lazo cerrado es estable y por lo tanto el sistema es estable, esto se observa en la Figura 5.6.1. En la Figura 5.4 se muestran todas las trayectorias en 3D, las cuales se mantienen acotadas. La Figura 5.5 muestra una comparación del desempeño del controlador propuesto y otros controladores. El desempeño del controlador para diferentes condiciones iniciales, todas alcanzan el estado estacionario, también para diferentes grados del polinomio en la estructura del controlador (Figura 5.6). Finalmente, en la Figura 5.7 el índice del desempeño que está de acuerdo con el resultado esperado.

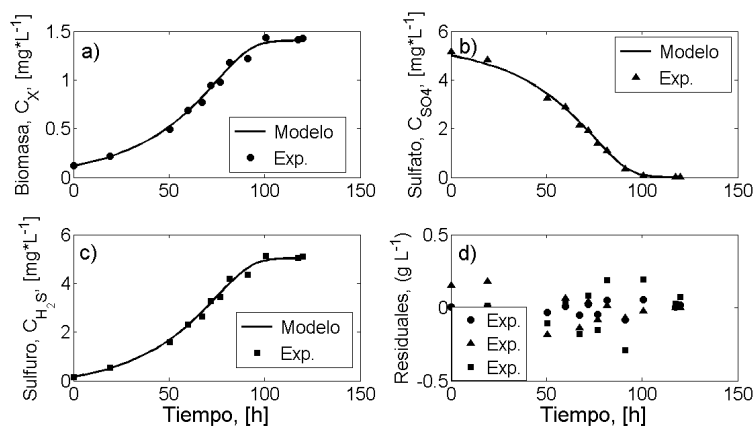


Figura 5.1: Validación experimental del modelo cinético de Monod: (a) dinámica de biomasa; (b) dinámica de sulfato; y (c) dinámica de sulfuro de hidrógeno. Las barras corresponden a la desviación estándar promedio de 5 replicas.

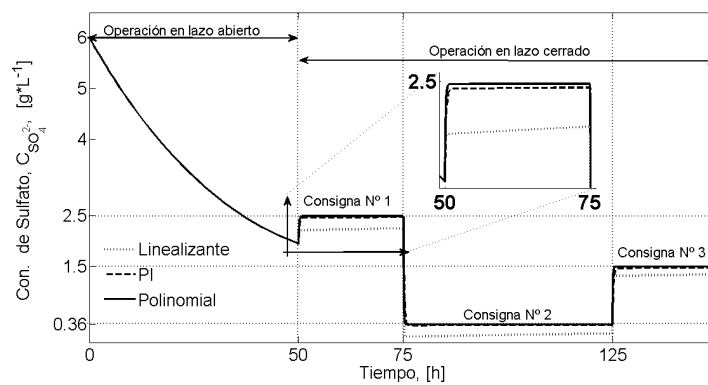


Figura 5.2: Trayectoria a lazo cerrado de la concentración de sulfato utilizando el modelo de Monod como modelo cinético para el PSR de la BSR *D. alaskensis* 6SR.

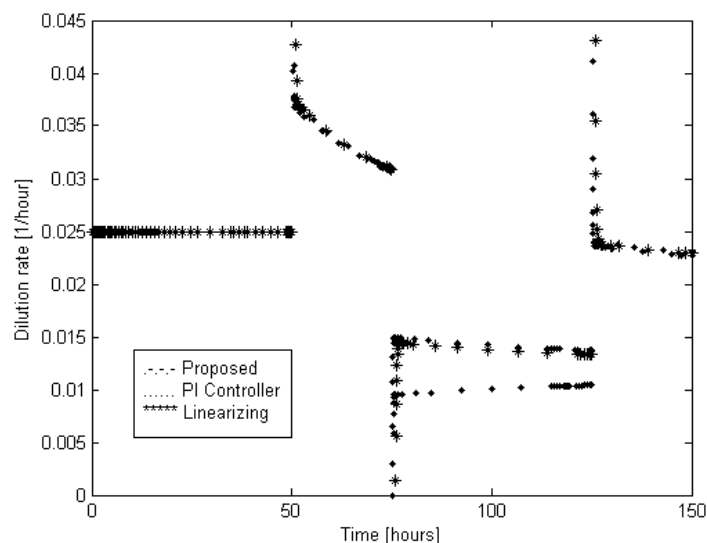
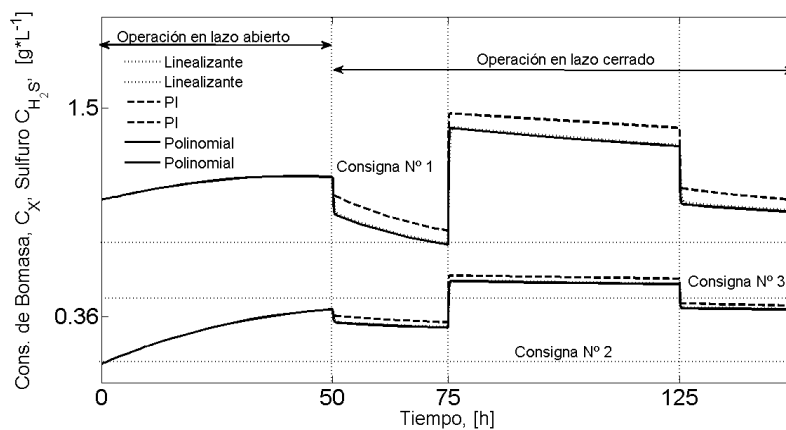


Figura 5.3: Esfuerzos de la entrada de control

5.6.2. Controlador adaptable

La respuesta del modelo cinético frente a los datos experimentales del PSR de la BSR *D. alaskensis* 6SR es el mismo que el caso anterior (Figura 5.1). Además, los dos controladores propuestos en este capítulo se implementaron sobre la dinámica del PSR considerando el modelo cinético propuesto por Levenspiel (Figura 5.8, resultados no mostrados aquí). El PSR se analizó numéricamente en un horizonte de tiempo de 250 *h*. De 0 – 50 *h* el RB operó a lazo abierto y de 50 – 250 *h* a lazo cerrado aplicando el controlador propuesto para controlar la concentración de sulfato a diferentes consignas



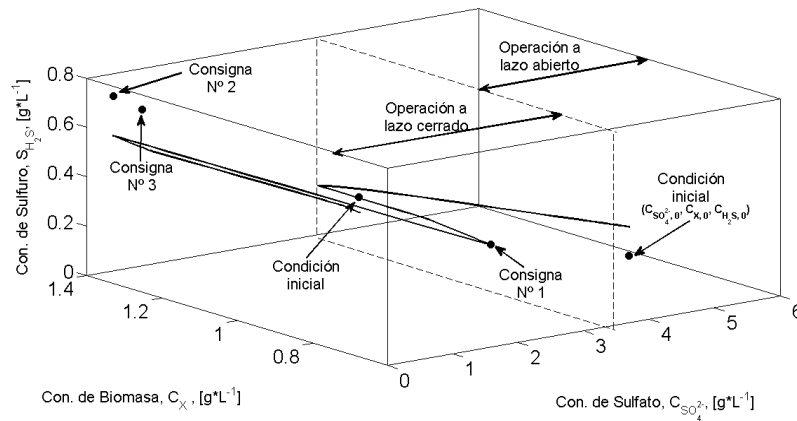


Figura 5.4: Diagrama fase de las trayectorias a lazo abierto y cerrado para la variable controlada ($C_{SO_4^{2-}}$).

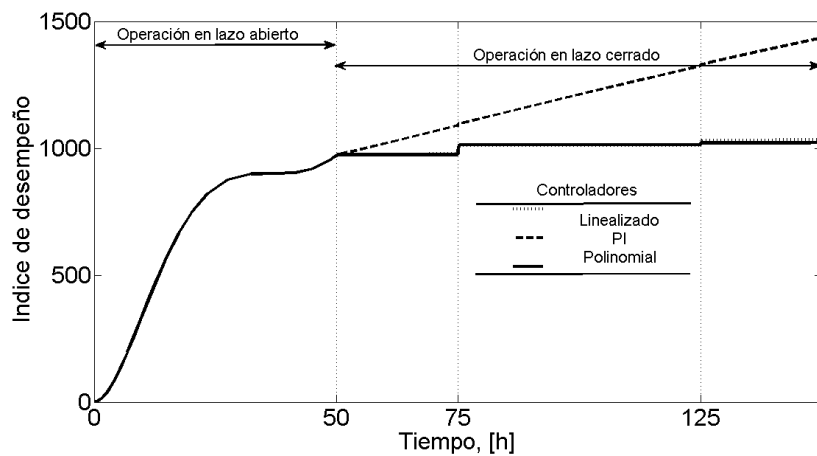


Figura 5.5: Índice de desempeño (ITSE) para los controles considerando utilizando el modelo de Monod como modelo cinético para el PSR de la BSR *D. alaskensis* 6SR.

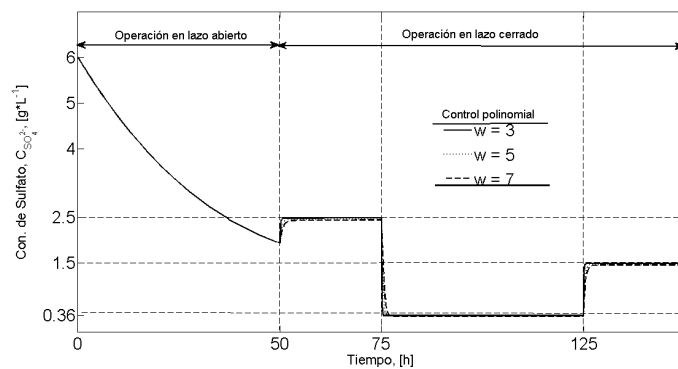


Figura 5.6: Evolución de concentración de sulfato para diferentes valores del grado del polinomio para el controlador propuesto utilizando el modelo de Monod como modelo cinético para el PSR de la BSR *D. alaskensis* 6SR

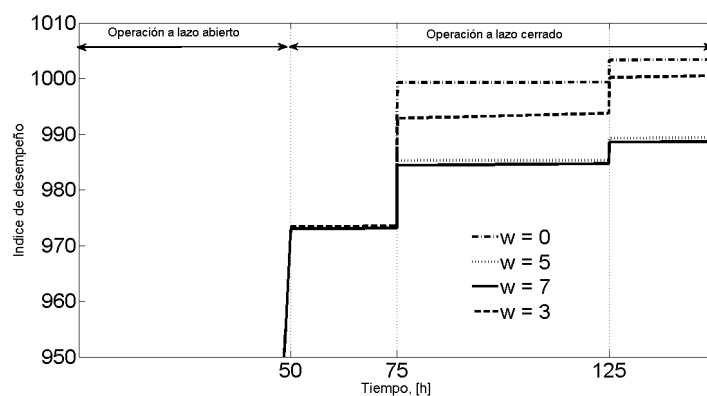


Figura 5.7: Diferentes índices de desempeño.

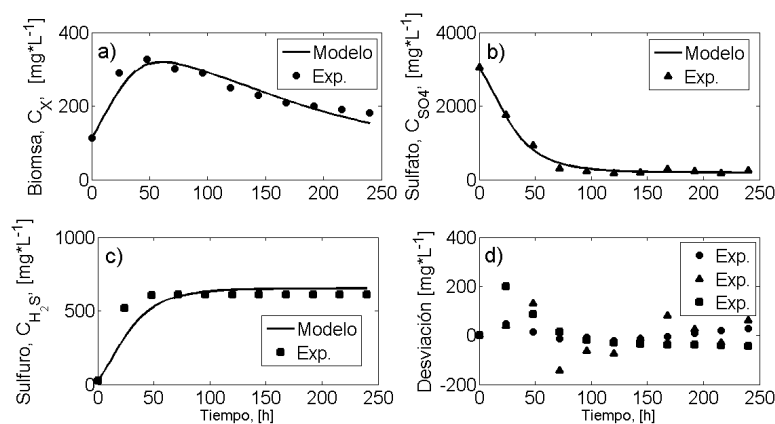


Figura 5.8: Validación experimental del modelo cinético de Levenspiel: (a) dinámica de biomasa; (b) dinámica de sulfato; (c) dinámica de sulfuro de hidrógeno; y (d) los residuales. Las barras corresponden la desviación estándar promedio de 4 replicas.

en el RB. Como se puede observar en la Figura 5.9, el controlador propuesto actúa de inmediato, sobre la trayectoria de referencia (set points o consignas) del sulfato, sin observar oscilaciones, y un adecuado esfuerzo de control se presenta en la Figura 5.10. Considerando que todo controlador actúa sobre una región de operación accesible para una situación real.

La respuesta de la dinámica interna o dinámica cero (estados no controlados: concentraciones de biomasa y sulfuro) a lazo cerrado es estable y por lo tanto el sistema es estable esto se observa en la Figura 5.11. La Figura 5.12 muestra el índice de desempeño del controlador propuesto.

5.7. Conclusiones

Dos controladores tipo retroalimentado i) control polinomial y ii) control adaptable PI, fueron diseñados para controlar reactor biológico (RB), es decir, el proceso sulfato reductor (PSR). Ambos controladores fueron implementados sobre la dinámica del RB, considerando una cinética de crecimiento tipo Monod. Para ambos controladores, la variable controlada fue la concentración de sulfato, y la variable de control fue la tasa de dilución del RB. Los resultados numéricos indicaron que fue posible controlar el PSR a través del control de la alimentación de sulfato al RB. La dinámica cero, es decir, los estados que no son controlados (biomasa y sulfuro) fueron acotados, es decir, estables. Los resultados motivaron a la publicación de dos artículos (apéndice B).

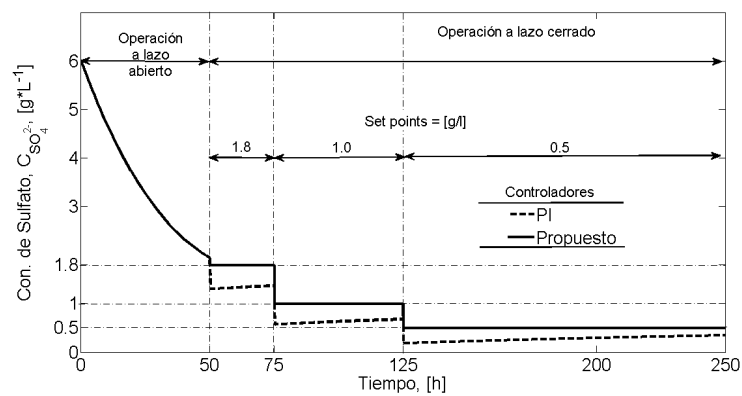


Figura 5.9: Trayectoria a lazo cerrado de las variables de control ($C_{SO_4^{2-}}$).

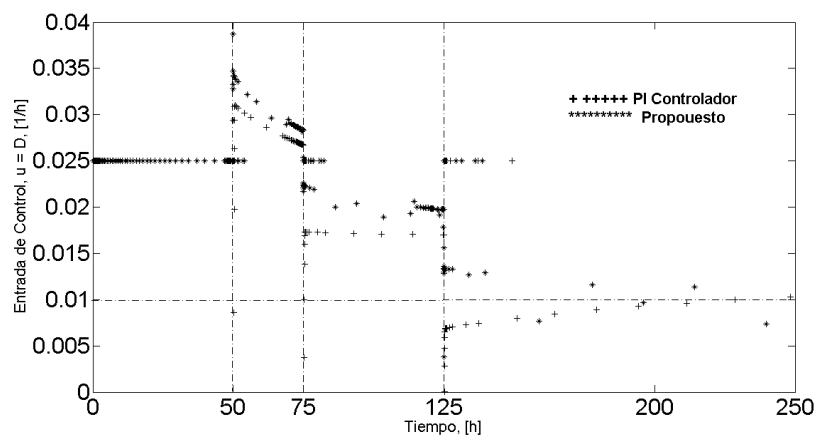


Figura 5.10: Esfuerzo del control en la acción del controlador propuesto.

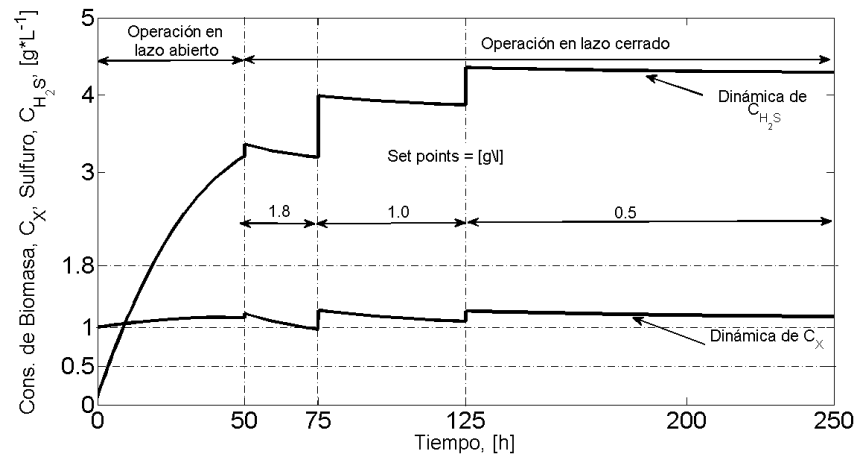


Figura 5.11: Evolución de los estados no controlados (dinámica cero).

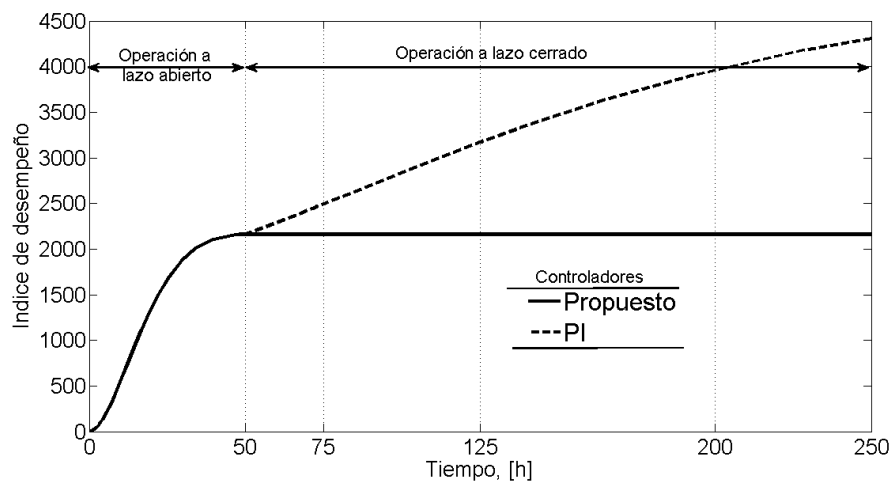


Figura 5.12: Índice de desempeño (ITSE)

Capítulo 6

Determinación de las ecuaciones de velocidad reacción de reducción de $Cr(VI)$ y oxidación de H_2S

6.1. Introducción

De acuerdo con los resultados presentados hasta el momento, solo la dinámica del reactor biológico (RB) ya está definida en términos de modelado de acuerdo a los resultados presentados en capítulos anteriores. Pero los reactores restantes, reactor electroquímico (RE) y reactor químico (RQ) aun no han sido modelados. Para tal fin en este capítulo se presentan los modelos cinéticos para estos reactores.

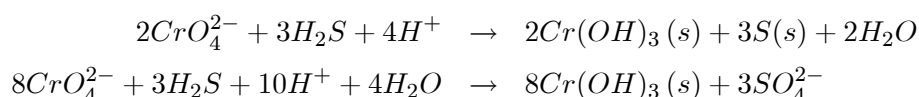
En este capítulo se presenta el procedimiento que se siguió para obtener las ecuaciones de velocidad que definen las cinéticas de reacción en el RQ. La reacción química que tiene lugar en el RQ es la que corresponde a la reducción química de cromo hexavalente ($Cr(VI)$) con sulfuro de hidrógeno (H_2S) y la oxidación de H_2S con $Cr(VI)$.

Para el modelo cinético de la reducción de $Cr(VI)$ en el RE se hace uso del modelo propuesto por Martínez-Delgadillo y col., (2004).

6.2. Ecuación cinética de velocidad para la reducción de $Cr(VI)$

6.2.1. Metodología

La reducción de $Cr(VI)$ con H_2S se puede representar mediante la siguiente reacción:



Esta reacción se investigó a pH y temperatura constante (7 y 37 °C, respectivamente) y con agitación constante en botellas serológicas de 125 mL (ensayos preliminares) y en botellas tipo Duran Schott[®] × 500 mL modificadas (reactor intermitente Figura 6.1) en condiciones anaerobias en los experimentos finales utilizando buffer. La ecuación de velocidad de esta reacción se puede formular por medio de la siguiente expresión, que relaciona la velocidad de desaparición ($-r_{Cr(VI)}$) de $Cr(VI)$ con las concentraciones de los reactivos como sigue (Pettine & Millero, 1994; Pettine & Barra, 1998, Chulsung y col., 2001, Yeqing y col., 2005):

$$-r_{Cr(VI)} = \frac{d}{dt}C_{Cr(VI)} = k_0 (C_{H^+})^z (C_{Cr(VI)})^x (C_{H_2S})^y \quad (6.1)$$

En esta expresión, z , x y y son los ordenes de reacción desconocidos, k_0 es la constante de velocidad, y las fórmulas dentro de los paréntesis denotan las concentraciones de los compuestos. La velocidad de reducción de $C_{Cr(VI)}$ a pH y T constante se puede expresar como una ley de potencias:

$$r_{Cr(VI)} = \frac{d}{dt}C_{Cr(VI)} = k_1 (C_{Cr(VI)})^x (C_{H_2S})^y \quad (6.2)$$

donde $k_1 = k_0 (C_{H^+})^z$. Cuando la concentración de H_2S es mucho más grande que la concentración de $Cr(VI)$ la expresión de velocidad se puede expresar como (6.3), debido a que se considera que la concentración de H_2S permanece aproximadamente constante.

$$r_{Cr(VI)} = \frac{d}{dt}C_{Cr(VI)} = k_{app} (C_{Cr(VI)})^x \quad (6.3)$$

donde $k_{app} = k_1 (C_{H_2S})^y$. La solución de la ecuación anterior, está en función del orden de reacción x . Si $x = 1$, se obtiene la relación siguiente:

$$\ln \left(\frac{C_{Cr(VI)}^0}{C_{Cr(VI)}} \right) = k_{app}t \quad (6.4)$$

y cuando $x \neq 1$ se obtiene la relación lineal siguiente:

$$\frac{1}{x-1} \times \left(\frac{1}{[C_{Cr(VI)}]^{x-1}} - \frac{1}{[C_{Cr(VI)}^0]^{x-1}} \right) = k_{app}t \quad (6.5)$$

Un procedimiento semejante se realiza cuando se considera al $Cr(VI)$ como el reactivo en exceso, análogamente se asume que la concentración de $Cr(VI)$ permanece constante durante la reacción, principalmente a tiempos cortos de la reacción.

6.2.2. Procedimiento experimental

La concentración residual de $Cr(VI)$ se midió en línea realizando un barrido de absorbancia entre 200 – 800 nm con una frecuencia de muestreo de 0,5 min en un espectrofotómetro UV-vis (CARY 50 Bio, Varian Figuras 6.3, 6.2). Las lecturas de absorbancia a 370 nm se utilizaron para obtener la concentración residual de $Cr(VI)$ a través de una curva de calibración para el método de 1,5-difenilcarbazida. La absorbancia se midió a 540 nm utilizando una celda de 1 cm . La curva de calibración para 1,5-difenilcarbazida fue lineal con la concentración de $Cr(VI)$ de 0 a 500 μM , con $R^2 = 0,99$. El pH de la solución se midió antes de iniciar los experimentos y al final con un potenciómetro, previa calibración con dos puntos ($pH = 4$ y 7). El pH permaneció aproximadamente constante durante todo el experimento.

El estudio experimental se realizó en lote a temperatura constante utilizando botellas tipo Duran Schott $\times 500 mL$ modificadas. La reducción de cromo hexavalente se observó para diferentes concentraciones de (5, 12 y 26 mgL^{-1}) en medio de cultivo Postgate C, agua bidestilada y desionizada y posteriormente suplementados con $Cr(VI)$ utilizando una solución madre de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). El sulfuro de hidrógeno utilizado fue biogénico, utilizando unidades experimentales con una concentración constante de sulfuro de hidrógeno producido biológicamente por la bacteria *D. alaskensis* 6SR. La producción de sulfuro de hidrógeno en cultivos en lote de *D. alaskensis* 6SR, fue de $513 \pm 15,7 mgL^{-1}$ (edad del cultivo 100 h) con un coeficiente de variación del 3%. Dos fuentes de sulfuro de hidrógeno fueron consideradas apartir de lo cultivos: (1) fase líquido y (2) fase gas; es decir, el sulfuro de hidrógeno se alimento al sistema (botella tipo Duran Schott o para nuestra consideración RQ). La desorción de gas sulfuro de hidrógeno se realizó mediante arrastre con gas de argón (200 $mLmin^{-1}$).

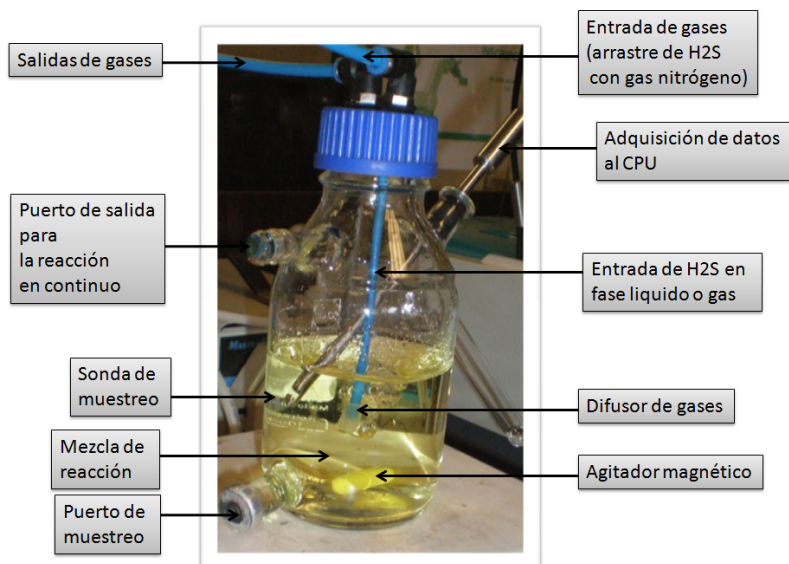


Figura 6.1: Reactor Químico intermitente para la reacción de $Cr(VI)$ con H_2S a $pH = 7, T = 37^\circ C$ y $rpm = 300$. (Botella tipo Duran Schott $\times 500 mL$ modificada).

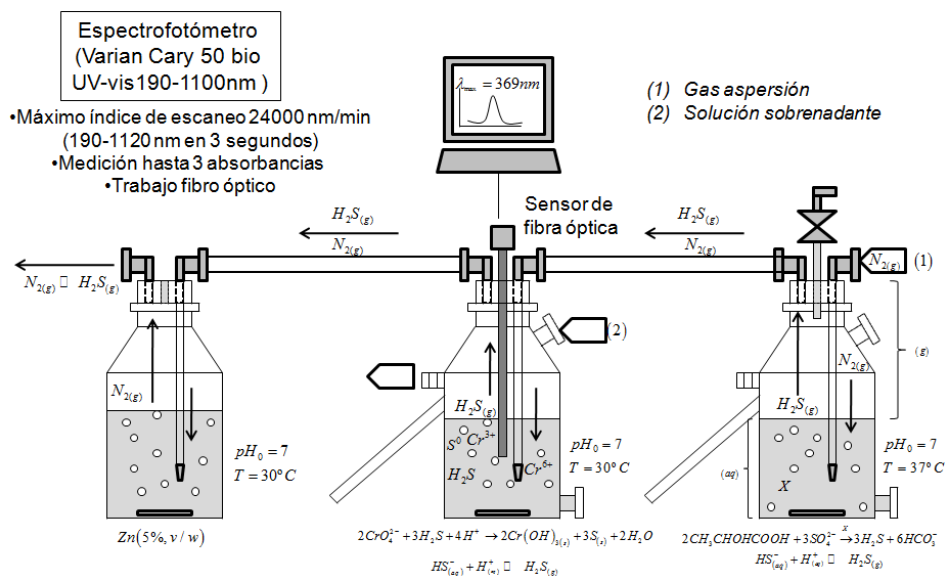


Figura 6.2: Representación esquemática del sistema montado para la determinación de las expresiones de velocidad en la reacción de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S .

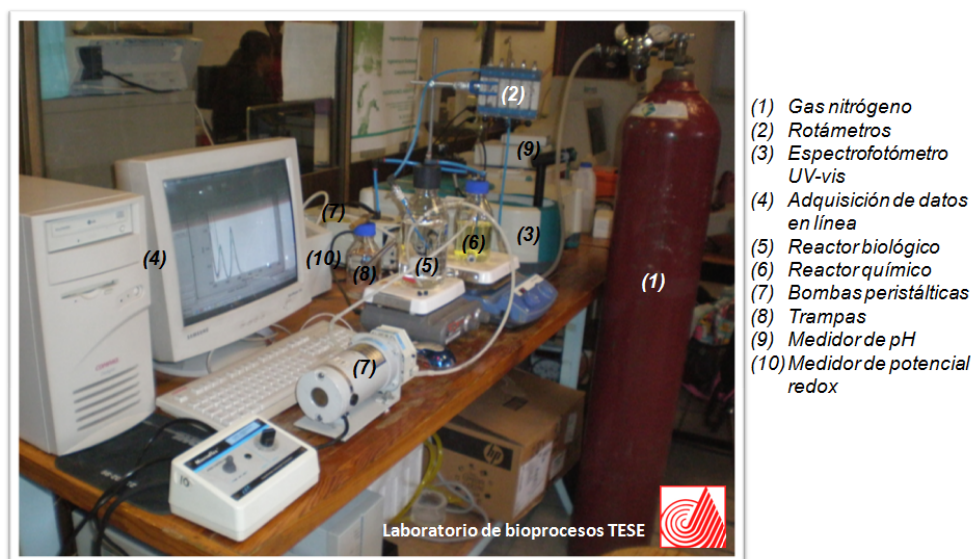


Figura 6.3: Sistema experimental montado para la determinar las expresiones de velocidad en la reacción de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S . (Laboratorio de Bioprocesos TESE)

6.3. Resultados y discusión

El conjunto de las observaciones experimentales para las diferentes concentraciones de $Cr(VI)$ se muestran en la Figura 6.4, las barras de desviación corresponde a tres replicas de los experimentos. El intervalo de concentraciones $Cr(VI)$ consideradas para la obtención del modelo cinético fueron determinadas en base a la máxima concentración de sulfuro de hidrógeno observada en los cultivos en lote de la bacteria *D. alaskensis* 6SR ($513 \pm 15,7 \text{ mgL}^{-1}$) y al factor de dilución ($10\times$) en los ensayos.

La velocidad de reacción para $Cr(VI)$ fue de pseudo cero orden cercana a la concentración máxima de los experimentos y de pseudo primer orden a concentraciones bajas, con respecto a las concentraciones iniciales. El modelo que describe la velocidad de reacción, para la reacción entre el $Cr(VI)$ y el sulfuro de hidrógeno utilizando el método de las velocidades iniciales (Yequin Lan y col., 2005) y el procedimiento presentado en la metodología se presenta en (6.6):

$$\frac{d}{dt}C_{Cr(VI)} = -k_1 C_{Cr(VI)} (C_{H_2S})^{0,5443} \quad (6.6)$$

Donde $k_1 = 1,6377$ es la constante de velocidad [=] $\frac{1}{\text{mg} \times L^{0,5443} \times h^{0,5443}}$. El comportamiento de la concentración residual de $Cr(VI)$ en los experimentos se muestra en la Figura 6.4. La respuesta del modelo (6.6) frente a los datos experimentales se muestra en la Figura 6.5, donde se puede apreciar que la velocidad reducción de $Cr(VI)$ se

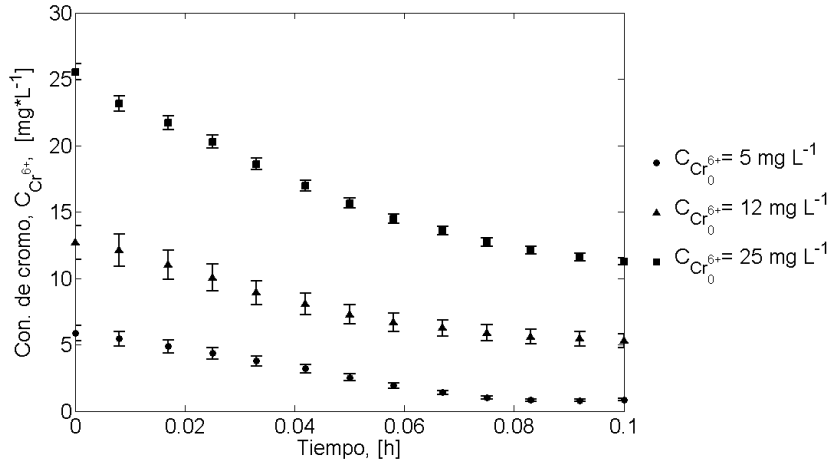


Figura 6.4: Evolución de reducción de $Cr(VI)$ con H_2S para diferentes concentraciones iniciales de $Cr(VI)$ (5, 12 y 25 $mg \cdot L^{-1}$).

verifica en un tiempo corto. El desempeño del modelo cinético para diferentes concentraciones iniciales $Cr(VI)(0) \in [0 - 100 \text{ mg} \cdot L^{-1}]$ se muestra en la Figura 6.6, se puede observar que la predicción del modelo cinético considerando concentraciones iniciales de hasta 100 $mg \cdot L^{-1}$ de $Cr(VI)$ requieren también tiempos cortos.

La validación del modelo cinético obtenido se muestra en las Figuras 6.7-6.9, obsérvese que los coeficientes de correlación para cada una de las concentraciones en los experimentos fueron del orden de $R^2 = 0,94 - 0,98$.

6.3.1. Dinámica del sulfuro de hidrógeno

Para modelar la dinámica del sulfuro de hidrógeno, durante la reacción de reducción de $Cr(VI)$ se realizó de forma análoga, manteniendo la concentración de $Cr(VI)$ en exceso, la expresión de velocidad obtenida se presenta en (6.7).

$$r_{H_2S} = -\frac{d}{dt}C_{H_2S} = k_2 (C_{Cr^{6+}})^{0,3532} (C_{H_2S}) \quad (6.7)$$

Donde $k_2 = 3,9937$ es la constante de velocidad [=] $\frac{1}{mg \times L^{0,3532} \times h^{0,3532}}$.

6.3.2. Modelo cinético para reducción de $Cr(VI)$ en el reactor electroquímico

Martínez-Delgadillo y col., (2004), realizó pruebas en reactor lote para obtener el modelo cinético que describe la remoción de $Cr(VI)$ (r_{Cr}) en función de la concentración de C_{Cr} y la densidad de corriente (I). La ecuación (6.8) fue obtenida ex-

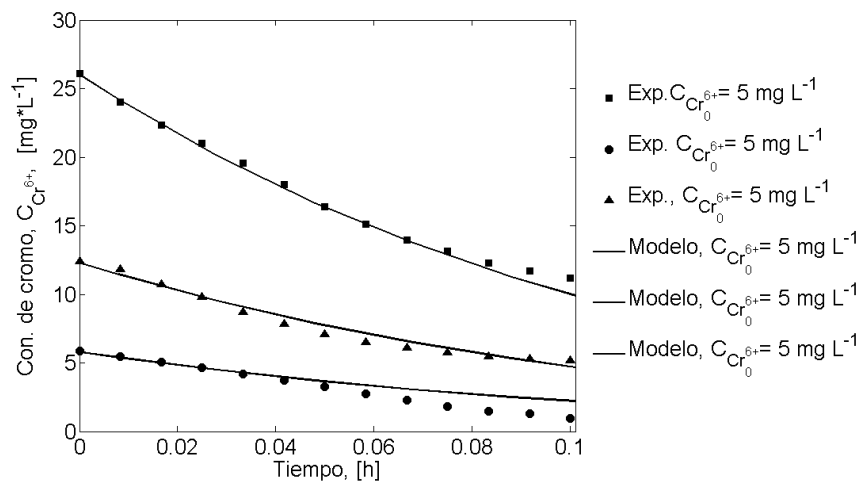


Figura 6.5: Evolución de concentraciones: modelo cinético frente a los datos experimentales.

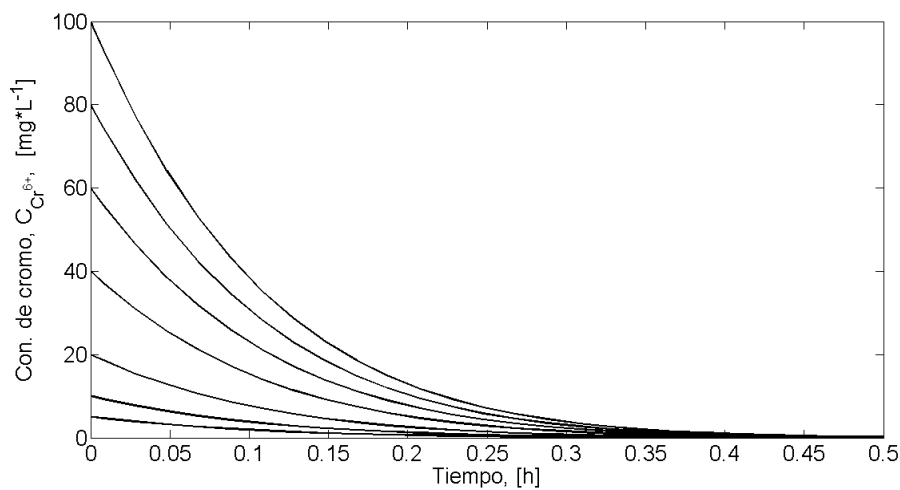


Figura 6.6: Simulación del modelo cinético para diferentes concentraciones iniciales de $Cr(VI)$.

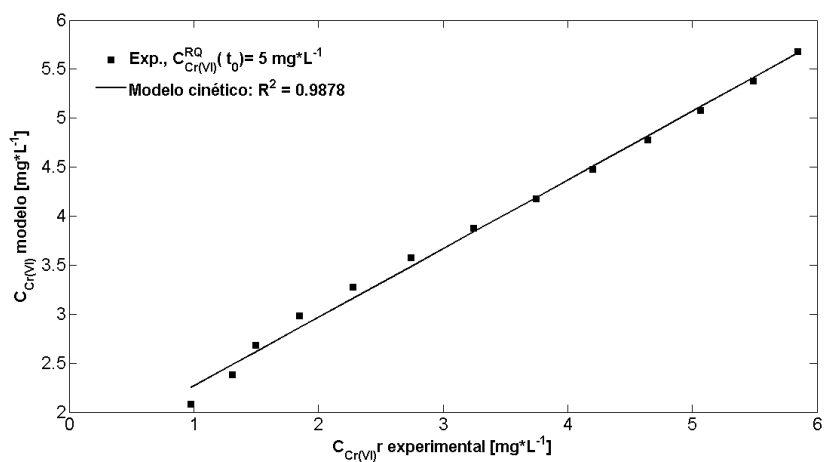


Figura 6.7: Respuesta del modelo vs datos experimentales en la reacción de reducción de $Cr(VI) = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (con $n = 3$ replicas).

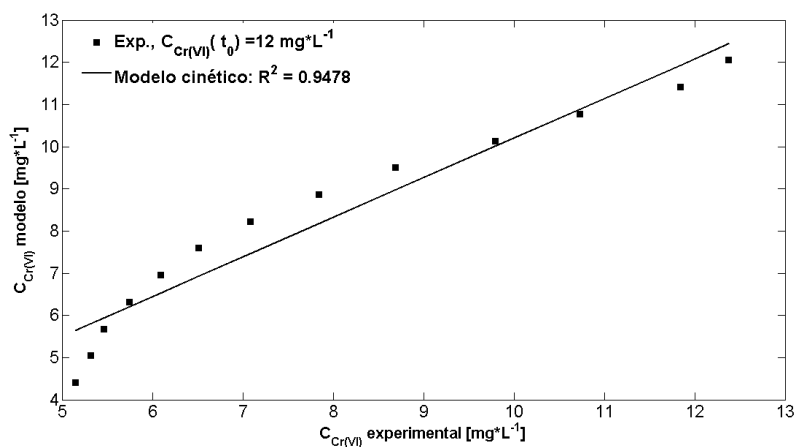


Figura 6.8: Respuesta del modelo vs datos experimentales en la reacción de reducción de $Cr(VI) = 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (con $n = 3$ replicas).

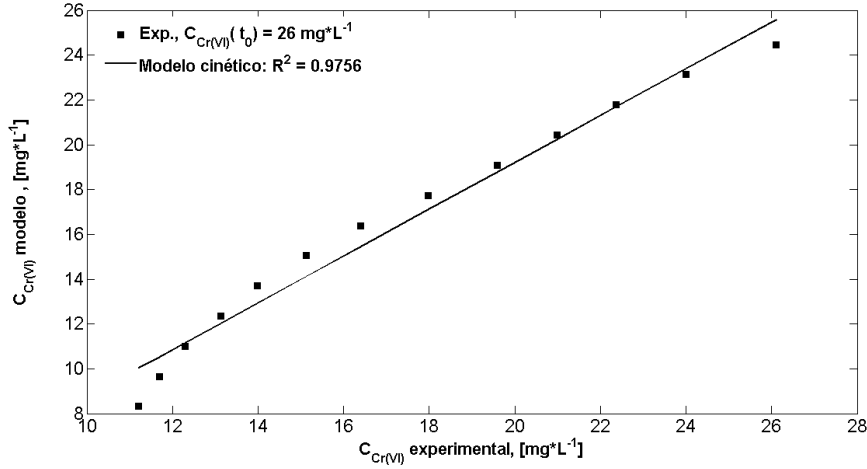


Figura 6.9: Respuesta del modelo vs datos experimentales en la reacción de reducción de $Cr(VI) = 26 \text{ mgL}^{-1}$ (con $n = 3$ replicas).

perimentalmente para describir la dependencia de (r_{Cr}) de I y C_{Cr}

$$r_{Cr} = -\frac{(0,7483 \times e^{0,001 \times I}) \times C_{Cr}}{1 + (0,1772 \times e^{-0,003 \times I}) \times C_{Cr}} \quad (6.8)$$

El modelo cinético obtenido fue validado experimentalmente, éste mostró que la cinética de remoción fue de orden cero a altas concentraciones de $Cr(VI)$ y cambia gradualmente a orden uno a bajas concentraciones. Las pruebas fueron desarrolladas por lote y en continuo en un reactor electroquímico para obtener el modelo cinético (6.8). Las características del reactor electroquímico y las condiciones de operación más adecuadas se presentan a continuación.

Las pruebas fueron desarrolladas en un reactor electroquímico con las siguientes características de diseño: capacidad de 16 L de volumen nominal, altura del líquido de 28 cm, el diámetro del tanque de 27 cm, con 14 anillos rotatorios (electrodos): 7 ánodos y 7 cátodos. El diámetro de éstos fue de 14,2 cm con un espacio de separación de entre cada electrodo de un cm. El área total de la superficie fue de 0,0088 m². La velocidad de rotación fue ajustada con un motor de velocidad variable. Diferentes densidades de corriente fueron aplicadas durante el proceso de 28 a 400 Am⁻². Se utilizó agua sintética con 130 mgL⁻¹ de cromo hexavalente. El pH de la solución fue constante a 2, utilizando ácido sulfúrico. Para evaluar la reducción del $Cr(VI)$, muestras fueron tomadas, de la solución del reactor electroquímico a diferentes tiempos durante el proceso. El pH de cada muestra incremento a 8,5 unidades por la adición de hidróxido de sodio para precipitar el $Cr(III)$ e hidróxido férrico (III). Después de la precipitación, la concentración residual de $Cr(VI)$ fue determinada por el método

de difenilcarbazida.

La operación óptima del reactor electroquímico fue bajo las siguientes condiciones: 130 rpm ($N_{Re} = 42179$), no se debe de operar el proceso a bajas densidades de corriente ($< 25 \text{ Am}^{-2}$) porque disminuye la eficiencia de reducción de $Cr(VI)$ y tampoco a densidades de corriente mayores a 200 Am^{-2} , ya que el ánodo produce hidrógeno, con lo que reduce la eficiencia del proceso también. La densidad óptima de corriente para operar el proceso fue a 113 Am^{-2} . En estas condiciones el consumo de energía fue de $7,88 \text{ kWhkg}^{-1} Cr(VI)$.

6.4. Conclusiones

Las expresiones de velocidad, para modelar la reacción química simultanea de reducción de $Cr(VI)$ con sulfuro de hidrógeno y la oxidación de sulfuro de hidrógeno biogénico con $Cr(VI)$ fueron obtenidas utilizando un modelo de ley de potencias y el método de las velocidades iniciales.

La reacción de $Cr(VI)$ con sulfuro de hidrógeno fue de pseudo orden cero a las concentraciones máximas de los experimentos y gradualmente de pseudo primer orden a concentraciones bajas.

La velocidad de reducción de $Cr(VI)$ fue rápida, debido a que, para todas las concentraciones de $Cr(VI)$ esté se reduce en un tiempo corto $\leq 0,06 \text{ h}$.

Finalmete, la dinámica de reducción de $Cr(VI)$ en el RE será modelada a través del modelo propuesto por Martínez-Delgadillo y col., (2004).

Capítulo 7

Sistema híbrido de reactores modelo matemático nominal

7.1. Introducción

En este capítulo se presenta primeramente el modelo matemático nominal del sistema híbrido de reactores (SHR) y después los balances de masa para diferentes esquemas de operación del SHR, aplicado a la remoción de sulfato y cromo a partir del modelo nominal. La naturaleza matemática del SHR propuesto en este trabajo, es el de un sistema altamente no lineal. Una versión lineal del modelo se presenta a partir del SHR; es decir, un modelo válido para una vecindad cercana al punto de operación de interés. La versión lineal del SHR, es una planta multivariable debido que están presentes más de una entrada (múltiples entradas) y salidas (múltiples salidas) en el SHR (Figura 7.1). La versión lineal para este trabajo, se considera como una planta con dos entradas y dos salidas (Two-Input-Two-Output, TITO). Las entradas $u_1 = F_{10}$, y $u_2 = F_{20}$ corresponden respectivamente a la entrada del reactor electroquímico (RE) y el reactor biológico (RB). Las salidas en las cuales estamos interesados son las concentraciones de cromo hexavalente $Cr(VI)$ y sulfuro de hidrógeno H_2S ; es decir, $y_1 = C_{Cr(VI)}^{RQ}$ y $y_2 = C_{H_2S}^{RQ}$. Lo anterior es debido al interés de que la concentración de $Cr(VI)$ a la salida de la planta debe estar por debajo del valor de referencia de la norma. Este valor para el $Cr(VI)$ debe ser $< 0,5 \text{ mgL}^{-1}$, y para la concentración de H_2S se tiene un dominio más amplio el cual está en $C_{H_2S}^{RQ} \in [0 - 20 \text{ mgL}^{-1}]$. Lo anterior exige una estrategia de control a ser aplicada sobre la planta para garantizar que las salidas y_1 y y_2 estén dentro de las referencias especificadas por la norma, la regulación de estas variables en el SHR se presentará en el siguiente capítulo.

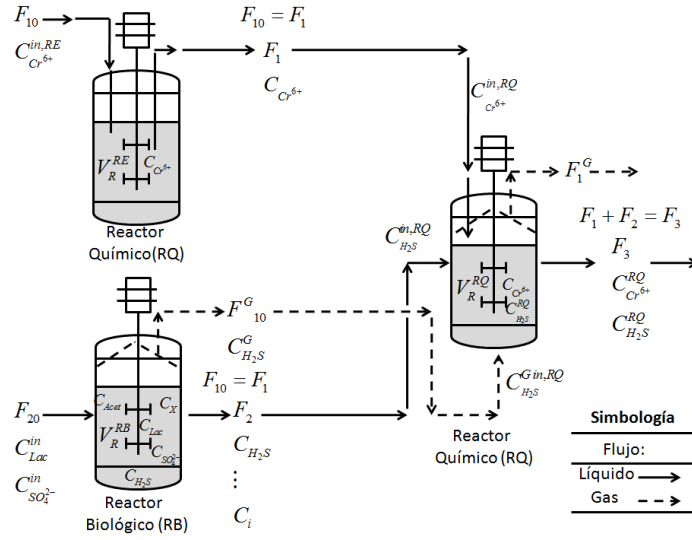


Figura 7.1: Diagrama de flujo básico definido para el sistema híbrido de reactores aplicado a la remoción simultánea de sulfato y cromo hexavalente: $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$, $H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$, o S^0 .

7.2. Dinámica del SHR: modelos

La representación esquemática del SHR se presenta en la Figura (7.1). En el SHR, la remoción de sulfato se verifica únicamente en el reactor biológico (RB) a causa del metabolismo de la bacteria sulfato reductora *Desulfovibrio alaskensis* 6SR. Es en el RB donde se produce el H_2S como consecuencia de la reducción de sulfato. Y la reducción de cromo hexavalente ($Cr(VI)$) se verifica en los reactores electroquímico y químico, respectivamente RE y RQ. Primeramente, en el RE la reducción se verifica por la reacción oxido-reducción entre $Cr(VI)$ y los iones ferrosos (Fe^{2+}) producidos por el desgaste del electrodo al paso de la corriente eléctrica. Posteriormente, la reducción final de $Cr(VI)$ se realiza en el RQ; hasta una concentración por debajo de la norma ($C_{Cr(VI)} < 0,5 \text{ mgL}^{-1}$). Se puede observar que el H_2S producido en el RB se puede hacer llegar al RQ de dos formas: (1) H_2S que está presente en la fase líquida y (2) H_2S que está presente en la fase gas (Figura (7.1)). De acuerdo con la fuente de H_2S se define el modelado matemático para el SHR. Además, dependiendo del intervalo de concentración considerado para el $Cr(VI)$ en las aguas de desecho se pueden considerar diferentes subsistemas con respecto al esquema nominal del SHR. Por ejemplo, si las concentraciones de $Cr(VI)$ en las aguas desecho se definen en un dominio de $Cr(VI) \in [30 - 100 \text{ mgL}^{-1}]$ se puede considerar el SHR sin la operación del RE, debido a que con la máxima concentración de sulfuro que se produce en el

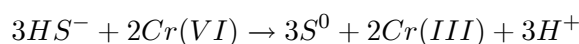
RB es suficiente para remover $Cr(VI)$. Otra alternativa en el SHR es considerar una recirculación de biomasa al RB, primero para incrementar la producción de H_2S en el RB, y para disminuir la concentración de biomasa en el RQ. En las alternativas anteriores se considera que la fuente de H_2S está en la fase líquido, pero también se puede considerar la fase gas como fuente de H_2S para la remoción del metal. Desde luego para altas concentraciones de $Cr(VI)$ ($Cr(VI) \in [1300 - 2500 \text{ mgL}^{-1}]$) la necesidad de un tratamiento electroquímico se justifica.

Por tanto, justificamos en este trabajo el uso del SHR para la remoción de sulfato y particularmente la remoción de $Cr(VI)$ debido a las siguientes observaciones:

1. El uso de los métodos convencionales (precipitación química, oxidación y reducción química, tecnologías de filtración, osmosis inversa, tratamiento electroquímico, etc) para la remoción de $Cr(VI)$ en efluentes industriales, con dichos métodos pueden ser ineficientes o pueden ser extremadamente costosos especialmente cuando las concentraciones de $Cr(VI)$ (y en general para diferentes iones metálicos en solución) están en un rango de concentración de $1 - 100 \text{ mgL}^{-1}$ (Nourbak y col., 1994).
2. Otro aspecto importante es la gran cantidad de reactivos, y consumibles que se requiere, por ejemplo, en los métodos de filtración, los módulos de membranas que se requieren, o la generación de lodos en los procesos de precipitación química los cuales requieren de un tratamiento adicional.
3. Desde el punto de vista de la normatividad que deben cumplir las aguas de desecho industriales contaminadas con $Cr(VI)$ antes de ser vertidas a los cuerpos receptores, o su límite máximo permisible de $Cr(VI)$ en agua potable, siendo tales límites $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ y $0,05 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente, lo anterior deja claro que para lograr que las aguas de desecho estén dentro de la norma, una combinación de diferentes métodos existentes para remover $Cr(VI)$ es necesario en términos de que primeramente se cumpla con la normatividad y que la combinación de los diferentes métodos no sea costoso o ineficientes. Por tanto, a través de esta investigación se ha propuesto un SHR como una alternativa para la remoción de sulfato y $Cr(VI)$ de aguas contaminadas con sulfatos y $Cr(VI)$, respectivamente a través de la combinación de tres procesos: (1) proceso biológico, (2) un proceso de tratamiento electroquímico y (3) un proceso químico. La combinación de los procesos anteriores es necesario debido a que generalmente las concentraciones de $Cr(VI)$ en las aguas de desecho industrial se encuentran en un rango de $30 - 300 \text{ mgL}^{-1}$, pero se puede considerar una concentración promedio de 960 mgL^{-1} y un rango de máximo de concentraciones entre $1300 - 2500 \text{ mgL}^{-1}$, por lo tanto, para

estos intervalos de concentración es necesario un pretratamiento de las aguas de desecho para bajar la concentración de $Cr(VI)$ y hasta concentraciones que puedan ser tratadas en un segundo proceso y (2) debido a que los intervalos de concentración anteriores no son permisibles para los procesos de biorremediación debido a los efectos inhibitorios y/o tóxicos provocados por el metal sobre las células, lo cual hace ineficiente los procesos biológicos a altas concentraciones de iones metálicos disueltos en general. La reducción final de $Cr(VI)$ se realiza en el RQ con sulfuro de hidrógeno producido biológicamente por la bacteria sulfato reductora *D. alaskensis* 6SR (Fude y col., 1994; Humphries y col., 2005; Chang & Kim, 2007).

La reducción de $Cr(VI)$ con sulfuro de hidrógeno se define como (Smith & Gadd, 2000):



7.3. Modelo matemático nominal para el SHR

De acuerdo con los resultados presentados en los capítulos anteriores, se considera que se tiene la información mínima pero suficiente para el desarrollo del modelado nominal del SHR.

Considérese el siguiente modelo matemático nominal para el SHR, a través de los siguientes balances de masa para cada reactor; es decir, de los diferentes procesos que se verifican en el SHR. Es importante señalar las dos fuentes de H_2S en el RB se pueden utilizar para la reducción de $Cr(VI)$ en el RQ:

- Reducción de $Cr(VI)$ con H_2S presente en la fase líquido del RB
- Reducción de $Cr(VI)$ con H_2S presente en la fase gas del RB

7.3.1. Modelado del SHR cuando se utiliza la fase líquido del RB como fuente de H_2S para reducir $Cr(VI)$

1. Reactor Biológico (RB):

$$\frac{d}{dt}C_X = \mu(\bullet) \times C_X - DC_X - \alpha C_X \quad (7.1)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Lac} = -K_1 \times \mu(\bullet) \times C_X + D \times [C_{Lac}^{in} - C_{Lac}] \quad (7.2)$$

$$\frac{d}{dt}C_{SO_4^{2-}} = -K_2 \times \mu(\bullet) \times C_X + D \times [C_{SO_4^{2-}}^{in} - C_{SO_4^{2-}}] \quad (7.3)$$

$$\frac{d}{dt}C_{H_2S}^{RB} = K_3 \times \mu(\bullet) \times C_X + D \times [C_{H_2S}^{RB,in} - C_{H_2S}^{RB}] \quad (7.4)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Lac} = K_4 \times \mu(\bullet) \times C_X + D \times [C_{Acet}^{in} - C_{Acet}] \quad (7.5)$$

donde $D = \frac{F_{20}}{V_R^{RB}}$; $C_{H_2S}^{RB,in} = 0 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{Acet}^{in} = 0 \text{ mgL}^{-1}$.

2. Reactor Electroquímico (RE):

$$\frac{d}{dt}C_{Cr^{6+}}^{RE} = Q_1 \times [C_{Cr^{6+}}^{in} - C_{Cr^{6+}}] + r_{Cr^{6+}}^{RQ} \quad (7.6)$$

donde $Q_1 = \frac{F_{10}}{V_R^{RE}}$

3. Reactor Químico (RQ):

$$\frac{d}{dt}C_{H_2S}^{RQ} = Q_2 \times [C_{H_2S}^{in} - C_{H_2S}] + r_{H_2S}^{RQ} \quad (7.7)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Cr^{6+}}^{RQ} = Q_2 \times [C_{Cr^{6+}}^{RQ,in} - C_{Cr^{6+}}^{RQ}] + r_{Cr^{6+}}^{RQ} \quad (7.8)$$

donde $Q_2 = \frac{F_1+F_2}{V_R^{RE}}$; $C_{H_2S}^{in} = C_{H_2S}^{RB}$ y $C_{Cr^{6+}}^{RQ,in} = C_{Cr^{6+}}^{RE}$

El modelo matemático nominal para el SHR queda definido por los balances de masa en (7.1)-(7.8), considerando la fase líquido en RB como fuente de H_2S para la reducción de $Cr(VI)$. Los grados de libertad del modelo (7.1)-(7.8) quedan definidos por las ecuaciones alternativas (cinéticas de reacción) y las variables a manipular en el sistema, con lo cual el sistema queda determinado. También, el modelo anterior puede ser extendido cuando se considera la fase gas de en RB como la fuente de H_2S para la reducción de $Cr(VI)$.

7.3.2. Modelado del SHR cuando se utiliza la fase gas del RB como fuente de H_2S para reducir $Cr(VI)$

1. RB, el único cambio se presenta en el balance de masa para el H_2S , el resto de los balances se conservan.

$$\frac{d}{dt}C_{H_2S}^{RB} = K_3 \times \mu(\bullet) \times C_X + D \times [C_{H_2S}^{RB,in} - C_{H_2S}] + T_{H_2S} \quad (7.9)$$

Donde $T_{H_2S} = -(k_L a)_{H_2S} [C_{H_2S}^{RB} - C_{H_2S}^*]$ y con $C_{H_2S}^{RB,in} = 0$

2. RE, el balance se conserva sin cambio alguno
3. RQ, balance de H_2S :

$$\frac{d}{dt} C_{H_2S}^{RQ} = Q_2 \times [C_{H_2S}^{RQ,in} - C_{H_2S}] + r_{C_{H_2S}^{RQ}} + T_{H_2S} \quad (7.10)$$

donde $T_{H_2S} = (k_L a)_{H_2S} [C_{H_2S}^* - C_{H_2S}]$. El H_2S resulta ser muy soluble en medios acuosos, pero si éste se remueve continuamente del sistema (reactor biológico), el H_2S estará presente en muy pequeñas cantidades (Van Houten y col., 1994 y 1997). Lo anterior justifica la utilización de la Ley de Henry (7.11) como la relación que permite determinar la concentración de una especie en una fase conociendo su concentración en la otra. (7.12)

$$P_{H_2S} = H \times C_{H_2S} \quad (7.11)$$

$$C_{H_2S}^* = H \times C_G \quad (7.12)$$

donde: H es la constante de Henry, P_{H_2S} es la presión parcial H_2S en la fase gas y C_{H_2S} es la concentración molar en la fase líquida. El coeficiente combinado de transferencia de masa de H_2S que se utiliza, es el reportado por Sáenz y col., (2001). El coeficiente volumétrico de transferencia de masa para el H_2S ($k_L a_{H_2S}$) de $9,78 \text{ h}^{-1}$ y el equilibrio gas-líquido definidos por (7.12) es $H = 2,2709 \text{ mol } H_2S_{(ac)} \times \text{mol}^{-1} H_2S_{(gas)}$.

7.4. Sistemas alternativos para el SHR

Un aspecto importante del SHR, es que se pueden considerar sistemas alternativos del mismo sistema sin perder su propósito referente a la remoción de $Cr(VI)$ y SO_4^{2-} , ya sea considerando una operación parcial del SHR; esto es, sin considerar el RE (es decir, sin considerar la operación del RE en el SHR), o bien utilizar una operación de separación de biomasa en la fase líquido antes de entrar al RQ (fase líquido). En estos casos se puede considerar al H_2S ya sea en su fase líquido o gas (balances (7.9)-(7.10)). Otra alternativa es considerar un modelo mínimo para el PSR en el RB; es decir, considerar el modelado de la sulfato reducción únicamente con tres estados $n = 3$ (biomasa C_X , sulfato $C_{SO_4^{2-}}$ y sulfuro de hidrógeno $C_{H_2S}^{RB}$) en el RB y que son los estados mínimos que pueden ser utilizados para definir el proceso sulfato reductor con *D. alaskensis* 6SR, hecho que fue demostrado en el la identificación paramétrica del PSR. Estos casos se tratan a continuación a través del modelado matemático correspondiente.

7.4.1. Modelo para el SHR con tres estados ($n = 3$) en el RB con con H_2S en fase líquido

Los balances de masa que se presentaron previamente en las Ecs. (7.1)-(7.10) definen al SHR y son representados en el diagrama de flujo mostrado en la Figura (7.1):

$$\frac{d}{dt}C_X = \mu \left(C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S}^{RB} \right) C_X - \frac{F_{20}}{V_{RB}} C_X - k_d C_X \quad (7.13)$$

$$\frac{d}{dt}C_{SO_4^{2-}} = -K_1 \mu \left(C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S}^{RB} \right) C_X + \frac{F_{20}}{V_{RB}} \left[C_{SO_4^{2-}}^{in} - C_{SO_4^{2-}} \right] \quad (7.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}C_{H_2S}^{RB} &= K_2 \mu \left(C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S}^{RB} \right) C_X \\ &\quad - k_L a_{H_2S}^{RB} \left[C_{H_2S}^{RB} - C_{H_2S}^{RB*} \right] - \frac{F_{20}}{V_{RB}} C_{H_2S}^{RB} \end{aligned} \quad (7.15)$$

$$\frac{d}{dt}C_{H_2S}^{RQ} = k_L a_{H_2S}^{RQ} \left[C_{H_2S}^{RQ} - C_{H_2S}^{RQ*} \right] - \frac{Q_{f_2}}{V_2} C_{H_2S}^{RQ} + r_{C_{H_2S}^{RQ}} \quad (7.16)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Cr^{6+}}^{RQ} = \frac{Q_{f_2}}{V_2} \left[C_{Cr^{6+}}^{in, RQ} - C_{Cr^{6+}}^{RQ} \right] + r_{C_{Cr^{6+}}^{RQ}} - q_X \quad (7.17)$$

$$\frac{d}{dt}C_{Cr^{VI}}^{RE} = \frac{Q_{f_3}}{V_3} \left[C_{Cr^{VI}}^{in, RE} - C_{Cr^{VI}}^{RE} \right] + r_{C_{Cr^{VI}}^{RE}} \quad (7.18)$$

donde: C_X , $C_{SO_4^{2-}}$, $C_{H_2S}^{RB}$, $C_{H_2S}^{RQ}$, $C_{Cr^{6+}}^{RQ}$ y $C_{Cr^{VI}}^{RE}$ son los estados del sistema: concentración de biomasa, sulfato, sulfuro de hidrógeno en el RB, cromo hexavalente en el RQ, sulfuro de hidrógeno en el RQ y cromo hexavalente en el RE [mgL^{-1}], respectivamente. Parámetros de operación D , Q_{f_2} y Q_{f_3} , son la tasa de dilución en el RB [h^{-1}], flujo volumétrico en el RQ y RE, respectivamente [Lh^{-1}], $C_{SO_4^{2-}}^{in}$, $C_{Cr^{6+}}^{in, RQ}$ y $C_{Cr^{VI}}^{in, RE}$ son las concentraciones de SO_4^{2-} , Cr^{6+} y $Cr(VI)$ en la entrada del RB, RQ y RE, respectivamente [mgL^{-1}], $k_L a_{H_2S}^{RB}$ y $k_L a_{H_2S}^{RQ}$ son los coeficientes volumétricos de transferencia de masa para H_2S en el RB y RQ respectivamente [$mgL^{-1}h^{-1}$]. Parámetros cinéticos k_d es la constante de muerte celular [h^{-1}], $-K_1$ y K_2 son los rendimientos de biomasa a sulfato, $1/Y_{X/SO_4^{2-}}$, y de biomasa a producto, $1/Y_{X/H_2S}$, respectivamente. $C_{H_2S}^{RB*}$ es la concentración de saturación de H_2S en las fases líquido y gas [mgL^{-1}]. Las expresiones de velocidad $\mu(\bullet)$, $r_{C_{H_2S}^{RQ}}$, $r_{C_{Cr^{6+}}^{RQ}}$ y $r_{C_{Cr^{VI}}^{RE}}$ velocidad de crecimiento específico celular [$mgcelh^{-1}$], velocidad de consumo de sulfuro de hidrógeno en el RQ [$mg H_2SL^{-1}$], velocidad de reducción de cromo hexavalente en el RQ [$mg Cr^{6+}L^{-1}$] y velocidad de reducción de cromo hexavalente en el RE [$mg Cr^{VI}L^{-1}$], respectivamente.

7.4.2. Expresiones dinámicas de velocidad (cinéticas de reacción)

Las expresiones de velocidad en el SHR para cada reactor:

1. Modelo cinético para la X en el RB.

$$\mu \left(C_{SO_4^{2-}}, C_{H_2S}^{RB} \right) = \left[\frac{1}{C_X} \right] \frac{d}{dt} C_X = \left[\mu_{\text{máx}} \frac{C_{SO_4^{2-}} \times C_X}{k_s + C_{SO_4^{2-}}} \right] \left[1 - \frac{C_{H_2S}^{RB}}{C_{H_2S}^{RB*}} \right]^n \quad (7.19)$$

donde $\mu_{\text{máx}}$ es velocidad máxima de crecimiento específico celular [h^{-1}], k_s constante de afinidad al sustrato [mgL^{-1}], $C_{H_2S}^{RB*}$ concentración inhibitoria de sulfuro de hidrógeno [mgL^{-1}] y n constante de inhibición.

2. Modelo dinámico para H_2S^{RQ} en el RQ:

$$r_{C_{H_2S}^{RQ}} = \frac{d}{dt} C_{H_2S}^{RQ} = -K_3 \times \left(C_{Cr^{6+}}^{RQ} \right)^\beta \times C_{H_2S}^{RB} \quad (7.20)$$

donde K_3 es la constante de velocidad [$L^\beta \times mg^\beta \times h$].

3. Modelo dinámico para $Cr^{6+,RQ}$ en el RQ:

$$r_{C_{Cr^{6+}}^{RQ}} = \frac{d}{dt} C_{Cr^{6+}}^{RQ} = -K_4 \times C_{Cr^{6+}}^{RQ} \times \left(C_{H_2S}^{RB} \right)^\gamma \quad (7.21)$$

donde K_4 es la constante de velocidad [$L^\gamma \times mg^\gamma \times h$].

4. Modelo dinámico para Cr^{VI} en el RE:

$$r_{C_{Cr^{VI}}} = \frac{d}{dt} C_{Cr^{VI}} = \frac{K_5 \times e^{-0,001 \times I} \times C_{Cr^{VI}}}{1 + K_6 \times e^{-0,003 \times I} \times C_{Cr^{VI}}} \quad (7.22)$$

donde I , es densidad de corriente [$A \times m^{-2}$], K_5 y K_6 constantes de velocidad [h^{-1}].

7.4.3. SHR considerando recirculación de biomasa al RB

Una alternativa en el SHR es recircular la biomasa al RB buscando consumir más sustrato y en consecuencia una mayor aumentar en la producción de H_2S . En la Figura 7.2 se muestra el SHR con la incorporación de un separador. A continuación se presenta el modelo matemático para ésta variante del SHR considerando tres estados en el RB: biomasa, sulfato y sulfuro.

Balance de masa para biomasa (C_X). En el intervalo de tiempo dt infinitamente pequeño el balance será:

$$V_R dC_X = \mu(\bullet) C_X V_R dt - F_\theta C_X dt - k_d C_X V_R dt + \alpha_1 F_\theta g C_X dt \quad (7.23)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu(\bullet) C_X - \frac{C_X}{V_R} F_\theta - k_d C_X + \frac{\alpha_1 g C_X}{V_R} F_\theta \quad (7.24)$$

De acuerdo con la Figura 7.2; $F_\theta = \alpha_1 F_\theta + F$

$$F_\theta = \alpha_1 F_\theta + F \quad (7.25)$$

$$F_\theta - \alpha_1 F_\theta = F \quad (7.26)$$

$$F_\theta (1 - \alpha_1) = F \quad (7.27)$$

$$F_\theta = \frac{F}{(1 - \alpha_1)} \quad (7.28)$$

y sustituyendo F_θ de (7.28) en (7.24) se tiene que:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu(\bullet) C_X - \frac{C_X}{V_R} \frac{F}{(1 - \alpha_1)} - k_d C_X + \frac{\alpha_1 g C_X}{V_R} \frac{F}{(1 - \alpha_1)} \quad (7.29)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \left[\mu(\bullet) - \frac{F}{V_R} \frac{1}{(1 - \alpha_1)} - k_d + \frac{F}{V_R} \frac{\alpha_1 g}{(1 - \alpha_1)} \right] C_X \quad (7.30)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \left[\mu(\bullet) - D \frac{1}{(1 - \alpha_1)} - k_d + D \frac{\alpha_1 g}{(1 - \alpha_1)} \right] C_X \quad (7.31)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \left[\mu(\bullet) - k_d - \left(\frac{1 - \alpha_1 g}{1 - \alpha_1} \right) D \right] C_X \quad (7.32)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = [\mu(\bullet) - k_d - \beta D] C_X \quad (7.33)$$

donde $\beta = \frac{1 - \alpha_1 g}{1 - \alpha_1}$. En estado estacionario ($\frac{dC_X}{dt} = 0$) y $\bar{\mu}(\bullet) = k_d + \beta D$. Con $\alpha_1 g > 1$; $\alpha_1 g > \alpha_1$ en β .

Balace de masa para sustrato ($C_{SO_4^{2-}}$). En el intervalo de tiempo dt infinitamente pequeño el balance será:

$$V_R dC_{SO_4^{2-}} = -K_1 \mu(\bullet) C_X V_R dt + F C_{SO_4^{2-}}^{in} dt - F_\theta C_{SO_4^{2-}} dt + \alpha_1 F_\theta C_{SO_4^{2-}} dt \quad (7.34)$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = -K_1 \mu(\bullet) C_X + \frac{F}{V_R} C_{SO_4^{2-}}^{in} - \frac{F_\theta}{V_R} C_{SO_4^{2-}} + \alpha_1 \frac{F_\theta}{V_R} C_{SO_4^{2-}} \quad (7.35)$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = -K_1 \mu(\bullet) C_X + D C_{SO_4^{2-}}^{in} - \frac{F_\theta}{V_R} C_{SO_4^{2-}} + \alpha_1 \frac{F_\theta}{V_R} C_{SO_4^{2-}} \quad (7.36)$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = -K_1 \mu(\bullet) C_X + \left[C_{SO_4^{2-}}^{in} - \left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_1} \right) C_{SO_4^{2-}} \right] D \quad (7.37)$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = -K_1 \mu(\bullet) C_X + \left[C_{SO_4^{2-}}^{in} - C_{SO_4^{2-}} \right] D \quad (7.38)$$

Balace de masa para sulfuro de hidrógeno (C_{H_2S}).

$$\frac{dC_{H_2S}^{RB}}{dt} = K_3 \mu(\bullet) C_X - C_{H_2S} D \quad (7.39)$$

En la Figura 7.2 se muestra el SHR con recirculación de biomasa, desde luego el balance de masa para los productos se conserva análogamente al balance de los sustratos.

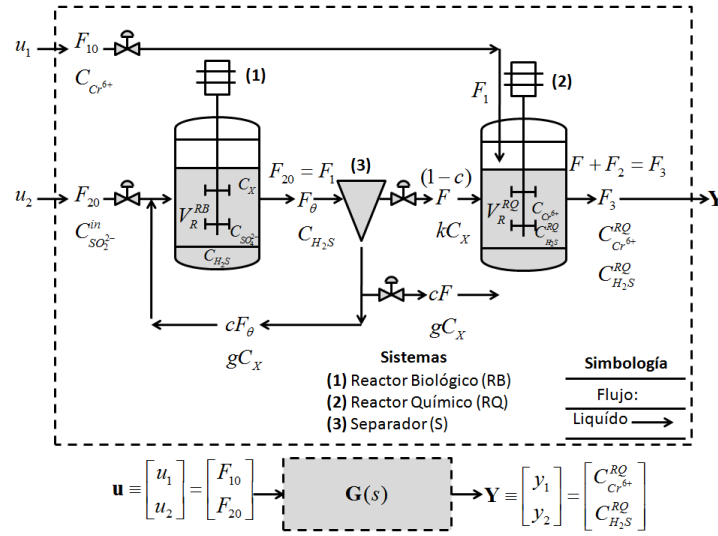


Figura 7.2: SHR con recirculación de biomasa al RB, considerando tres estados (biomasa, sulfato y sulfuro) en el RB.

7.4.4. Modelo para la representación lineal del SHR

En la norma oficial mexicana (NMX-AA- 1981) las concentraciones máximas permitidas son de $2 - 25 \text{ mgL}^{-1}$ y $400 - 500 \text{ mgL}^{-1}$ para el sulfuro de hidrógeno y sulfatos, respectivamente. Para asegurar estas concentraciones a la salida de la corriente del RB, se realizaron simulaciones numéricas para diferentes tasas de dilución y diferentes concentraciones de sulfato, para encontrar dichas condiciones .

El SHR (7.13-7.18) se puede representa mediante un modelo de espacio de estados no lineal (7.40-7.41)

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (7.40)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (7.41)$$

con

$$\mathbf{x} = \left[C_X \ C_{SO_4^{2-}} \ C_{H_2S}^{RB} \ C_{H_2S}^{RQ} \ C_{Cr^{6+}}^{RQ} \ C_{Cr(VI)}^{RE} \right]^T \quad (7.42)$$

Donde \mathbf{x} son los estados del proceso, \mathbf{u} el vector de variables manipuladas, e \mathbf{y} es el vector de variables medibles. Las funciones no lineales \mathbf{f} y \mathbf{g} en las ecuaciones (7.40) y (7.41) pueden ser linealizadas al rededor de un punto de operación en estado estacionario (7.43) usando una serie de Taylor de primer orden para dar el sistema (7.44)

$$\bar{\mathbf{x}} = \left[\bar{C}_X \ \bar{C}_{SO_4^{2-}} \ \bar{C}_{H_2S}^{RB} \ \bar{C}_{H_2S}^{RQ} \ \bar{C}_{Cr^{6+}}^{RQ} \ \bar{C}_{Cr(VI)}^{RE} \right]^T \quad (7.43)$$

$$\begin{aligned}\dot{x} &= Ax + Bu \\ y &= Cx + Du\end{aligned}\tag{7.44}$$

Donde A , B , C y D son matrices constantes con:

$$A(\bar{x}) = \left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_{x=\bar{x}}\tag{7.45}$$

$$B(\bar{x}) = \left[\frac{\partial f}{\partial u} \right]_{x=\bar{x}}\tag{7.46}$$

Asumiendo condiciones iniciales idénticas a cero, y aplicando la transformada de Laplace a la planta (Ec. 28) se obtiene la matriz de funciones de transferencia del SHR linealizado (7.44).

$$y(s) = G(s)x(s)\tag{7.47}$$

con

$$G(s) = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = C(sI - A)^{-1}B + D\tag{7.48}$$

que es la matriz de funciones de transferencia del sistema (7.13-7.18) linealizado. La controlabilidad teórica de la representación del SHR en (7.48) para una codición de operación; es decir en un estado estacionario (\bar{x}) se puede estudiar a través de la factorización de (7.48) mediante el análisis de valores singulares.

7.4.5. Estabilidad del SHR mediante análisis de valores singulares (SVD)

La factorización en descomposición en valores singulares (Singular Value Decomposition-SVD) sobre la matriz de funciones de transferencia ($G(s)$) del sistema bajo estudio, se puede utilizar para realizar un análisis comparativo de las propiedades teóricas de controlabilidad del SHR para diferentes estados de operación; es decir, considerando diferentes condiciones de entrada al sistema o para el análisis de los diferentes esquemas de operación del SHR. Considere la matriz $G(s)$, de orden $l \times m$, la que se puede factorizar como una descomposición en valores singulares, (7.49)

$$G(s) = U \Sigma V\tag{7.49}$$

Donde la matriz U de orden $l \times l$ y la matriz V de orden $m \times m$ son unitarias, y la matriz Σ de orden $l \times m$, consiste de una matriz diagonal Σ_1 de valores singulares reales no negativos (σ_i) arreglados de orden descendente:

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \Sigma_1 \\ 0 \end{bmatrix}; l \geq m \text{ ó } \Sigma = \begin{bmatrix} \Sigma_1 & 0 \end{bmatrix} l \leq m\tag{7.50}$$

donde

$$\sum_1 = \text{dia} \{ \sigma_1 \dots \sigma_k \}; k = \text{mín}(l, m) \quad (7.51)$$

$$\underline{\sigma} \equiv \sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \sigma_k \equiv \bar{\sigma} \quad (7.52)$$

Donde $\bar{\sigma}$ es el máximo valor singular de la matriz $G(s)$, y $\underline{\sigma}$ es el mínimo valor singular. La matriz de valores singulares se encuentra ordenada del mayor al menor valor singular. Las matrices U y V unitarias y forman bases ortonormales para el espacio columna (espacio de salida) y el espacio fila (espacio de entrada) de $G(s)$. La relación de estos valores singulares es llamada número de condición de $G(s)$ (7.53)

$$\gamma^*(G(s)) = \frac{\bar{\sigma}(G(s))}{\underline{\sigma}(G(s))} \quad (7.53)$$

Los parámetros obtenidos a partir de la factorización SDV, auxiliarán para analizar la controlabilidad que presenta el SHR para diferentes condiciones de entrada (Ying & Sigurd, 1997). El significado físico de los parámetros se describe a continuación. La magnitud del valor singular mínimo $\underline{\sigma}(G(s))$ está relacionado con las posibles dificultades que el sistema presentará al implementar un esquema de control. Por otro lado, para el número de condición $\gamma^*(G(s))$, éste cuantifica la sensibilidad a inexactitudes de los parámetros del proceso. Y se deben de identificar los sistemas con altos valores de $\underline{\sigma}(G(s))$ y bajos valores de $\gamma^*(G(s))$, ya que se espera que tales sistemas presenten una mejor dinámica bajo un esquema de control (Morten y col., 1997, Ying & Singurd, 1997, Thomas McVoy, 2003).

7.5. Resultados

El proceso de remoción de sulfato y $Cr(VI)$ en el SHR nominal considerando las dos fuentes de H_2S del RB para la reducción de $Cr(VI)$ en el RQ se muestra en la Figura 7.3, obsérvese que se ha considerado que el H_2S de la fase líquido en el RB se puede desorber utilizando un gas de arrastre (por ejemplo, argón o nitrógeno) (Figura 7.3c). El hecho de poder desorber el H_2S de la fase líquido en el RB permite que la bacteria pueda reducir más sulfato (Figura 7.3b). Otro cambio importante que se puede observar es en la dinámica de la concentración residual de H_2S en el RQ (Figura 7.3f), es que se observa un incremento en la concentración de biomasa (Figura 7.3a).

7.6. Conclusiones

Los modelos matemáticos correspondientes al reactor biológico (RB), electroquímico (RE) y químico (RQ) obtenidos en capítulos previos, fueron acoplados para definir

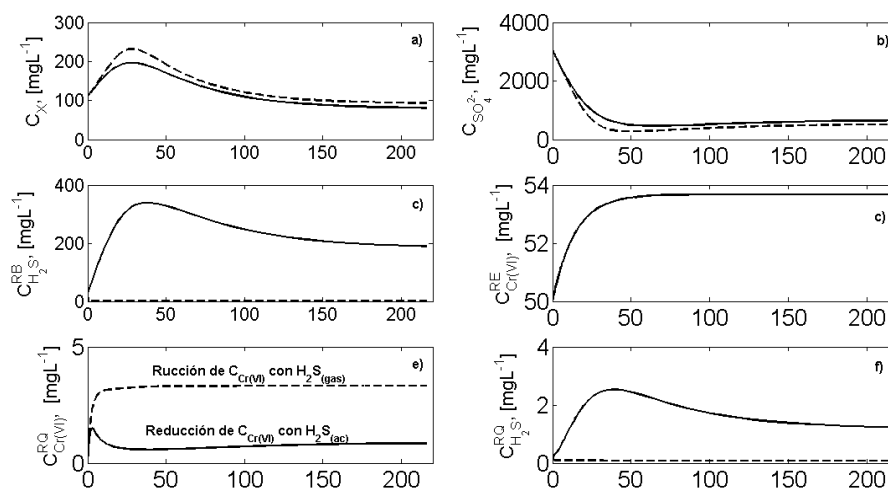


Figura 7.3: Reducción de sulfato y Cr(VI) en el SHR, considerando las dos fuentes de H_2S en fase líquido y gas en un punto de equilibrio de interés: $F_{10} = 0,0375 \text{ Lh}^{-1}$; $F_{20} = 0,045 \text{ mgL}^{-1}$ ($D = 0,025 \text{ h}^{-1}$); $C_{SO_4^{2-}}^{in} = 3050 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{Cr(VI)}^{RE,in} = 300 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{Cr(VI)}^{RQ,in} = C_{Cr(VI)}^{RE} [\text{mgL}^{-1}]$.

el sistema híbrido de reactores (SHR). El SHR fue un modelo no lineal integrado con ocho estados: biomasa, lactato, sulfato, sulfuro de hidrógeno (RB), acetato, cromo hexavalente (RE), cromo hexavalente (RQ) y sulfuro de hidrógeno (RQ). Los resultados numéricos de simulación indicaron que con el SHR fue posible la remoción de sulfato y de $Cr(VI)$ hasta concentraciones por debajo de la norma, $\leq 500 \text{ mgL}^{-1}$ y $\leq 0,5 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente.

Diferentes sistemas alternativos del SHR a través de modelos matemáticos se presentaron: i) considerando la fase gas del RB como fuente de sulfuro de hidrógeno, ii) considerando la fase líquido del RB como la fuente de sulfuro de hidrógeno, iii) con recirculación de biomasa al RB para incrementar el consumo de sulfato en RB y disminuir la concentración de biomasa en el RQ. En todos los caso los resultados numéricos mostraron que fue posible la remoción de sulfato y $Cr(VI)$ por debajo de la norma.

Capítulo 8

Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo.

En este capítulo se considera el sistema híbrido de reactores (SHR) en su versión lineal evaluado al rededor de un estado de operación de interés; el SHR es multivariable; esto es, con múltiples entradas- múltiples salidas (Multiple Input-Multiple Output-MIMO). La nueva planta del SHR se definió por sus ecuaciones de estado para su posterior análisis de su comportamiento lineal descrito a través de la Matriz de Transferencia (M. de T.) con el objetivo de aplicar control sobre el sistema linealizado. El tipo de control utilizado fue control multivariable para disgregar el sistema en dos lazos de control de una entrada y una salida (Single Input-Single Output-SISO). Para determinar las interacciones entre los dos lazos del sistema se utilizaron las herramientas cuantitativas: primero de la matriz de ganancias relativas (Relative Gain Array-RGA) o también conocido como arreglo de Bristol y segundo la descomposición en valores singulares (Singular Value Decomposition-SVD). La estabilidad de los lazos (los pares) se verificó por el teorema de *Niederlinski* . Para los dos lazos de control se utilizó control clásico implementado un controlador diagonal del tipo Proporcional e Integral (PI). Para la síntesis del control se utilizó un *pre*- y un *post* compensador para desacoplar la planta. La aplicación de éste controlador generó una planta diagonal y no singular. Los resultados alcanzados confirman su efectividad sobre el control de la planta propuesta para remover sulfato y cromo.

8.1. Introducción

En general el control de procesos industriales, ya sean procesos químicos o los llamados bio-procesos, se caracterizan por ser procesos estructurados o altamente estructurados los cuales tienen en común que presentan interacciones (por ejemplo, in-

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 125

tereferencia, acople o ambas) entre los diferentes niveles del proceso, por ejemplo, una planta de destilación, o una refinería. Por esta razón, se suele disgregar los procesos (desde la perspectiva de control) jerárquicamente en diferentes niveles para facilitar el control global del proceso a través de un conjunto de lazos de control independientes.

El control de la planta bajo estudio, se presenta mediante el análisis y el diseño de metodologías referentes a un planta multivariable. Este tipo de análisis puede ser categorizado como estrategia de diseño centralizado y descentralizado. En nuestro caso se aplica la estrategia de control descentralizado con el objetivo de controlar la planta.

Los principales pasos relacionados con la estrategia de control descentralizado pueden ser resumidos como sigue:

1. Formulación de los objetivos de control y el modelado de la planta.
2. Selección de la estructura de control.
3. Simulación o experimentos en planta piloto e implementación de los controladores.

Generalmente en los textos sobre teoría de control multivariable se enfocan solamente con el análisis del sistema de control y su diseño. Sin embargo, en lo referente al concepto de la selección de la estructura de control, que es un prerequisite clave para el éxito del control de la planta no se aborda en muchos casos. La sección de la estructura envuelve los siguientes dos pasos:

1. Selección de las entradas y las salidas.
2. Selección de la configuración del control o el problema de apareamiento de entradas-salidas.

La primera parte de este capítulo trata el problema sobre la **selección de la configuración de control o el problema de apareamiento o emparejamiento entrada salida** (input-output pairing problem), el cual está definido como el procedimiento de la selección del par de entrada y salida para el diseño de controladores de una sola entrada-una sola salida (SISO, por sus siglas en inglés) o conocidos como bloques de control. Debido a que una selección de entrada-salida no apropiada puede ser determinante en la estabilidad y desempeño en lazo cerrado. Por tanto, el principal objetivo en la selección de una apropiada configuración de control es para minimizar las interacciones entre los bloques diseñados. Esto facilitará el diseño independiente de los bloques dependientes de una sola entrada y una sola salida que es la base de muchos sistemas de control industrial. Finalmente, señalando que dos pasos son claves para el éxito del diseño de un sistema control descentralizado:

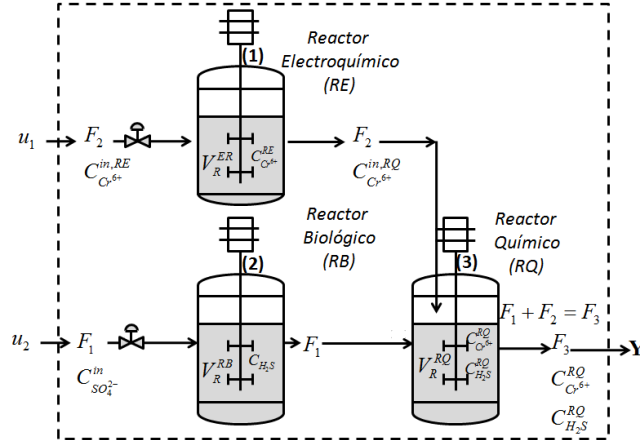


Figura 8.1: Sistema de remoción de sulfato (SO_4^{2-}) y cromo ($Cr(VI)$) en estudio.

1. La selección de la configuración del control.
2. El sintonizado del controlador propuesto.

8.1.1. Sistema de control descentalizado

En base a los resultados presentados hasta el momento en los capítulos anteriores, se considera que se tiene la información mínima pero suficiente para el diseño del SHR. El SHR fue diseñado con tres reactores (reactor biológico-electroquímico-químico). Para realizar el estudio dinámico del SHR, se requiere disponer de los modelos cinéticos para describir el comportamiento de las especies participantes en cada reactor. Estas expresiones de velocidad para cada reactor ya fueron presentadas en capítulos anteriores. Y para el caso particular del RB su dinámica y el control también fueron analizados.

La Figura 8.1, representa al sistema de remoción de sulfato (SO_4^{2-}) y cromo ($Cr(VI)$) en estudio con sus diferentes variables del proceso. El sistema se encuentra constituido por: un reactor electroquímico, un segundo reactor biológico y un tercer reactor químico, los límites del sistema se representa con línea a trazos. En este capítulo la planta (SHR en su versión linealizada) se considera de la clase lineal e invariante en el tiempo y multivariable, específicamente con dos entradas y dos salidas (Two Inputs-Two Outputs-TITO) descrita por las ecuaciones de estado en (8.1).

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t) \quad (8.1)$$

$$y(t) = Cx(t) + Du(t) \quad (8.2)$$

donde: $x(t)$ es el vector de estados; $u(t)$ el vector de entradas; $y(t)$ el vector de salidas los cuales son funciones de la variable real t (tiempo), con valores en \mathbb{R}^n , \mathbb{R}^m y \mathbb{R}^q ,

respectivamente. Adicionalmente, A , B , C , D son matrices reales de dimensión $n \times n$, $n \times m$, $p \times n$, y $p \times m$, matriz de estado, matriz de control, matriz de salida y la matriz de transmisión directa, respectivamente. Dos propiedades del sistema (8.1)-(8.2) son la *controlabilidad* y la *observabilidad*. La primera es la propiedad que indica si el comportamiento de un sistema puede ser controlado por medio de sus entradas y la segunda es la propiedad que indica si el comportamiento interno del sistema puede detectarse en sus salidas.

8.1.2. Controlabilidad

Definiciones y tests fundamentales

Consideremos el sistema en (8.1)-(8.2) de n estados y m entradas con las matrices constantes A y B . Como la controlabilidad relaciona las entradas y los estados del sistema, la ecuación de salida (8.2) es irrelevante.

Definición 8.1 (Controlabilidad). La ecuación de estados (8.1), o el par (A, B) , se dice *controlable* si para cualquier estado inicial $x(0) = x_0 \in \mathbb{R}^n$, y cualquier estado final $x_1 \in \mathbb{R}^n$, existe una entrada que transfiere el estado x de x_0 a x_1 en un tiempo finito. En caso contrario, la ecuación (8.1), es *no controlable*.

Es decir, la controlabilidad tiene que ver con la posibilidad de llevar al sistema a cualquier estado inicial a cualquier estado final en un tiempo finito, no importando qué trayectoria se siga, o qué entrada se use.

Teorema 8.2 (Test de controlabilidad). El par (A, B) , $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$, es controlable si la *matriz de controlabilidad*

$$C = [B \ AB \ A^2B \ \dots \ A^{n-1}B], \quad C \in \mathbb{R}^{n \times m} \quad (8.3)$$

es de rango n (rango fila pleno).

8.1.3. Observabilidad

Definiciones y tests fundamentales

El concepto de observabilidad es dual al de controlabilidad, e investiga la posibilidad de estimar el estado del sistema a partir del conocimiento de la salida. Consideramos el sistema lineal estacionario definido en (8.1)-(8.2), $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$, $C \in \mathbb{R}^{p \times n}$.

Definición 8.3 (Observabilidad). La ecuación de estado (8.1)-(8.2) es *observable* si para cualquier

estado inicial x_0 (desconocido), existe un tiempo finito t_1 tal que el conocimiento de la entrada u y la salida y sobre el intervalo $[0, t_1]$ es suficiente para determinar en forma única el estado inicial $x(0)$. En caso contrario el sistema es *no observable*.

Teorema 8.4 (Test de observabilidad). El par (A, C) , $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $C \in \mathbb{R}^{p \times n}$, es observable si la *matriz de observabilidad*

$$O = \begin{bmatrix} C \\ CA \\ CA^2 \\ \vdots \\ CA^{n-1} \end{bmatrix}, O \in \mathbb{R}^{p \times n} \quad (8.4)$$

es de rango n (rango columna completo).

8.1.4. Matriz de función de transferencia

Consideramos el sistema lineal estacionario en (8.1)-(8.2) y asumiendo condiciones iniciales idénticas a cero y aplicando la transformada de Laplace se obtiene la relación entrada salida en el dominio de Laplace:

$$y(s) = [C(sI - A)^{-1}B - D] u(s) \quad (8.5)$$

de manera que el comportamiento del sistema lineal es descrito por la función de transferencia matricial racional, o simplemente M. de T.

$$G(s) = C(sI - A)^{-1}B - D \quad (8.6)$$

de dimensión $p \times m$.

La representación del SHR en su versión lineal a través de (8.6), tiene como objetivo principal, desde el punto de vista de control, el utilizar esta representación para regular la concentración de cromo y sulfuro a la salida de la planta a través de un seguimiento de las señales de referencia o *setpoints* al aplicar lazos de control individuales. En este capítulo se utiliza una estrategia de control descentralizado (distribuido o disgregado) sobre la planta (Figura 8.1).

8.1.5. Desacople de la planta

Un sistema desacoplado tiene la gran ventaja de que cada entrada afecta sólo una salida. Por tanto la M. de T. debe ser cuadrada; es decir, $n = p$. En estos casos se puede implementar fácilmente controladores monovariantes. Ya que por definición un sistema MIMO se dice **sistema desacoplado** si su M. de T. es diagonal y no singular (8.7).

$$G(s) = \begin{bmatrix} g_{11}(s) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & g_{nn}(s) \end{bmatrix}; \text{Rango}(G(s)) = n \quad (8.7)$$

Por tanto el objetivo de un desacoplador consiste en transformar la M. de T. del sistema en una matriz diagonal o cercanamente diagonal. Así, el control MIMO sería equivalente a un conjunto independiente de lazos de control. En este trabajo se considera el desacople por SVD para tal propósito.

8.2. Desacople por SVD

En el capítulo anterior se presentó el SHR y se definió la importancia de la SVD como herramienta para el análisis de controlabilidad teórica del SHR, destacando los parámetros relacionados con ésta técnica: el valor singular mínimo o índice de Morari $\underline{\sigma}$ o σ_2 en el caso de un sistema con una M. de T. de dimensión 2×2 y el número de condición $\gamma^* = \frac{\bar{\sigma}}{\underline{\sigma}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$, a partir de ellos se puede inferir las posibles dificultades que el sistema presentará al implementar un esquema de control y para cuantifica la sensibilidad a inexactitudes de los parámetros del proceso (Thomas McAvoy, 2003), respectivamente. En este capítulo sólo se complementan con algunas propiedades matemáticas importantes de la SVD debido a que son la base del diseño del controlador diagonal que se presentará más adelante.

8.2.1. Sobre SVD

En esta sección, recordamos algunos resultados sobre teoría de matrices y SVD. Podemos encontrar más detalles en Golub y col., (1989).

Definición 8.5. Si $A = (A_{ij})$ es una matriz de tamaño $m \times n$, entonces el rango de A es p , con $p \leq \min\{m, n\}$, el número de filas (o columnas) de A *linealmente independientes*.

Definición 8.6. $U \in \mathbb{R}^{n \times n}$ es una matriz ortogonal si $U^T U = I_n$, siendo I_n la matriz identidad de orden n .

Teorema 8.1. (Descomposición en Valores Singulares) Si $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$ entonces existen matrices ortogonales

$$U = [u_1, \dots, u_n] \in \mathbb{R}^{m \times m}, \tag{8.8}$$

y

$$V = [v_1, \dots, v_n] \in \mathbb{R}^{n \times n}, \tag{8.9}$$

tales que

$$U^T A V = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_p), \quad p = \min\{m, n\} \tag{8.10}$$

donde

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_n \geq 0 \tag{8.11}$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 130

los valores de σ_i con $i = 1, 2, \dots, p$ son los valores singulares de A y los vectores columna u_i y v_i son respectivamente el i -ésimo vector singular izquierdo y el i -ésimo vector singular derecho de A .

Definición Si $A = (A_{ij})$ es una matriz de tamaño $m \times n$ y

$$U^T AV = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_p), \quad p = \min\{m, n\}, \quad (8.12)$$

es la SVD dada en el teorema, se define la norma-2 de A como

$$\|A\|_2 = \sigma_1. \quad (8.13)$$

Definición Si $A = (A_{ij})$ es una matriz de tamaño $m \times n$, entonces la norma de Frobenius de A está dada en Golub y col., (1989) como

$$\|A\|_F = \sqrt{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |A_{ij}|^2} \quad (8.14)$$

Se puede demostrar entonces Golub y col., (1989) que si $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$ y

$$U^T AV = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_p), \quad p = \min\{m, n\}, \quad (8.15)$$

es la SVD proporcionada por el teorema, entonces

$$\|A\|_F^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (8.16)$$

y además, a partir de (8.13) y (8.14), se tiene la siguiente relación entre la norma-2 y la norma Frobenius:

$$\|A\|_2 \leq \|A\|_F \leq \sqrt[2]{n} \|A\|_2 \quad (8.17)$$

La técnica de SVD en este trabajo se emplea para desacoplar la M. de T. del sistema, para obtener ecuaciones desacopladas entre las combinaciones lineales de la variable de control y las combinaciones lineales de las variables a controlar. De manera general la técnica de SVD de la M. de T.

8.3. Controlador por SVD

El controlador por SVD consiste en un precompensador $P_1(s)$, un postcompensador $P_2(s)$, y un controlador de estructura diagonal $K_d(s)$. La M. de F. del controlador global es:

$$K = P_1 K_d P_2 \quad (8.18)$$

La matriz K se construye a partir de la SVD de la $G^{-1}(s)$, de forma que el sistema compensado global $G_d = GK$ sea diagonalmente dominante. El procedimiento propuesto para sintetizar el controlador es el siguiente:

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 131

1. Evaluar la M. de T. de la planta ($G(s)$) en $s = 0$. Luego hacer $G_0 = G^{-1}(0)$ (Liu, 1983).
2. Aplicar la técnica de SVD a la matriz G_0 para obtener $G_0 = U_o \sum_0 V_o^T$.
3. Definir el *pre-* y *post* compensador con respecto a la SVD de G_0 : $P_1 = V_o$ y $P_2 = U_o^T$.
4. Determinar el $K_d = \Pi \sum_0$ donde:

$$\Pi = uI \quad (8.19)$$

Donde I es una matriz diagonal de dimensión $n \times n$ y

Observaciones:

- En 1 se evalúa $G(s)$ en $s = 0$ para que el controlador se pueda implementar con componentes reales. Otra forma es evaluar en una frecuencia w_c cercana al ancho de banda a lazo abierto y después obtener una aproximación de la *variable real* de la función $G(jw_c)$.
- Para el caso de sistemas que no son cuadrados ($p \neq m$) se puede emplear una pseudo inversa $G * G^{-1}$.
- Al evaluar la M. de T. en $s = 0$ las matrices U y V dejan de ser de valor complejo. Por tal razón no se utiliza la conjugada transpuesta en 2.
- En 4 se puede contemplar un conjunto de controladores proporcional P, proporcional integral PI o proporcional integral derivativo PID para el controlador diagonal K_d .
- Para el problema de seguimiento de la señal de referencia $r_i(t)$ (*set points*) debe multiplicarse por U^T para expresarse en las mismas unidades que las salidas transformadas.

8.4. Acoplamiento del par entrada salida en la M. de T.

Antes de poder sintetizar e implementar un controlador sobre M. de T. del sistema bajo estudio (es decir, controladores que requieren una referencia, una realimentación y generan una variable manipulada); la mayor dificultad de ésta es determinar cuáles pares de variables se deben utilizar para su implementación, cómo asegurar la estabilidad del sistema resultante.

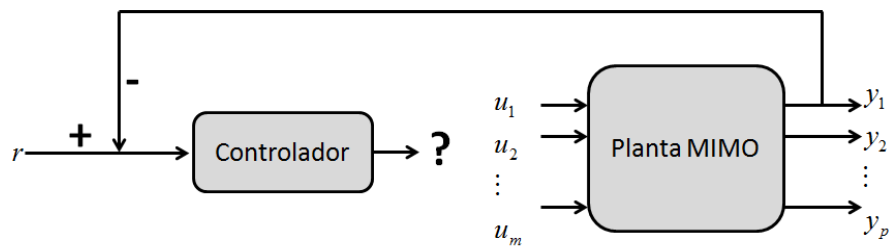


Figura 8.2: Sistema MIMO a controlar por lazos de control SISO.

Existen dos alternativas para determinar cuál par de variables se deben utilizar en la implementación de controladores monovariantes en sistemas MIMO. Es decir, para controlar la salida y_k ($k = 1, \dots, m$), ¿cuál de las m entradas debería utilizarse? Esta situación es esquematizada en la Figura 8.2. Esta problemática nace del simple hecho de que un sistema MIMO es normalmente *acoplado*; es decir, una entrada afecta a varias salidas o una salida es manipulada por varias entradas. Si un sistema MIMO fuese desacoplado, podría implementarse controladores monovariantes sin mayores dificultades utilizando la teoría de control lineal. La discusión anterior permite intuir una medida del grado de acoplamiento y debiera indicar la efectividad de utilizar controladores monovariantes. Estos índices debieran dar la pauta de qué pares de variables deberían ser considerados. Para tales efectos existen los métodos matemáticos conocidos como el Arreglo de Bristol y el de los Valores Singulares.

8.5. Ganancia relativa

En esta parte se introduce de forma breve los conceptos de ganancia relativa, antes de presentar el método de ganancias relativas (RGA).

La ganancia relativa es un valor adimensional que se utiliza para indicar cuanto se ve afectada la ganancia a Lazo Abierto (LA) de una variable controlada (y_p) por una variable manipulada (u_m), debido a la interacción con otras variables manipuladas del proceso, es decir, la ganancia de la variable es alterada con otras variables del sistema y da una medida de la *interacción* del sistema (McAvoy, 1982).

La ganancia se evalúa a LA bajo dos condiciones: (1) se evalúa su respuesta con las demás variables evaluadas a LA; es decir las demás variables manipuladas permanecen constantes, en cuyo caso el cambio de la variable de estudio es una perturbación para las demás variables. (2) se evalúan con las demás variables a la Lazo Cerrado (LC), en cuyo caso las otras variables manipuladas cambian para mantener las demás variables controladas en un valor fijo. Entonces si la ganancia a LA no se altera bajo

las dos condiciones la ganancia relativa será igual a la unidad, lo cual indica que no hay interacción con las demás variables, lo contrario indica interacción. La ganancia relativa de una variable controlada y_i respecto a una variable manipulada u_j , se define como (Corripio, 1999)

$$\lambda_{ij} = \frac{\left[\frac{\partial y_i}{\partial u_j} \right]_y}{\left[\frac{\partial y_i}{\partial u_j} \right]_u} \simeq \frac{\Delta y_i \Big|_y}{\Delta u_j \Big|_y} = \frac{K_{ij}}{K'_{ij}}$$

ahora bien, si la ganancia λ_{ij} es cero, la variable y_i no responde a la variable manipulada u_j , esto indica que u_j no debe usarse para controlar y_i . Por otra lado si existe una interacción, un cambio de u_j altera a y_i y las demás variables controladas. Si estas últimas deben mantenerse constantes, entonces las otras variables manipuladas tendrán que cambiar durante la segunda evaluación a LA. El resultado será una diferencia entre las dos ganancias, causando que λ_{ij} no sea cero ni uno. Si λ_{ij} tiende a ∞ , esto indica que cuando los demás lazos están en automático el lazo de interés no se puede controlar. En general, los valores para λ_{ij} cercanos a la unidad representan combinaciones de variables controlada y manipulada que se pueden controlar (McAvoy, 1983).

8.6. Matriz de Ganancia Relativas

La Matriz de Ganancias Relativas (Relative Gain Array-RGA), es un acomode de las ganancias relativas en forma matricial, donde las filas representa las variables controladas y las columnas las variables manipuladas (8.20):

$$RGA = \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \cdots & \lambda_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_{ip} & \cdots & \lambda_{mp} \end{bmatrix} \quad (8.20)$$

La principal propiedad de la RGA en (8.20) es que la suma de las ganancias relativas de las filas y las columnas es unitaria.

Si consideramos un sistema bajo estudio a través de la M. de T. dada por $G(s)$ con n dimensional, se puede utilizar el álgebra de matrices (propuesta por Bristol (1966)) para simplificar el desarrollo de la RGA, para ello se requiere que la M de T. del sistema en estado estacionario $G(0)$ o simplemente G . A esta matriz se conoce como matriz en estado estacionario (8.21).

$$RGA(G) = \Lambda(G) = G \otimes (G^{-1})^T \quad (8.21)$$

donde \otimes denota la multiplicación de elemento por elemento (producto Hadamard o Schur). Para el caso particular de una matriz de 2×2 cada uno de los elementos g_{ij}

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 134

de la matriz de RGA es:

$$\Lambda(G) = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{11} - 1 & 1 \\ 1 & \lambda_{11} - 1 \end{bmatrix} \quad (8.22)$$

con λ_{11} definido como:

$$\lambda_{11} = \frac{1}{1 - \frac{g_{12}g_{21}}{g_{11}g_{22}}} \quad (8.23)$$

Bristol (1996) originalmente introduce la RGA como una medida de las *interacciones* en estado estacionario para control descentralizado.

La RGA tiene un número de propiedades algebraicas interesantes, algunas de las más importantes son:

1. Es independiente al escalamiento de la M. de T. del proceso.
2. La suma de los elementos de cada una de sus filas o columnas es unitaria.

Con el resultado de RGA dado en (8.21) para el sistema bajo estudio, se puede proponer el “pareamiento” de lazos de control (por “pareamiento” entiéndase la decisión de qué variable manipulada controlará a qué variable controlada). La regla para seleccionar las variables controlada y manipulada, denominada *regla de agrupación por pares* fue presentada por Bristol y posteriormente modificada por Koppel que expresa lo siguiente:

- Siempre se agrupa por pares los elementos positivos de la RGA más cercanos a la unidad. La estabilidad de los pares se verifica por el teorema de Niederlinski; y si el par da origen a un sistema inestable, entonces se elige otro par positivo con valores cercanos a uno. Siempre que se sea posible se evitará la agrupación por pares negativa.

El teorema de Niederlinski es una forma adecuada de verificar la estabilidad del par de variables que se propone. En la utilización de este teorema se supone los pares propuestos los elementos de la diagonal en la matriz de ganancia en estado estacionario. El sistema de lazo cerrado que resulta se agrupo por pares $u_1 \rightarrow y_1$; $u_2 \rightarrow y_2 \dots u_m \rightarrow y_p$ es inestable si y sólo si:

$$\frac{\det(G(0))}{\prod g_{ii}(0)} < 0 \quad (8.24)$$

También se puede determinar los pares $u_m \rightarrow y_p$ utilizando la técnica de SVD.

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 135

Parámetro	Descripción	Valor
Reactor Biológico (RB)		
$\mu_{\text{máx}}$	Velocidad específica de crecimiento máxima	0,1159 [h^{-1}]
$k_{C_{SO_4^{2-}}}$	Constante de saturación de Monod	1500 [mgL^{-1}]
$C_{H_2S}^{RB*}$	Concentración inhibitoria de sulfuro de hidrógeno	650 [mgL^{-1}]
n	Constante	0,5 [=]
k_d	Constante de muerte celular	0,0049 [h^{-1}]
F_{20}	Flujo volumétrico de alimentación al RB	0,0375 [Lh^{-1}]
V_R^{RB}	Volumen de operación en el RB	1,5 [L]
$C_{SO_4^{2-}}^{in}$	Concentración de entrada de sulfato al RB	1500 [mgL^{-1}]
C_X^{in}	Concentración de biomasa en la alimentación del RB	0 [mgL^{-1}]
$C_{H_2S}^{in}$	Concentración de sulfuro en la alimentación del RB	0 [mgL^{-1}]
$Y_{SO_4^{2-}}$	Rendimiento para sulfato	8,831
Y_{H_2S}	Rendimiento para sulfuro de hidrógeno	1,945
$C_X(0)$	Concentración inicial de biomasa	110 [mgL^{-1}]
$C_{SO_4^{2-}}(0)$	Concentración inicial de sulfato	3050 [mgL^{-1}]
$C_{H_2S}(0)$	Concentración inicial de sulfuro de hidrógeno	30 [mgL^{-1}]

Cuadro 8.1: Valores nominales de los parámetros para el proceso de remoción de sulfato y cromo

8.7. Resultados y discusión

8.7.1. Sistema híbrido de reactores representación lineal

En esta sección se presenta la versión lineal del SHR. La representación del SHR en la forma de la Ec. (8.1)-(8.2). El SHR fue linealizado en un punto de operación de interés (estado de operación nominal):

$$\bar{x}_A = [\bar{C}_X, \bar{C}_{SO_4^{2-}}, \bar{C}_{H_2S}, \bar{C}_{Cr(VI)}^{RE}, \bar{C}_{Cr(VI)}^{RQ}, \bar{C}_{H_2S}^{RQ}]^T \quad (8.25)$$

$$\bar{x}_A = [80, 700, 648, 431, 189, 188, 53, 675, 0, 850, 1, 236]^T, \mathbb{R}_+, [mgL^{-1}] \quad (8.26)$$

Las matrices A , B , C , fueron obtenidas con las condiciones reportadas en el cuadros 8.1-8.3:

$$A = \begin{bmatrix} -0,0005 & 0,0026 & -0,0026 & 0 & 0 & 0 \\ -0,2597 & -0,0476 & 0,0229 & 0 & 0 & 0 \\ 0,0572 & 0,0050 & -0,0301 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,0697 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,0300 & -1,8931 & -0,6882 \\ 0 & 0 & 0,0250 & 0 & -1,9365 & -3,8266 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{6 \times 6} \quad (8.27)$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 136

Parámetro	Descripción	Valor
Reactor electroquímico (RE)		
k_1	Constante de velocidad	0,7483
k_2	Constante de velocidad	0,177
$C_{Cr(VI)}^{RE*}$	Concentración de cromo hexavalente	$[mgL^{-1}]$
n	Concentración de cromo hexavalente en la entrada	[=]
I	Densidad de corriente	450 $[Am^2]$
F_{10}	Flujo volumétrico de alimentación	0,0375 $[Lh^{-1}]$
$r_{Cr(VI)}$	Velocidad de reducción de cromo	$[mgL^{-1}h^{-1}]$
V_R^{RE}	Volumen de operación	1,5
$C_{Cr(VI)}(0)$	Concentración inicial de cromo	0 $[mgL^{-1}]$

Cuadro 8.2: Valores nominales de los parámetros para el reactor electroquímico

Parámetro	Descripción	Valor
Reactor Químico (RQ)		
$C_{Cr(VI)}^{RQ}$	Concentración de cromo hexavalente	$[mgL^{-1}]$
$C_{H_2S}^{RQ}$	Concentración de sulfuro de hidrógeno	$[mgL^{-1}]$
$r_{Cr(VI)}^{RQ}$	Velocidad de reducción de cromo hexavalente	$[mgL^{-1}h^{-1}]$
$r_{H_2S}^{RQ}$	Velocidad de oxidación de sulfuro de hidrógeno	$[mgL^{-1}h^{-1}]$
F_{10}	Flujo volumétrico de alimentación	0,047 $[Lh^{-1}]$
V_R^{RQ}	Volumen de operación	1,5 $[Lh^{-1}]$
$C_{Cr(VI)}^{RQ}$	Concentración de cromo hexavalente en la entrada	$[mgL^{-1}]$
$C_{Cr(VI)}^{RQ}(0)$	Concentración inicial de cromo	0 $[mgL^{-1}]$
γ_1	Potencia para la concentración de cromo hexavalente	\square
γ_2	Potencia para la concentración de cromo sulfuro de hidrogeno	\square

Cuadro 8.3: Valores nominales de los parámetros para el reactor químico

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 137

$$B = \begin{bmatrix} -53,8001 & 0 \\ 567,7124 & 0 \\ -126,1256 & 0 \\ 0 & 164,2160 \\ -0,5669 & 35,2170 \\ 125,3014 & -0,8242 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{6 \times 2} \quad (8.28)$$

$$C = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{6 \times 2} \quad (8.29)$$

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{2 \times 2} \quad (8.30)$$

con $U = [u_1, u_2]^T = [F_{10}, F_{20}]^T$; $y = [y_1, y_2]^T = [C_{Cr(VI)}^{RQ}, C_{H_2S}^{RQ}]^T$. De las matrices A , B , C , $D = [0]$ se tiene que $n = 6$, $m = 2$ y $p = 2$. De acuerdo con los resultados de la matriz A , ésta es de rango completo ($Rango(A) = n$).

La estabilidad del sistema lineal se evaluó a través de sus valores propios, todos los valores son negativos (8.31) por tanto, el sistema linealizado es estable ($\det(A) > 0$).

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -4,3656 & \lambda_2 &= -1,3541 & \lambda_3 &= -0,0266 + 0,0115i \\ \lambda_4 &= -0,0266 - 0,0115i & \lambda_5 &= -0,0250 & \lambda_6 &= -0,0697 \end{aligned} \quad (8.31)$$

Además, las propiedades de controlabilidad (8.3) y observabilidad (8.4) del sistema linealizado con respecto al par (A, B) y (A, C) , respectivamente son de rango completo, es decir, el sistema es completamente controlable y observable localmente:

$$Controlabilidad = n = 6 \quad (8.32)$$

$$Observabilidad = n = 6 \quad (8.33)$$

La M. de T. del sistema de acuerdo con la Ec. (8.6) y las dimensiones de las matrices B y C es:

$$G(s) = \begin{bmatrix} u_1(s) & u_2(s) \\ g_{11}(s) & g_{12}(s) \\ g_{21}(s) & g_{22}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1(s) \\ y_2(s) \end{bmatrix} \quad (8.34)$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 138

de dimensión 2×2 . Cada una de los elementos $(g_{i,j}(s))$ de la M. de T. son:

$$g_{11}(s) = \frac{-0,5669s^4 - 88,45s^3 - 4,736s^2 - 0,08279s - 0,0004892}{s^5 + 5,798s^4 + 6,36s^3 + 0,4741s^2 + 0,01292s + 0,0001238} \quad (8.35)$$

$$g_{21}(s) = \frac{125,3s^4 + 244,9s^3 + 12,76s^2 + 0,2178s + 0,001243}{s^5 + 5,798s^4 + 6,36s^3 + 0,4741s^2 + 0,01292s + 0,0001238} \quad (8.36)$$

$$g_{12}(s) = \frac{35,22s^2 + 142,7s + 28,29}{s^3 + 5,789s^2 + 6,31s + 0,4122} \quad (8.37)$$

$$g_{22}(s) = \frac{-0,8242s^2 - 69,82s - 14,4}{s^3 + 5,789s^2 + 6,31s + 0,4122} \quad (8.38)$$

La M. de T. definida en (8.34) con elementos en (8.35)-(8.38), requiere que sea escalada con respecto a las entradas y las salidas; es decir, normalizarla. Esto es necesario debido a que las unidades correspondientes a las entradas y las salidas son diferentes. Esta normalización se realizará en base a los rangos de las variables de entrada y salida en el dominio de los valores de operación de interés del proceso.

8.7.2. Escalamiento de la M. de T.

Diferentes puntos de operación de equilibrio (\bar{x}_i) para el SHR lineal serán considerandos, para cada uno de los \bar{x}_i les corresponderá una M. de T. $G_i(s)$ (matriz sin escalar). Para escalar la M. de T. del sistema, se utiliza el siguiente procedimiento.

Sea (*) para representar variables escaladas para cada \bar{x}_i . Una matriz diagonal escalada para las variables de salida como sigue:

$$y^* = S_o y \quad (8.39)$$

Similarmente, una matriz diagonal escalada para las variables de entrada como sigue:

$$u^* = S_I u \quad (8.40)$$

De la reacción entrada-salida de $G_i(s)$ es definida como:

$$y(s) = G_i(s)u(s) \quad (8.41)$$

Entonces, encontramos que

$$y^* = S_o y = S_o G_i(s)u(s) \quad (8.42)$$

También que

$$u(s) = S_I^{-1} u^* \quad (8.43)$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 139

Donde S_I^{-1} denota la inversa de la matriz S_I , entonces

$$y^* = S_o G(s) S_I^{-1} u^* = G^*(s) u^* \quad (8.44)$$

Dando la M. de T. es escalada como sigue:

$$G_i^*(s) = S_o G(s) S_I^{-1} \quad (8.45)$$

Del cuadro (8.4) el escalamiento numérico de las entradas (S_o) y salidas (S_I^{-1}) fue desarrollado a través de las siguientes matrices diagonales, $diag(S_o)$ y $diag(S_I^{-1})$:

$$S_o = \begin{bmatrix} \frac{1}{1/2rango(y_1)} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1/2rango(y_2)} \end{bmatrix} \quad (8.46)$$

$$S_I = \begin{bmatrix} \frac{1}{1/2rango(u_1)} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1/2rango(u_2)} \end{bmatrix} \quad (8.47)$$

Entonces, el escalamiento de (8.34) fue desarrollado de acuerdo con las matrices en (8.46) y (8.47) y con los valores reportados en el cuadro (8.4). De la cual las matrices en (8.46) y (8.47) se definieron como sigue:

$$S_o = \begin{bmatrix} \frac{1}{0,620} & 0 \\ 0 & \frac{1}{0,411} \end{bmatrix} \quad (8.48)$$

$$S_I = \begin{bmatrix} \frac{1}{0,009} & 0 \\ 0 & \frac{1}{0,0056} \end{bmatrix} \quad (8.49)$$

y S_I^{-1} es

$$S_I^{-1} = \begin{bmatrix} 0,009 & 0 \\ 0 & 0,0056 \end{bmatrix} \quad (8.50)$$

Por tanto, las matrices $G_i^*(s)$ en (8.45) quedan escaladas mediante las matrices (8.48) y (8.50) para diferentes valores de la variable s (8.51) o en estado estacionario ($s = 0$) (8.52), como sigue:

$$G_i^*(s) = \begin{bmatrix} \frac{1}{0,620} & 0 \\ 0 & \frac{1}{0,411} \end{bmatrix} \mathbf{G}_i(s) \begin{bmatrix} 0,009 & 0 \\ 0 & 0,0056 \end{bmatrix} \quad (8.51)$$

$$G_i^*(0) = \begin{bmatrix} \frac{1}{0,620} & 0 \\ 0 & \frac{1}{0,411} \end{bmatrix} \mathbf{G}_i(0) \begin{bmatrix} 0,009 & 0 \\ 0 & 0,0056 \end{bmatrix} \quad (8.52)$$

Variable	Valor			
	Mínimo	Nominal	Máximo	Rango
$y_i - u_i$		$y_i^{\text{nominal}} - u_i^{\text{nominal}}$		$1/2\text{rango}(y_1)$
(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})
$y_1 = C_{Cr(VI)}$	$y_1^{\text{mín}}$	$\frac{y_1^{\text{mín}} + y_1^{\text{máx}}}{2}$	$y_1^{\text{máx}}$	$y_1^{\text{máx}} - y_1^{\text{nominal}}$
	0.377	0.997	1.618	0.620
$y_2 = C_{H_2S}$	$y_2^{\text{mín}}$	$\frac{y_2^{\text{mín}} + y_2^{\text{máx}}}{2}$	$y_2^{\text{máx}}$	$y_2^{\text{máx}} - y_2^{\text{nominal}}$
	0.834	1.245	1.657	0.411
$u_1 = F_{10}$	$u_1^{\text{mín}}$	$\frac{u_1^{\text{mín}} + u_1^{\text{máx}}}{2}$	$u_1^{\text{máx}}$	$u_1^{\text{máx}} - u_1^{\text{nominal}}$
	0.036	0.045	0.054	0.009
$u_2 = F_{20}$	$u_2^{\text{mín}}$	$\frac{u_2^{\text{mín}} + u_2^{\text{máx}}}{2}$	$u_2^{\text{máx}}$	$u_2^{\text{máx}} - u_2^{\text{nominal}}$
	0.03375	0.039	0.045	0.0056

Cuadro 8.4: Rango asociado con cada entrada y cada salida

8.7.3. Escalamiento de la M. de T. en función de la variable s

Considerando la M. de T. en función de la variable $s = jw$ definida en (8.34) con sus elementos definidos en (8.35)-(8.38), esta matriz se ha considerado como el punto de equilibrio del SHR no lineal a ser el punto de equilibrio nominal (\bar{x}_A), y su M. de T. identificada como $G_{A(s)}^*(s)$ (8.53).

$$G_{A(s)}^*(s) = \begin{bmatrix} \frac{1}{0,620} & 0 \\ 0 & \frac{1}{0,411} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{11}(s) & g_{12}(s) \\ g_{21}(s) & g_{22}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,009 & 0 \\ 0 & 0,0056 \end{bmatrix} \quad (8.53)$$

Los elementos de la M. de T. escalada ($G_{A(s)}^*(s)$) en (8.53) son los siguientes:

$$g_{11}^*(s) = \frac{-0,00823s^4 - 1,284s^3 - 0,06875s^2 - 0,001202s - 7,101e - 006}{s^5 + 5,798s^4 + 6,36s^3 + 0,4741s^2 + 0,01292s + 0,0001238} \quad (8.54)$$

$$g_{21}^*(s) = \frac{2,744s^4 + 5,364s^3 + 0,2794s^2 + 0,004769s + 2,723e - 005}{s^5 + 5,798s^4 + 6,36s^3 + 0,4741s^2 + 0,01292s + 0,0001238} \quad (8.55)$$

$$g_{12}^*(s) = \frac{0,3181s^2 + 1,289s + 0,2555}{s^3 + 5,789s^2 + 6,31s + 0,4122} \quad (8.56)$$

$$g_{22}^*(s) = \frac{-0,01123s^2 - 0,9513s - 0,1963}{s^3 + 5,789s^2 + 6,31s + 0,4122} \quad (8.57)$$

Claramente se observa una diferencia en los elementos de la M. de T. escalada en contraste con los elementos de la M. de T. no escalada. Para visualizar el efecto del escalamiento de las variables de entrada y salida en la planta a través de la M. de T. se estudio el comportamiento dinámico de los valores singulares de la M. de T. sin escalar (8.34) con cada uno de sus elementos definidos en (8.35)-(8.38) y con escalamiento

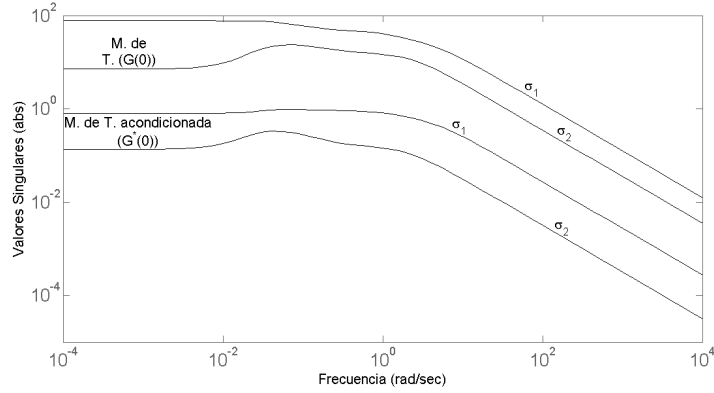


Figura 8.3: Comparación de los valores singulares superior ($\bar{\sigma} = \sigma_1$) e inferior ($\underline{\sigma} = \sigma_2$) para la M. de T sin escalamiento y con escalamiento.

(8.53) con sus respectivos elementos definidos en (8.54)-(8.57). Los resultados se muestran en la Figura 8.3. Claramente se puede observar que el escalamiento de la M. de T. representa una situación más aproximada al proceso real, debido a que los efectos debidos a la dimensionalidad de las variables de entrada y salida fueron normalizados. Esto también se ve reflejado en los parámetros de SVD de la M. de T; es decir, en sus valores singulares (σ_1 y σ_2) y el número de condición (γ^*) como se analizará más adelante. En la Figura 8.3 se observa que el sistema a valores grandes para w comienza a ser afectado, es decir, es menos favorable para controlarlo, debido a que la M. de T. se aproxima más a ser singular, esto se debe a que el valor singular mínimo (σ_2) se va haciendo más pequeño a valores grandes para la variable w . Desde el punto de vista de la implementación del algún tipo de control en frecuencias altas sería menos factible en contraste con frecuencias bajas. Se puede observar también que los valores de σ_1 y σ_2 se mantienen aproximadamente constantes a frecuencias bajas hasta un estado estacionario del proceso donde la frecuencia alcanza su valor nulo ($w = 0$). Lo anterior implica que en frecuencias bajas un control presentaría un mejor desempeño considerando la controlabilidad teórica dada por el parámetro γ^* .

8.7.4. Descomposición en valores singulares de la M. de T.

Para comparar el número de condición del sistema bajo estudio con escalamiento, se ha considerado la M. de T. en (8.53) en estado estacionario ($s = 0$) y a través de la factorización SVD se determina el parámetro γ^* , los resultados obtenidos se muestran a continuación.

La matriz $G_{A(0)}^*(0)$ se define para el estado de equilibrio nominal definido en (8.26),

y en $s = 0$ considerando (8.34)

$$G_{A(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} g_{11}(0) & g_{12}(0) \\ g_{21}(0) & g_{22}(0) \end{bmatrix} \quad (8.58)$$

$$G_{A(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \\ 0,21986 & -0,47617 \end{bmatrix} \quad (8.59)$$

La SVD de $G_{A(0)}^*(0)$ en (8.59) es:

$$G_{A(0)}^*(0) = \mathbf{U}_o \sum_0 \mathbf{V}_o^T \quad (8.60)$$

$$U_o^* = \begin{bmatrix} -0,76803 & 0,64041 \\ 0,64041 & 0,76803 \end{bmatrix} \quad (8.61)$$

$$\sum_0^* = \begin{bmatrix} 0,80261 & 0 \\ 0 & 0,13579 \end{bmatrix} \quad (8.62)$$

$$V_o^{*T} = \begin{bmatrix} 0,23029 & -0,97312 \\ 0,97312 & 0,23029 \end{bmatrix} \quad (8.63)$$

El número de condición ($\gamma^* = \frac{\bar{\sigma}}{\underline{\sigma}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$) de la M. de T. escalada (8.59) es $\gamma^* = \frac{0,80261}{0,13579} = 5,910$ Análogamente se determina γ^* para la M. de T. sin considerar el escalamiento (8.34):

$$G_{A(0)}(0) = \begin{bmatrix} -3,9497 & 68,6312 \\ 10,0405 & -34,9472 \end{bmatrix} \quad (8.64)$$

$$G_{A(0)}(0) = U_o \sum_0 V_o^T \quad (8.65)$$

$$U_o = \begin{bmatrix} -0,88667 & 0,46240 \\ 0,46240 & 0,88667 \end{bmatrix} \quad (8.66)$$

$$\sum_0 = \begin{bmatrix} 77,442 & 0 \\ 0 & 7,1157 \end{bmatrix} \quad (8.67)$$

$$V_o^T = \begin{bmatrix} 0,10517 & -0,99445 \\ 0,99445 & 0,10517 \end{bmatrix} \quad (8.68)$$

De donde se puede determinar γ^* de (8.67), dando un valor de $\gamma^* = \frac{77,442}{7,1157} = 10,883$. Por tanto, la planta representada por la M. de T. escalada ($\gamma^* = 5,910$) representa una planta mejor condicionada ($\gamma^* < 10$), en contraste a la M. de T. sin escalamiento ($\gamma^* > 10$). Entonces, la planta con escalamiento es la que se ha de considerar para la implementación del controlador por las razones ya mencionadas anteriormente (Skogestad, 1996).

M. de T. en una frecuencia w_c al ancho de banda a lazo abierto

La M. de T. fue evaluada en $w_c = 0,0025$, el valor de w_c al ancho de banda a lazo abierto, que se corresponde al menor valor de los valores propios de la planta, se dividió entre 10, esto debido a que es una aproximación al ancho de banda a lazo abierto de la M. de T. (Skogestad, 1996) para este caso se identifica como $G_{B(jw_c)}^*(jw_c)$ la cual queda definida en (8.69):

$$G_{B(jw_c)}^*(jw_c) = \begin{bmatrix} -0,153 & 0,394\ 00 \\ 0,640\ 21 & -0,298\ 21 \end{bmatrix} \quad (8.69)$$

El número de condición para (8.69) es $\gamma^* = 2,93$, claramente el sistema está bien condicionado y también en la frecuencia w_c ya que $\gamma^* < 10$. Con tales resultados es importante mencionar que el número de condición a frecuencias bajas y también en estado estacionario presentan aceptable controlabilidad desde la interpretación del parámetro γ^* . Por simplicidad y también al hecho de no conocer la frecuencia de corte de la planta bajo estudio con exactitud, para los estudios posteriores se tomará como referencia la M. de T. normalizada en estado estacionario.

8.8. Pares de entrada/salida y grado de interacción mediante RGA

Consideremos el proceso de remoción de sulfato y cromo para el caso que se ha considerado como estado estacionario nominal (\bar{x}_A). Los pares de las variables de entrada y salida para la M. de T. del proceso se analizarán mediante la RGA en estado estacionario. Considerando nuevamente la M. de T. del proceso en estado estacionario (8.59) y en la w_c (8.69). Y de acuerdo con la definición de la RGA presentada en (8.21) y (8.22) se tiene la RGA para la matriz escalada.

8.8.1. M. de T. en estado estacionario ($s = 0$)

La RGA para el proceso dado en (8.59) es la siguiente:

$$G_{A_1(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \\ 0,21986 & -0,47617 \end{bmatrix} \quad (8.70)$$

$$RGA_1(G_{A_1(0)}^*(0)) = \begin{bmatrix} -0,2505 & 1,2505 \\ 1,2505 & -0,2505 \end{bmatrix} \quad (8.71)$$

$$G_{A_2(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} 0,21986 & -0,47617 \\ -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \end{bmatrix} \quad (8.72)$$

$$RGA_2(G_{A_2(0)}^*(0)) = \begin{bmatrix} 1,2505 & -0,2505 \\ -0,2505 & 1,2505 \end{bmatrix} \quad (8.73)$$

Se puede ver en (8.71) que $\lambda_{11} < 0$, en contraste con (8.73) para lo cual $\lambda_{11} > 0$ el significado de estos resultados se puede ver de forma más clara con el cálculo de los determinantes para (8.71) y (8.73):

$$\det(G_{A_1(0)}^*(0)) < 0 \quad (8.74)$$

$$\det(G_{A_2(0)}^*(0)) > 0 \quad (8.75)$$

claramente se ve que para los dos arreglos de la M. de T. en (8.71) y (8.73) el sistema presenta interacción ($\lambda_{11} > 1$); es decir, una entrada afecta a las dos salidas o una salida es manipulada por las dos entradas.

La selección de los pares entrada salida $y_m \rightarrow u_p$ para cada RGA para cada caso son:

$$RGA_1(G_{A_1(0)}^*(0)) \rightarrow y_2 \text{ con } u_1 \text{ y } y_1 \text{ con } u_2 \quad (8.76)$$

$$RGA_2(G_{A_2(0)}^*(0)) \rightarrow y_1 \text{ con } u_1 \text{ y } y_2 \text{ con } u_2 \quad (8.77)$$

Del resultado anterior se observa que aparentemente las salidas en la planta se pueden regular con ambas entradas u_1 y u_2 . Sin embargo sólo una de las combinaciones del par entrada/salida es estable. La estabilidad de los lazos se determina a partir del teorema de Niederlinski o índice de IN (8.24):

$$RGA_1(G_{A_1(0)}^*(0)) \rightarrow IN < 0 \quad (8.78)$$

$$RGA_2(G_{A_2(0)}^*(0)) \rightarrow IN > 0 \quad (8.79)$$

Claramente se ve que el par en (8.77) es la combinación apropiada para establecer los lazos de control en la planta, debido a que IN es positivo. Éste resultado está relacionado directamente con los resultados en (8.74) y (8.75).

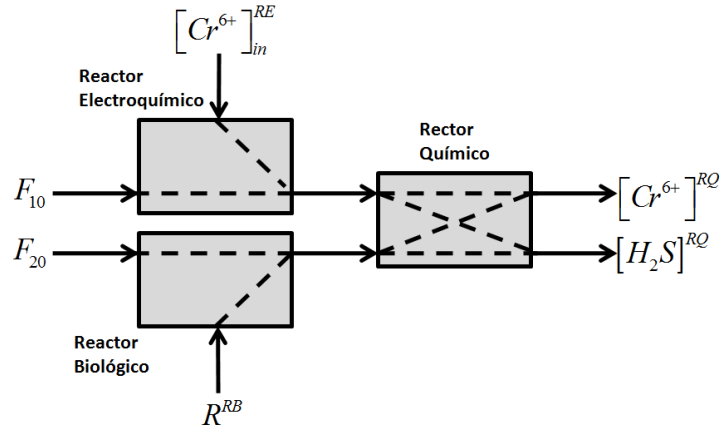


Figura 8.4: Representación del acoplamiento de la planta.

Por lo tanto, el par y_1 con u_1 y y_2 con u_2 son los pareamientos estables en contraste con los pareamientos y_2 con u_1 y y_1 con u_2 . De lo anterior se tiene que:

$$F_{10} \rightarrow C_{Cr(VI)} \quad (8.80)$$

$$F_{20} \rightarrow C_{H_2S} \quad (8.81)$$

Esto es, la concentración de $Cr(VI)$ en el reactor químico se puede manipular mediante la variación del flujo de alimentación de F_{10} y la concentración de H_2S se puede manipular de forma directa con el flujo de alimentación de F_{20} . Los resultados anteriores como se mencionó previamente, la M. de T. presenta interacción, esto se puede ejemplificar en la Figura 8.4 como se puede ver en (8.82) y (8.83). El acoplamiento de la planta se muestra en la Figura 8.4:

$$y_1 = g_{11}(s)u_1 + g_{12}(s)u_2 \quad (8.82)$$

$$y_2 = g_{21}(s)u_1 + g_{22}(s)u_2 \quad (8.83)$$

8.8.2. Pares de entrada/salida y grado de interacción mediante SVD

La selección del par entrada salida para la M. de T. del sistema también se puede determinar mediante la técnica de SVD. Para ello se requiere que la M. de T. de la planta haya sido escalada previamente, ya que los parámetros de la SVD son dependientes de las dimensiones de las entradas y salidas. En nuestro caso se puede aplicar esta técnica para determinar los pares entrada salida. Y pese a que la forma más apropiada para determinar los pares entrada/salida a través de RGA, la técnica de SVD permite también obtener una interpretación geométrica de los pares de entrada/salida seleccionada como se verá a continuación.

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 146

La SVD se aplica a la M de T. anterior (8.70) y (8.72), los resultados se muestran en seguida.

$$(G_{A_1(0)}^*(0)) = \begin{bmatrix} -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \\ 0,21986 & -0,47617 \end{bmatrix} = U_o \sum V_o^T \quad (8.84)$$

$$U_o = \begin{bmatrix} -0,76803 & 0,64041 \\ 0,64041 & 0,76803 \end{bmatrix} \quad (8.85)$$

$$\sum = \begin{bmatrix} 0,80261 & 0 \\ 0 & 0,13579 \end{bmatrix} \quad (8.86)$$

$$V_o^T = \begin{bmatrix} 0,23029 & -0,97312 \\ 0,97312 & 0,23029 \end{bmatrix} \quad (8.87)$$

con $\det(G_{A_1(0)}^*(0)) < 0$ para (8.84), y también considerando la matriz en (8.72):

$$G_{A_2(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} 0,21986 & -0,47617 \\ -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \end{bmatrix} = U_o \sum V_o^T \quad (8.88)$$

$$U_o = \begin{bmatrix} 0,64041 & 0,76803 \\ -0,76803 & 0,64041 \end{bmatrix} \quad (8.89)$$

$$\sum = \begin{bmatrix} 0,80261 & 0 \\ 0 & 0,13579 \end{bmatrix} \quad (8.90)$$

$$V_o^T = \begin{bmatrix} 0,23029 & -0,97312 \\ 0,97312 & 0,23029 \end{bmatrix} \quad (8.91)$$

Con $\det(G_{A_1(0)}^*(0)) > 0$, por tanto, la planta definida por la M. de T. en (8.88) es la representación apropiada para el proceso de remoción de sulfato y cromo bajo estudio. Considerando la M. de T. anterior en (8.88), los resultados tienen la siguiente interpretación física. Primero, considere un incremento simultaneo de ambos flujos F_{10} y F_{20} (note que la magnitud del vector de entrada es unitaria $\sqrt{0,23029^2 + 0,97312^2} = 1$) y referido a este vector de entrada como a (que es v_1 en (8.9)):

$$u_a = \begin{bmatrix} 0,23029 \\ 0,97312 \end{bmatrix} \quad (8.92)$$

La salida para esta particular entrada puede ser encontrada de (8.93).

$$y_a^* = G_{A_2(0)}^*(0)u_a = \begin{bmatrix} 0,21986 & -0,47617 \\ -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,23029 \\ 0,97312 \end{bmatrix} \quad (8.93)$$

$$y_a^* = \begin{bmatrix} -0,41274 \\ 0,59002 \end{bmatrix} \quad (8.94)$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 147

Esto es, la concentración escalada de H_2S se incrementa por 0,590 02 pero la concentración escalada de $Cr(VI)$ decrece por 0,412 74, este resultado es lógico de acuerdo a la naturaleza del proceso, ya que el sulfuro reacciona con el cromo hexavalente..

Ahora, considere un decremento en el flujo de alimentación en F_{10} y simultáneamente un incremento en el flujo de alimentación de F_{20} (nuevamente, note que la magnitud del vector es unitaria $\sqrt{(-0,973\ 12)^2 + 0,230\ 29^2} = 1$) y referido como el vector de entrada como b (que es v_2 en (8.9)):

$$u_b = \begin{bmatrix} -0,97312 \\ 0,23029 \end{bmatrix} \quad (8.95)$$

La salida puede ser encontrada de (8.96).

$$y_b^* = G_A^*(0)u_b = \begin{bmatrix} 0,21986 & -0,476\ 17 \\ -5,7334 \times 10^{-2} & 0,619\ 89 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,97312 \\ 0,23029 \end{bmatrix} \quad (8.96)$$

$$y_b^* = \begin{bmatrix} -0,32361 \\ 0,19855 \end{bmatrix} \quad (8.97)$$

Nuevamente, la concentración H_2S se incrementa en 0,19855 y la concentración de $Cr(VI)$ decrece en 0,32361, nuevamente el resultado es consistente.

8.8.3. Pares de entrada/salida y grado de interacción

Para tener una forma sistemática de obtener los pares de variables, se extiende la definición de la M. de T. a la siguiente forma,

$$G(s) = \sum_{l=1}^r \sigma_l u(s) v_l(s)^T = \sum_{l=1}^r \sigma_l W_l(s) \quad (8.98)$$

en donde $W_l(s)$ se denominan matrices de rotación, y que quedan definidas por $W_l(s) = u(s) v_l(s)^T$.

Considerando la M. de T. en (8.88) y considerando su SVD en (8.89)-(8.91): Por lo que

$$W_1(s) = u_1(s) v_1(s)^T \quad (8.99)$$

$$W_1(s) = \begin{bmatrix} 0,640\ 41 \\ -0,768\ 03 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,230\ 29 & 0,973\ 12 \end{bmatrix} \quad (8.100)$$

$$W_1(s) = \begin{bmatrix} 0,147\ 48 & 0,623\ 20 \\ -0,176\ 87 & -0,747\ 39 \end{bmatrix} \quad (8.101)$$

y

$$W_2(s) = u_2(s)v_2(s)^T \quad (8.102)$$

$$W_2(s) = \begin{bmatrix} 0,768\ 03 \\ 0,640\ 41 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,973\ 12 & 0,230\ 29 \end{bmatrix} \quad (8.103)$$

$$W_2(s) = \begin{bmatrix} -0,747\ 39 & 0,176\ 87 \\ -0,623\ 20 & 0,147\ 48 \end{bmatrix} \quad (8.104)$$

Así

$$G(s) = 0,802\ 61 \begin{bmatrix} 0,147\ 48 & 0,623\ 20 \\ -0,176\ 87 & -0,747\ 39 \end{bmatrix} + 0,135\ 79 \begin{bmatrix} -0,747\ 39 & 0,176\ 87 \\ -0,623\ 20 & 0,147\ 48 \end{bmatrix} \quad (8.105)$$

Por lo tanto, $(W_{22}(s))_1 = -0,747\ 39$ lo que implica que el primer par es y_2 con u_2 . Similarmente $(W_{12}(s))_2 = -0,747\ 39$ lo que implica que el segundo par es y_1 con u_1 . Por tanto, los resultados anteriores de los pares entrada/salida son los mismos al los encontrados con la RGA. Finalmente, con los resultados anteriores ya se está en condiciones de definir los pares de entrada/salida estables para el proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta. Y de acuerdo con los resultados de simulación anteriores, se puede ver que la mejor estrategia para regular la concentración de cromo en la salida de la planta es mediante la manipulación del flujo de alimentación al reactor electroquímico, es decir, estableciendo un lazo de control monovalente para el par y_1 con u_1 . Naturalmente, un segundo lazo de control monovalente para controlar la concentración de sulfuro a la salida de la planta se puede definir mediante el par y_2 con u_2 . Sin embargo, la interacción ($\lambda_{11} > 1$) de en la M. de T. tiene que ser considerado. Para lo cual a continuación aplicamos la técnica de SVD para desacoplar la planta.

8.9. Desacople de la M. de T. mediante SVD

Considere la planta representada en (8.88), la cual será utilizada para factorizar la M. de T. mediante la técnica de SVD para evitar las interacciones o el acoplamiento (8.82)-(8.83):

$$G_{A_2(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} 0,219\ 86 & -0,476\ 17 \\ -5,733\ 4 \times 10^{-2} & 0,619\ 89 \end{bmatrix} = U_o \sum V_o^T \quad (8.106)$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 149

entonces nuevamente considerando su factorización SVD:

$$U_0 = \begin{bmatrix} 0,640\ 41 & 0,768\ 03 \\ -0,768\ 03 & 0,640\ 41 \end{bmatrix} \quad (8.107)$$

$$\Sigma = \begin{bmatrix} 0,802\ 61 & 0 \\ 0 & 0,135\ 79 \end{bmatrix} \quad (8.108)$$

$$V_0^T = \begin{bmatrix} 0,230\ 29 & -0,973\ 12 \\ 0,973\ 12 & 0,230\ 29 \end{bmatrix}^T \quad (8.109)$$

Entonces la planta puede ser desacoplada mediante la siguiente definición (ver definición en (8.9))

$$U_o^T U_o \Sigma V_o^T V_o \quad (8.110)$$

Donde $U_o^T U_o = I$ y $V_o^T V_o = I$, entonces:

$$G_{A_2(0)}^*(0) = U_o^T U_o \Sigma V_o^T V_o \quad (8.111)$$

$$G_{A_2(0)}^*(0) = \Sigma \simeq \begin{bmatrix} 0,802\ 61 & 0 \\ 0 & 0,135\ 79 \end{bmatrix} \quad (8.112)$$

Por tanto, el sistema presentará la siguiente forma:

$$y_1 = g_{11}(s)u_1 + 0u_2 = g_{11}(s)u_1 \quad (8.113)$$

$$y_2 = 0u_1 + g_{22}(s)u_2 = g_{22}(s)u_2 \quad (8.114)$$

o

$$y_1 = \sigma_1 u_1 \quad (8.115)$$

$$y_2 = \sigma_2 u_2 \quad (8.116)$$

Que como se puede ver en (8.113), la manipulación de u_1 no tiene ningun efecto sobre la salida y_2 , ya que sólo afecta a la salida y_1 . De forma análoga en (8.114) la manipulación de u_2 unicamente afecta a la salida y_1 y no tiene efecto sobre la salida y_2 . Desde luego la RGA para el sistema desacoplado en (8.112) es como sigue:

$$RGA_2(G_{A_2(0)}^*(0)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.117)$$

lo cual claramente indica que la planta no presenta interacción ($\lambda = 1$); es decir, desde el punto de vista de control la manipulación de las variables de control no presentarán inteferencia con la otra variable a controlar por tanto, las salidas pueden ser controlados con las entradas de manera independiente como sigue:

$$RGA_2(G_{A_2(0)}^*(0)) \rightarrow y_1 \text{ con } u_1 \text{ y } y_2 \text{ con } u_2 \quad (8.118)$$

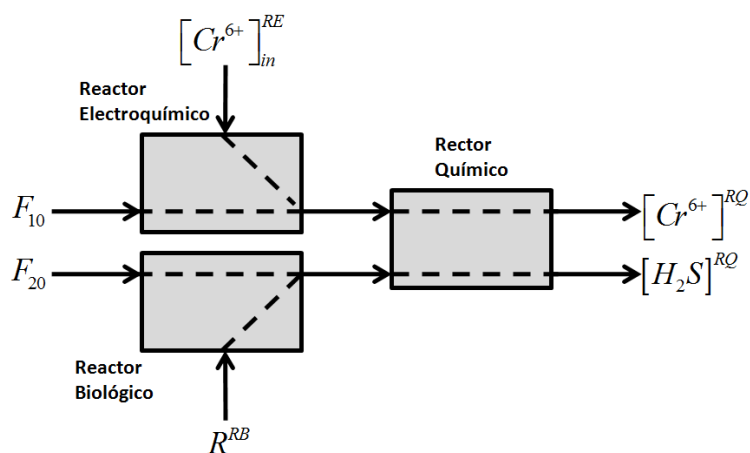


Figura 8.5: Representación del proceso de remoción de sulfato y cromo bajo estudio sin interacción.

debido a que la planta es estable; es decir, $IN > 0$. La nueva planta desacoplada se muestra en la Figura 8.5

Esta manera de evitar las interacciones en la planta para los lazos de control, es la base para el desarrollo de controladores clásicos, por ejemplo, un controlador PI en forma diagonal, el será implementado para regular la concentración de cromo y sulfuro a la salida de la planta. Este tipo de controladores se conocen como *controladores-SVD*. Un procedimiento similar al realizado para el punto de operación de interés, fue desarrollado con otros puntos de equilibrio del proceso. Estos puntos de equilibrio fueron obtenidos a través de la manipulación de las variables de control y también considerando las perturbaciones al sistema mediante el cambio en las concentraciones de alimentación en los flujos de alimentación a los reactores biológico y electroquímico, estos resultados se presentan a continuación.

8.10. Diferentes estados de equilibrio de la planta frente a variaciones sobre las variables de control.

Los resultados anteriores referentes al análisis del sistema en el estado de operación \bar{x}_A representó un estado nominal del proceso de remoción de sulfato y cromo en el sistema bajo estudio. Para estudiar las propiedades de direccionalidad del sistema, diferentes variaciones en las variables de operación en la planta (F_{10} y F_{20}) con respecto a sus valores nominales fueron desarrolladas. Además, diferentes perturbaciones se realizaron en la planta a través de la variación de las concentraciones de sulfato y cromo en los flujos de alimentación, F_{10} y F_{20} , respectivamente con respecto a sus

valores nominales también fueron analizadas.

8.10.1. Variación de los flujos de alimentación al sistema y diferentes perturbaciones

Diferentes flujos de alimentación en F_{10} y F_{20} y perturbación en las concentraciones de alimentación para $C_{Cr(VI)}^{RE,in}$ y $C_{SO_4^{2-}}^{in}$ para el sistema en estudio, fueron realizados. Las variaciones en el flujo y concentración fueron referidos a hasta un $\pm 20\%$ con respecto a sus valores nominales (Cuadro 8.5) de operación del sistema. Los resultados de los principales parámetros de la SVD (número de condición γ^* e índice de resiliencia de Morari $\underline{\sigma}$) y el elemento λ_{11} de la RGA se determinaron del análisis numérico de la M. de T. resultante para cada estado de equilibrio. Los diferentes puntos de equilibrio fueron estables, con la selección del par entrada/salida para $IN > 0$, y todos presentaron propiedades de controlabilidad y observabilidad de rango completo. En todos los casos la M. de T. resultante en estado estacionario para cada estado de operación fue escalada y en estado estacionario.

Los resultados se presentan en los Cuadros (8.6)-(8.9). Se puede observar que un incremento o decremento en los flujos de alimentación al sistema, mueven las concentraciones en las salidas de la planta, es decir, la ganancia de la planta. En la mayoría de los casos la concentración de salida del cromo hexavalente está fuera del valor establecido por la norma ($C_{Cr(VI)} > 0,5 \text{ mgL}^{-1}$), lo anterior deja claro que un sistema de control se hace necesario para regular la concentración de cromo a la salida de la planta hasta su valor permitido por la norma. Para la concentración de sulfuro de hidrógeno, éste se mantiene por debajo de 2 mgL^{-1} ; es decir, la mayor parte de se reacciona con el cromo.

Con respecto al número de condición, supera el valor de 10, pero en la mayor parte de los casos analizados es menor a dicho valor. Lo cual indica que un mayor rango de operación de la planta sin presentar problemas de controlabilidad. Desde luego valores de $\gamma^* > 10$, son debidos a que la M. de T. del sistema se hace más singular; es decir, disminuye su valor singular mínimo. Para los resultados mostrados en el Cuadro (8.6), la M. de T. como referencia nominal. Para cada caso se evaluó para diferentes frecuencias, obsérvese que el comportamiento de los valores singulares, es casi constante a valores de frecuencias bajas hasta valores cercanos al estado estacionario. Lo anterior deja ver que para la variación en el flujo de alimentación F_{10} no afecta de manera drástica el comportamiento de los valores singulares de la M. de T. del sistema (Figura 8.6). En todos los casos analizados se observó un valor del elemento 1,1 de la matriz RGA positivo y ligeramente mayor a la unidad ($\lambda_{11} > 1$), lo cual indica primeramente que la planta presenta interacción, y segundo, el hecho que $\lambda_{11} > 0$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 152

Equilibrio	Estados						Parámetros		
	$F_{10} = 0,045 \text{ Lh}^{-1}, F_{20} = 0,037 \text{ Lh}^{-1}$						γ^*	σ	λ_{11}
	$C_{Cr(VI)}^{in} = 300 \text{ mgL}^{-1}, C_{SO_4^{2-}}^{in} = 1500 \text{ mgL}^{-1}$								
	\bar{C}_X	$\bar{C}_{SO_4^{2-}}$	\bar{C}_{H_2S}	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RE}$	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RQ}$	$\bar{C}_{H_2S}^{RQ}$	$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma}$	[=]	[=]
A($\mp 0\%$)	80,70	648,43	189,18	53,67	0,85	1,23	5,9104	0,1358	1,2505

Cuadro 8.5: Estado de equilibrio para el punto nominal en el SHR

Equilibrio	Estados						Parámetros		
	$F_{10} \in [0,036 - 0,054], F_{20} = 0,037 \text{ Lh}^{-1}$						γ^*	σ	λ_{11}
	$C_{Cr(VI)}^{in} = 300 \text{ mgL}^{-1}, C_{SO_4^{2-}}^{in} = 1500 \text{ mgL}^{-1}$								
$B_i(F_{20} \%)$	\bar{C}_X	$\bar{C}_{SO_4^{2-}}$	\bar{C}_{H_2S}	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RE}$	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RQ}$	$\bar{C}_{H_2S}^{RQ}$	$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma}$	[=]	[=]
$B_1(-10\%)$	80,69	648,43	189,18	43,53	0,57	1,41	6,8006	0,1179	1,2497
$B_2(-20\%)$	80,70	648,43	189,18	34,53	0,37	1,64	10,1733	0,0880	1,2488
$B_3(+10\%)$	80,69	648,43	189,18	64,59	1,19	1,09	6,3069	0,1384	1,2511
$B_4(+20\%)$	80,69	648,46	189,17	75,83	1,61	0,98	7,3701	0,1324	1,2517

Cuadro 8.6: Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta variando el flujo de alimentación al reactor electroquímico

indica que la planta es candidata a ser controlada a través de un control integral descentralizado, ya que $\lambda_{11} > 0$ es una condición necesaria y suficiente. Finalmente la selección de un $\pm 20\%$ en la variación con respecto a sus valores nominales fue debido a que en este rango, se observó numéricamente el mejor desempeño de los reactores que constituyen el proceso en términos de remoción de sulfatos y reducción de cromo en el RB y RE, respectivamente.

Equilibrio	Estados						Parámetros		
	$F_{20} \in [0,033 - 0,045], F_{10} = 0,045 \text{ Lh}^{-1}$						γ^*	σ	λ_{11}
	$C_{Cr(VI)}^{in} = 300 \text{ mgL}^{-1}, C_{SO_4^{2-}}^{in} = 1500 \text{ mgL}^{-1}$								
$C_i(F_{10} \%)$	\bar{C}_X	$\bar{C}_{SO_4^{2-}}$	\bar{C}_{H_2S}	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RE}$	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RQ}$	$\bar{C}_{H_2S}^{RQ}$	$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma}$	[=]	
$C_1(-10\%)$	85,57	583,54	204,66	53,67	0,86	1,19	3,7892	0,2218	1,2413
$C_2(-20\%)$	90,10	519,32	220,86	53,67	0,89	1,13	3,0264	0,2962	1,2377
$C_3(+10\%)$	75,45	714,11	174,02	53,67	0,84	1,25	19,1870	0,0408	1,3058
$C_4(+20\%)$	69,88	780,53	158,99	53,67	0,84	1,24	13,4010	0,0584	1,1710

Cuadro 8.7: Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta variando el flujo de alimentación al reactor biológico RB

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 153

Equilibrio	Estados						Parámetros		
	$C_{Cr(VI)}^{in} \in [240 - 360], C_{SO_4^{2-}}^{in} = 1500 \text{ mgL}^{-1}$						γ^*	$\underline{\sigma}$	λ_{11}
	$F_{10} = 0,037Lh^{-1}, F_{20} = 0,037Lh^{-1}$								
$D_i(C_{Cr(VI)}^{in} \%)$	\bar{C}_X	$\bar{C}_{SO_4^{2-}}$	\bar{C}_{H_2S}	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RE}$	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RQ}$	$\bar{C}_{H_2S}^{RQ}$	$\frac{\bar{\sigma}}{\underline{\sigma}}$	[=]	[=]
$D_1(-10 \%)$	80,69	648,43	189,183	41,98	0,62	1,37	5,8820	0,1217	1,2495
$D_2(-20 \%)$	80,70	648,42	189,18	32,54	0,46	1,52	6,8798	0,0995	1,2486
$D_3(+10 \%)$	80,69	648,44	189,18	67,86	1,13	1,11	6,8281	0,1393	1,2515
$D_4(+20 \%)$	80,69	648,44	189,18	84,61	1,48	1,01	8,5154	0,1355	1,2524

Cuadro 8.8: Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta perturbada con la concentración de de cromo en la entrada de al reactor electroquímico RE

Equilibrio	Estados						Parámetros		
	$C_{SO_4^{2-}}^{in} \in [1200 - 1800], C_{Cr(VI)}^{in} = 300 \text{ mgL}^{-1}$						γ^*	$\underline{\sigma}$	λ_{11}
	$F_{10} = 0,037Lh^{-1}, F_{20} = 0,037Lh^{-1}$								
$E_i C_{SO_4^{2-}}^{in}$	\bar{C}_X	$\bar{C}_{SO_4^{2-}}$	\bar{C}_{H_2S}	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RE}$	$\bar{C}_{Cr(VI)}^{RQ}$	$\bar{C}_{H_2S}^{RQ}$	$\frac{\bar{\sigma}}{\underline{\sigma}}$	[=]	[=]
$E_1(-10 \%)$	69,40	617,34	163,15	53,67	0,93	1,031	9,6324	0,0825	1,2655
$E_2(-20 \%)$	58,12	586,09	137,15	53,67	1,04	0,83	37,3384	0,0221	1,3669
$E_3(+10 \%)$	91,88	680,57	214,98	53,67	0,78	1,44	4,8188	0,1754	1,2448
$E_4(+20 \%)$	102,88	714,62	240,37	53,67	0,72	1,65	4,5713	0,2005	1,2419

Cuadro 8.9: Resultados para diferentes estados de equilibrio del proceso de remoción de sulfato y cromo en la planta perturbada con la concentración de de sulfato en la entrada de al reactor biológico RB

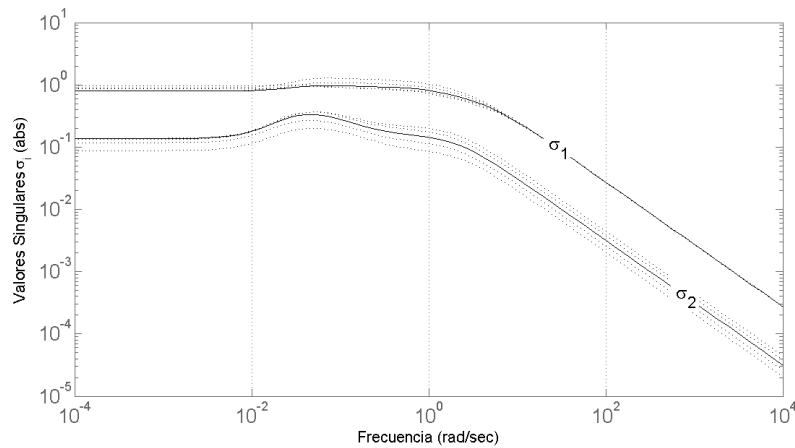


Figura 8.6: Comparación de los valores singulares superior ($\bar{\sigma} = \sigma_1$) e inferior ($\underline{\sigma} = \sigma_2$) para la M. de T. con escalamiento y con escalamiento para los diferentes puntos de operación analizados.

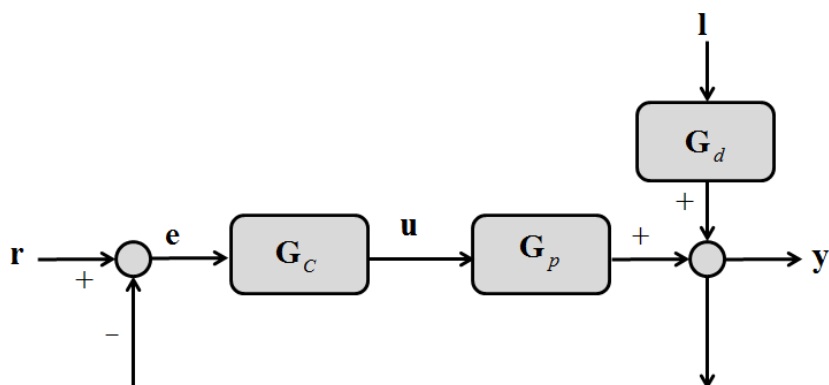


Figura 8.7: Configuración simplificada de un sistema de control feedback (Skogestad & Singurd, 2001).

8.11. Control multivariable del SHR

El control multivariable del SHR a través de la M. de T. del proceso ($G_p(s)$), aquí el subíndice p hace referencia a la planta bajo estudio, y para M. de T. del controlador se identifica por el subíndice c ; es decir, $G_c(s)$, y si se consideran los disturbios en la planta, ésta se identifica mediante la M. de T. $G_d(s)$. Con las matrices anteriores, se puede definir la configuración de un esquema de control feedback o retroalimentado (Figura 8.7). Algunas relaciones referentes al sistema de control feedback en la Figura 8.7, se presentan a continuación.

1. La entrada a la planta ($G_p(s) = K(s)$) es

$$u = K(s)(r - y - n) \quad (8.119)$$

2. El objetivo del control es manipular u (diseño de K) tal que el error de control e permanezca muy cercano a cero a pesar de los disturbios d . El error de control es definido como

$$e = y - r \quad (8.120)$$

donde r denota el valor de referencia (setpoint) para la salida.

3. Las funciones de transferencia a lazo cerrado: el modelo de la planta se deducen

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 155

a partir de (8.119) y (8.120)

$$y = G_p(s)u + G_d(s)d \quad (8.121)$$

$$y = G_p(s)(K(s)(r - y - n)) + G_d(s)d \quad (8.122)$$

$$y = G_p(s)(K(s)r - K(s)y - K(s)n) + G_d(s)d \quad (8.123)$$

$$y = G_p(s)K(s)r - G_p(s)K(s)y \quad (8.124)$$

$$-G_p(s)K(s)n + G_d(s)d \quad (8.125)$$

$$y + G_p(s)K(s)y = G_p(s)K(s)r - G_p(s)K(s)n + G_d(s)d \quad (8.126)$$

$$y(I - G_p(s)K(s)) = G_p(s)K(s)r - G_p(s)K(s)n + G_d(s)d \quad (8.127)$$

$$y = \underbrace{(I - G_p(s)K(s))^{-1}G_p(s)K(s)r}_T \quad (8.128)$$

$$-\underbrace{(I - G_p(s)K(s))^{-1}G_p(s)K(s)n}_T \quad (8.129)$$

$$+\underbrace{(I - G_p(s)K(s))^{-1}G_d(s)d}_S \quad (8.130)$$

$$y = Tr - Tn + SG_d(s)d \quad (8.131)$$

4. El error de control es

$$e = Sr - Tn + SG_d(s)d \quad (8.132)$$

donde $T - I = -S$

5. La entrada a la planta

$$u = K(s)(r - y - n) \quad (8.133)$$

$$u = K(s)Sr - K(s)SG_d(s) - KS_n \quad (8.134)$$

6. Las siguientes notaciones y terminología es usada

$$L = G_p(s)K(s) \text{ F. de T. del modulo} \quad (8.135)$$

$$S = (I - G_p(s)K(s))^{-1} = (I + L)^{-1}, \text{ función de sensibilidad} \quad (8.136)$$

$$T = (I - G_p(s)K(s))^{-1}G_p(s)K(s) \quad (8.137)$$

$$= (I + L)^{-1}L, \text{ función de sensibilidad complementaria} \quad (8.138)$$

Las expresiones anteriores son la base para la síntesis del controlador *SVD* en MatLab.

8.12. Síntesis del controlador-SVD

En esta sección se presenta la síntesis y la implementación del controlador-SVD sobre el modelo del proceso de remoción de sulfato y cromo representado por la planta estable analizada y definida en las secciones anteriores. Dicha planta a utilizar es (con $\det(G_{A_2(0)}^*(0) > 0; IN > 0)$):

$$G_{A_2(0)}^*(0) = \begin{bmatrix} 0,21986 & -0,47617 \\ -5,7334 \times 10^{-2} & 0,61989 \end{bmatrix} \quad (8.139)$$

En las secciones anteriores, se demostró que la planta (8.139) es estable y que puede desacoplarse a través de la SVD. De acuerdo con el procedimiento para sintetizar el controlador-SVD presentado en la sección al inicio de este capítulo, la síntesis del controlador queda definida como sigue.

La matriz G_0 se define como $G_0 = (G_{A_2(0)}^*(0))^{-1}$ entonces, se tiene:

$$G_0 = \begin{bmatrix} 5,6877 & 4,369 \\ 0,52606 & 2,0173 \end{bmatrix} \quad (8.140)$$

Ahora la factorización SVD sobre G_0 está dada en (8.141)-(8.143):

$$U_0 = \begin{bmatrix} 0,97312 & 0,23029 \\ 0,23029 & -0,97312 \end{bmatrix} \quad (8.141)$$

$$\Sigma = \begin{bmatrix} 7,3642 & 0 \\ 0 & 1,2459 \end{bmatrix} \quad (8.142)$$

$$V_0^T = \begin{bmatrix} 0,76803 & 0,64041 \\ 0,64041 & -0,76803 \end{bmatrix} \quad (8.143)$$

Entonces, la M. de T. global del controlador-SVD tiene la forma $K = P_1 K_d P_2$ donde las matrices de pre- y post compensación se define apartir de la factorización SVD de la M. de T. en (8.140) como sigue:

$$P_1 = V_0^T = \begin{bmatrix} 0,76803 & 0,64041 \\ 0,64041 & -0,76803 \end{bmatrix} \quad (8.144)$$

$$P_2 = U_0^T = \begin{bmatrix} 0,97312 & 0,23029 \\ 0,23029 & -0,97312 \end{bmatrix} \quad (8.145)$$

Por tanto,

$$K = V_0^T K_d U_0^T \quad (8.146)$$

Y como $K_d = \Pi \Sigma_0$, entonces:

$$K = V_0^T \Pi \Sigma_0 U_0^T \quad (8.147)$$

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 157

Y considerando un controlador-SVD diagonal clásico Proporcional e Integral (PI) para K_d . Un controlador PI tiene dos términos (y dos parámetros de sintonizado), uno proporcional a el error (k_c) y otro proporcional a la integral del error (k_I)

$$u(t) = k_c e(t) + k_I \int_0^t e(\sigma) d\sigma \quad (8.148)$$

Éste es más comumente escrito en la forma

$$u(t) = k_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(\sigma) d\sigma \right] \quad (8.149)$$

donde τ_I es conocido como el tiempo integral. Ambos parámetros la ganancia proporcional y el tiempo de integración son parámetros de sintonizado. Note que $k_I = \frac{k_c}{\tau_I}$. Si consideramos que la transformada de Laplace de una integral es

$$L \left[\int_0^t e(\sigma) d\sigma \right] = \frac{e(s)}{s} \quad (8.150)$$

Tomado la transformada de Laplace del controlador PI en (8.149), encontramos

$$u(s) = k_c \left[1 + \frac{1}{\tau_I s} \right] e(s) \quad (8.151)$$

$$u(s) = k_c \left[\frac{\tau_I s + 1}{\tau_I s} \right] e(s) \quad (8.152)$$

por tanto, la función de transferencia del controlador PI en el dominio de Laplace es

$$g_c(s) = k_c \left[\frac{\tau_I s + 1}{\tau_I s} \right] \quad (8.153)$$

se tiene que:

$$\mathbf{\Pi} = k_{c_i} \left[\frac{\tau_{I_i} s + 1}{\tau_{I_i} s} \right] I \quad (8.154)$$

donde I es una matriz identidad de dimensiones 2×2 . Con lo cual queda definido el controlador-SVD para el proceso de remoción de sulfato y reducción de cromo. El esquema del controlador-SVD difiere de un controlador convencional descentralizado en el hecho de que el controlador diagonal se ha aplicado un pre- y un post compensador en las entradas y salidas (Figura 8.8):

$$u^* = C_{diag}(s)y^*, \quad y^* = U_c^T y, \quad y \quad u^* = V_c^T u \quad (8.155)$$

Queremos saber si esta estrategia es factible considerando que nuestro conocimiento del proceso no es perfecto, es decir, el modelo propuesto representa una aproximación al proceso real bajo estudio. Esto puede ser analizado examinando si el sistema compensado es controlable integral descentralizado por un controlador $C_{diag}(s)$. Y que de acuerdo con los resultados mostrados en los cuadros anteriores estamos interesados en controlar la planta con $\lambda_{11} > 1$ pero con $\lambda_{11} > 0$.

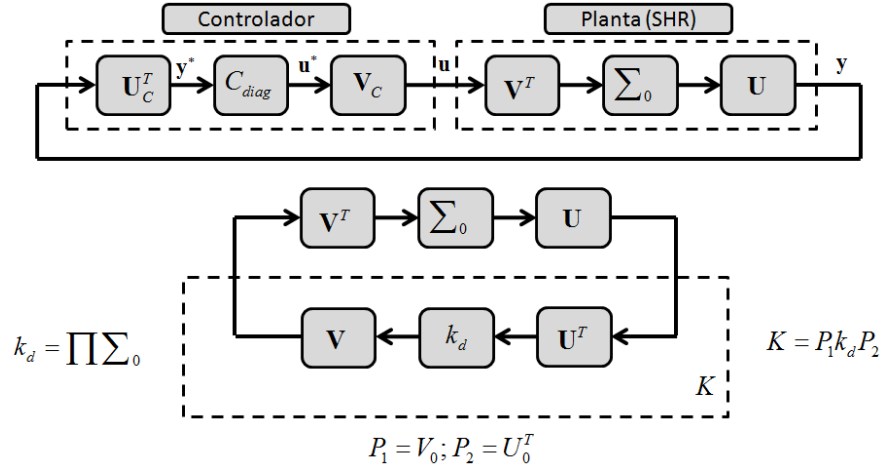


Figura 8.8: Representación a bloques del controlador-SVD.

8.12.1. Implementación del controlador-SVD

El controlador-SVD PI definido en la sección anterior, se implemento sobre el modelo de la planta (Figura 8.9) en MatLab/Simulink[®] de acuerdo a los siguientes resultados. La estructura del controlador en (8.147) está definido como sigue:

$$\Pi = \begin{bmatrix} k_{c1} \left[\frac{\tau_{I1}s+1}{\tau_{I1}s} \right] & 0 \\ 0 & k_{c2} \left[\frac{\tau_{I2}s+1}{\tau_{I2}s} \right] \end{bmatrix} I \quad (8.156)$$

y como K_d se definio como

$$K_d = \Pi \Sigma_0 \quad (8.157)$$

$$K_d = \begin{bmatrix} k_{c1} \left[\frac{\tau_{I1}s+1}{\tau_{I1}s} \right] & 0 \\ 0 & k_{c2} \left[\frac{\tau_{I2}s+1}{\tau_{I2}s} \right] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\sigma} & 0 \\ 0 & \underline{\sigma} \end{bmatrix} \quad (8.158)$$

$$K_d = \begin{bmatrix} \bar{\sigma} k_{c1} \left[\frac{\tau_{I1}s+1}{\tau_{I1}s} \right] & 0 \\ 0 & \underline{\sigma} k_{c2} \left[\frac{\tau_{I2}s+1}{\tau_{I2}s} \right] \end{bmatrix} \quad (8.159)$$

Y considerando de (8.10) que

$$U_0 U_0^T = I \quad (8.160)$$

$$V_0^T V_0 = I \quad (8.161)$$

$$U_0^T G_0 V_0 = \Sigma_0 \quad (8.162)$$

Entonces la función de trasaferencia a lazo cerrado para cada controlador $g_{LC_i}(s)$ son:

$$g_{LC_1}(s) = \frac{\bar{\sigma}k_{c_1} \left[\frac{\tau_{I_1}s+1}{\tau_{I_1}s} \right]}{1 + \bar{\sigma}k_{c_1} \left[\frac{\tau_{I_1}s+1}{\tau_{I_1}s} \right]} \quad (8.163)$$

$$g_{LC_2}(s) = \frac{\underline{\sigma}k_{c_2} \left[\frac{\tau_{I_2}s+1}{\tau_{I_2}s} \right]}{1 + \underline{\sigma}k_{c_2} \left[\frac{\tau_{I_2}s+1}{\tau_{I_2}s} \right]} \quad (8.164)$$

Rearreglando cada $g_{CL_i}(s)$ se tiene que:

$$g_{CL_1}(s) = \frac{\tau_{I_1}s + 1}{\left[\frac{\tau_{I_1}(1+\bar{\sigma}k_{c_1})}{\bar{\sigma}k_{c_1}} \right] s + 1} \quad (8.165)$$

$$g_{LC_1}(s) = \frac{\tau_{I_1}s + 1}{a_1s + a_o} \quad (8.166)$$

$$g_{LC_2}(s) = \frac{\tau_{I_2}s + 1}{\left[\frac{\tau_{I_2}(1+\underline{\sigma}k_{c_2})}{\underline{\sigma}k_{c_2}} \right] s + 1} \quad (8.167)$$

$$g_{LC_1}(s) = \frac{\tau_{I_2}s + 1}{a_1s + a_o} \quad (8.168)$$

La estabilidad de los lazos de control en (8.166) y (8.168), es determinada de los valores de las raíces (polos) de su ecuación característica ($a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \dots + a_1 s + a_o = 0$), entonces la condición necesaria para que todas las raíces sean negativas es que todos los $a_i > 0$. Que para este caso de estudio $n = 1$ por tanto $a_1 s + a_o = 0$, ($s = \frac{-a_o}{a_1}$), entonces $a_1 > 0$

$$\frac{\tau_{I_1}(1 + \bar{\sigma}k_{c_1})}{\bar{\sigma}k_{c_1}} > 0 \quad (8.169)$$

$$1 + \bar{\sigma}k_{c_1} > 0 \quad (8.170)$$

$$\bar{\sigma}k_{c_1} > -1 \quad (8.171)$$

8.12.2. Simulaciones numéricas

La sintonización de los controladores PI se desarrolló utilizando las técnicas simples de Ziegler-Nichols. La respuesta para la señal de referencia para el cromo $r_1(t) = 1,5 \text{ mgL}^{-1} \forall t < 70$ y $r_1(t) = 0,5 \text{ mgL}^{-1} \forall t > 70$ y la señal de referencia para el sulfuro $r_2(t) = 1 \text{ mgL}^{-1} \forall t$ se muestran en la Figura 8.10, es de destacarse la rápida respuesta de los controladores PI y en el cambio del set point para el cromo no se presenta interacción. La respuesta del controlador para alcanzar la concentración de referencia $r_1(t) = 0,5 \text{ mgL}^{-1}$ es inmediata con respecto a los set points. La respuesta de la apertura de las válvulas se muestra en la Figura 8.11 en % con respecto a su valor nominal máximo permitido. Estos resultados numéricos del controlador propuesto muestra un desempeño aceptable para controlar el sistema de remoción de sulfato y cromo.

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 160

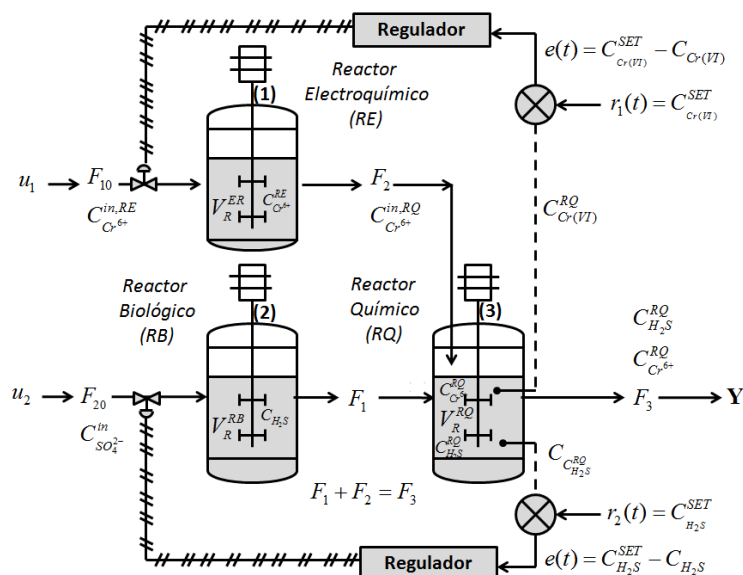


Figura 8.9: Representación del esquema de control TITO para regular la concentración de cromo y sulfato en el SHR.

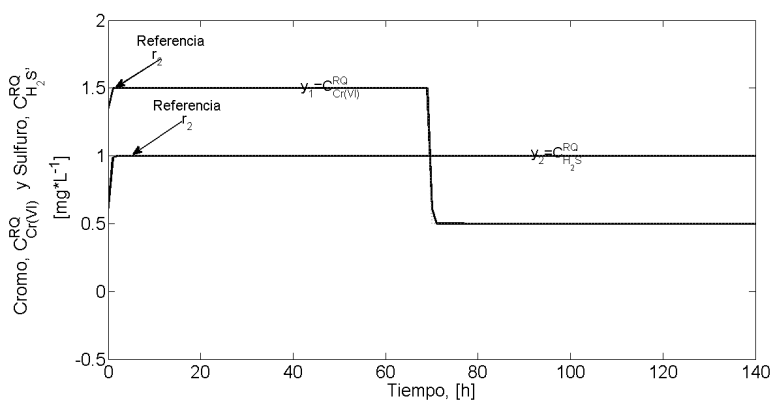


Figura 8.10: Respuesta a lazo cerrado de las variables del proceso de remoción de sulfato y cromo.

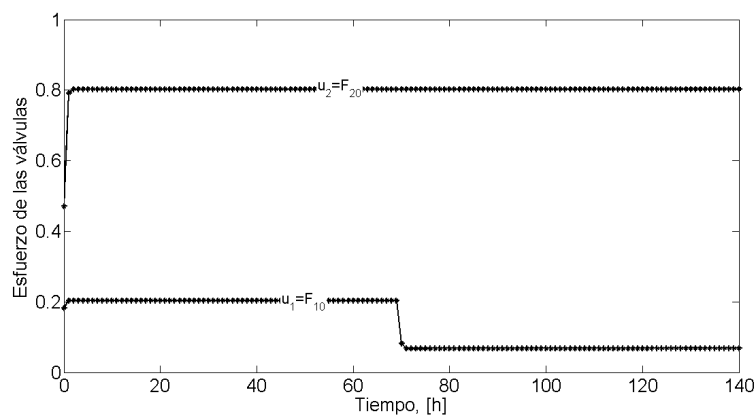


Figura 8.11: Esfuerzo de control de en el proceso de remoción de sulfato y cromo a lazo cerrado.

8.13. Conclusiones

Una versión linealizada del SHR (es decir, la planta) fue obtenida a través de la transformada de Laplace, para una matriz de transferencia (M. de T.) cuadrada de 2×2 . Las propiedades de controlabilidad, observabilidad del par (A, B) y (A, C) fueron de rango completo. Un análisis de los valores propios de la matriz A indicó que el modelo fue estable para todos los puntos de operación analizados.

La planta en estado estacionario presento interacción en su estructura debido a que $\lambda > 1$. La planta fue desacoplada a través de la descomposición de la M. de T. en valores singulares.

La interacción del sistema y la selección de los pares entrada/salida fueron analizados mediante las técnicas de Bristol de RGA en estado estacionario y mediante la descomposición de valores singulares de la planta previamente escala. La planta presento interacción debido a que $\lambda_{11} > 1$. Para desacoplar la planta, ésta fue factorizada a través de la técnica de valores singulares. Este último procedimiento fue utilizado para el diseño de un control-SVD clásico mediante la implementación de un control PI para el diseño de controladores independientes. Con el controlador propuesto se logró regular la concentración de cromo y sulfuro a la salida de la planta en valores por debajo de la norma. Además, la personalidad de la planta fue evaluada a través de los parámetros de la técnica de SVD, resultando ser una planta bien condicionada en la mayor parte de los puntos de operación analizados debido a que el número de condición (γ^*) fue menor a 10 para ambas representaciones de la planta en estado estacionario y a la frecuencia aproximada al ancho de banda a lazo abierto, sin embargo, a frecuencias altas la propiedad de contralabilidad (γ^*) de la planta se ve afectada debido a que la M. de T. se

8. Control multivariable del sistema de remoción de sulfato y cromo. 162

aproxíma a la singularidad al disminuir los valores del valor singular menor (σ_2). Finalmente, no obstante lo anterior, a frecuencias bajas se considera que la planta presenta una mejor controlabilidad debido a que los valores de σ_2 son más grandes en comparación al valor de este a frecuencias altas, encontrando que los valores para σ_2 se mantienen aproximadamente constantes ($\sigma_2 \simeq 0,135$) hasta valores de la frecuencia ligeramente mayores al valor de frecuencia para el estado estacionario. Esto es debido a que para que una planta se considere en mal estado, el elemento 1,1 de la RGA, tiene que estar en $|\lambda_{11}| \gg 1$ (donde $\lambda_{11}(G(0)) = G_{11}G_{22}/G_{11}G_{22} - G_{12}G_{21} = G_{11}G_{22}/\det(G(0))$) el cual mostrará un alto grado de direccionalidad.

Capítulo 9

Conclusiones generales y recomendaciones

9.1. Conclusiones

En el presente capítulo se presentan las conclusiones generales más relevantes del trabajo experimental y numérico realizado:

- La reducción química de $Cr(VI)$ con H_2S (100 % en fase líquido y 80 % con fase gas), la absorción en la biopelícula ($< 33\%$) y bioacumulación fueron los procesos principales en la remoción de $Cr(VI)$ en cultivos en lote con la bacteria *D. alaskensis* 6SR creciendo medio Postgate C. La alta producción de H_2S (500–650 mgL^{-1}) en los cultivos fue utilizada para la reducción química de $Cr(VI)$ (5–25 mgL^{-1}) en lote. A 30 mgL^{-1} de $Cr(VI)$, éste es tóxico para las células de *D. alaskensis* 6SR y con 15 mgL^{-1} de $Cr(VI)$, se inhibe el crecimiento de la bacteria en medio Postgate C. La reducción directa (reacción enzimática) de $Cr(VI)$ en cultivos en lote con células cosechadas no fue demostrada de manera concreta y sólo se piensa que la bacteria puede tener la habilidad para reducir $Cr(VI)$ vía enzimática.
- Los modelos cinéticos no estructurados tipo Monod (sulfato como sustrato limitante) y Levenspiel (sulfato como sustrato limitante y inhibición por producto con H_2S) fueron los mejores modelos para identificar paramétricamente la cinética de crecimiento de la bacteria en agua congénita enriquecida con lactato y medio Postgate C, respectivamente. El efecto de inhibición de H_2S sobre el crecimiento celular fue un factor clave para la identificación paramétrica la cinética de crecimiento de *D. alaskensis* 6SR.

- El PSR con la *D. alaskensis* 6SR, fue modelado con un modelo matemático fenomenológico considerando las principales variables de respuesta del proceso: biomasa, lactato, sulfato, sulfuro y acetato, modelo completo, $n = 5$ o biomasa, sulfato y sulfuro, modelo reducido, $n = 3$, sin multiplicidad de estados. Dos controladores (control polinomial y PI adaptable) fueron diseñados e implementados para controlar remoción de sulfatos en el reactor biológico.
- La reducción química de $Cr(VI)$ ($5-26 \text{ mgL}^{-1}$) con H_2S (50 mgL^{-1}) se verificó en periodos de tiempo cortos $< 0,06 \text{ h}$ (100%). La reacción se modeló a través de un modelo de ley de potencias, en fase líquido.
- El sistema híbrido de reactores (SHR) se definió a través del acoplamiento de los modelos matemáticos desarrollados de los procesos de reducción biológica de sulfato, reducción electroquímica de $Cr(VI)$ y reducción química de $Cr(VI)$. Los resultados del análisis dinámico y de control del SHR mostraron que el SHR puede ser considerado como una alternativa de combinación de procesos para la remoción de sulfato y cromo presente en aguas de desecho con $Cr(VI)$. En el SHR las concentraciones de $Cr(VI)$ y H_2S se controlaron mediante el diseño e implementación de un controlador diagonal PI (control lineal clásico) basado en la diagonalización de la planta utilizando la factorización SVD; es decir, su factorización en valores singulares. La controlabilidad teórica del SHR para diferentes condiciones de operación se observó una mejor controlabilidad para valores de frecuencia pequeñas ($w \in [10^{-4} - 10^0]$) para los cuales el número de condición (γ^*) fue < 10 , lo cual garantiza que la implementación de un controlador no presentará problemas al controlar el proceso en una vecinda al rededor de punto de operación local para el cual fue diseñado el controlador.
- Los objetivos planteados al inicio del trabajo, fueron alcanzados ya que SHR fue modelado a través de un modelo matemático fenomenológico y la síntesis e implementación de un controlador-SVD sobre el modelo permitió controlar el SHR y remover simultaneamente sulfato y $Cr(VI)$.
- Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten validar la hipótesis: El control de la remoción de sulfato y $Cr(VI)$ en fase líquido en un sistema de reactores acoplados se puede lograr mediante la síntesis e implementación de controladores sobre el modelo matemático del sistema de reactores diseñado para remover sulfato y $Cr(VI)$.

9.2. Recomendaciones

- La reducción directa de $Cr(VI)$ en los cultivos de *D. alaskensis* 6SR en este trabajo no se pudo concretar, por tanto se requiere realizar más investigación para evidenciar si la bacteria posee dicha habilidad enzimática.
- Se requiere realizar más esfuerzos para modelar el PSR a través de un modelo cinético con una base bioquímica (modelo estructurado) para representar de manera más próxima al proceso de reducción biológica de sulfato y su validación del proceso de identificación paramétrica del modelo cinético a través de la matriz de información de Fisher para determinar el intervalo de confianza de los parámetros estimados.
- La medición de $Cr(III)$ fue estimado por simple de diferencia entre la concentración inicial de $Cr(VI)$ y la concentración residual apoyada en las observaciones experimentales, por lo cual se recomienda establecer una metodología para medir $Cr(III)$ y determinar cual es el producto final en la reducción de H_2S ($S_2O_6^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S).
- Otro aspecto importante es poder implementar un sensor para medir sulfuro de hidrógeno en línea en los cultivos, lo cual podría ser importante para la observación del proceso y para estimar las diferentes especies de sulfuro (HS^- y $H_2S_{(ac)}$ y $H_2S_{(gas)}$) en los cultivos.
- El control del SHR en este trabajo se realizó de manera local; es decir, en un análisis lineal del modelo no lineal, que sólo garantiza estabilidad para los puntos suficientemente cercanos al punto de operación (\bar{x}_i), por tanto, se recomienda extender el análisis de control del SHR en un marco de análisis no lineal con el objetivo de obtener resultados relacionados con la estabilidad de manera global del proceso de remoción de sulfato y $Cr(VI)$.
- Se recomienda también, el diseño e implementación de observadores y controladores no lineales sobre la dinámica del SHR.

Bibliografía

- [1] A. Klonowskam, M.E. Clark, S.B. Thieman, B.J. Giles, J.D. Wall y M.W. Field. 2008. Hexavalent chromium reduction in *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough causes transitory inhibition of sulfate reduction and cell growth. *Appl Microbiol Biotechnol* .(78):1007-1016.
- [2] A.H. Kaksonen and J.A. Pahakka. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and recovery of metals. *Eng. Life Sci.* 2007; (6):541-564.
- [3] A.H. Kaksonen, P. D. Franzmann, J. A. Puhakka .2003. Performance and ethanol utilization kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation*. (14):207-217.
- [4] Amanda N. Mabbet, Jon R. Lloyd, Lynne E. Mecaskie. 2002. Effect of complexing agents on reduction of Cr(VI) by *Desulfovibrio vulgaris* ATCC 29579. *Biotechnology and Bioengineering*. (79):389-397
- [5] Bailey , J., D. Ollis. *Biochemical Engineering Fundamentals* (second edition). McGraw Hill, New York, 1986.
- [6] C. Michel, M. Brugna, C. Aubert, A. Bernadac y M. Bruschi. 200. Enzymatic reduction of chromate: comparative studies using sulfate-reducing bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (55):95-100.
- [7] Christophe Garnier, Tatiana Görner, Bruno S. Lartiges, Sandra Abdelouhab, Philippe de Donato. 2005. Characterization of activated sludge exopolymers from various origins: A combined size-exclusion chromatography and infrared microscopy study .*Water research*: 3044-3054.
- [8] Chrysi S. Laspidou, Bruce E. Rittmann. 2002. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water research*. (36): 2711-2720.
- [9] Chul Park, John T. Novak. 2007. Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods. *Water Research*. (41): 1679-1688.
- [10] Chulsung Kim, Qunhui Zhou, Baolin Deng, Edward C. Thornton, and Huifang Xu. 200. Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* (35): 2219-2225.

- [11] Cord-Ruwisch R. 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria, *J Microbiol Methods*. 4 (1985) 33.
- [12] Cotton FA, Wilkinson G. 1980. *Advanced inorganic chemistry*, 4th edition. Chichesters, UK: John Wiley & Sons.
- [13] D. Dochain and L. Chen. 1992. Local observability and controllability of stirred tank reactors. *J.Proc. Cont.* (2)3:139-144
- [14] Derek R. Lovley and Elizabeth J. P. Phillips. 1994. Reduction of Chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its c3 Cytochrome. *Applied and Environmental Microbiology*. 726-728.
- [15] E. C. W. Clarcken and D. N. Glew. 1970. Aqueous Nonelectrolyte solutions. Part VIII. Deuterium and Hydrogen sulfides solubilities in deuterium oxide and water. *Canadian Journal of Chemistry*. (49):691-98.
- [16] Françoise C., Richard and Alain and C. M. Bourg. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Waters research*. (25)7:807-816.
- [17] Françoise C, Bourg R, Bourg ACM. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Res*. (7):807-16.
- [18] Gorge R. Bell, J. Legall and Harry D. Peck Jr. 1974. Evidence for the periplasmic location of hydrogenase in *Desulfovibrio gigas*. *Journal of Biotechnology*. 994-997.
- [19] H.A. Kaksonen, D. Franzmann, J.A. Jaakko. 2004. Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal precipitating fluidized-bed reactor. *Biotechnol. Bioeng*. (86)3:332-343.
- [20] H.H. Tabak, R. Scharp, J. Burckle, K.K. Kawahara, R. Govind. 2003. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle. *Biodegradation*. (14):423-436.
- [21] Hai Shen and Yi-Tin Wang. 1994. Modeling Hexavalent Chromium Reduction in *Escherichia coli* 33456. *Biotechnology and Bioengineering*. 43:293-300.
- [22] Hai Shen, P. Hap Printchard, and Guy W. Sewell. Kinetics of chromate reduction during naphthalene degradation in a mixed culture 1996; (52):357-363.
- [23] Haibo Li, Honbbin Cao, Li Yuping, Haobo Dai, and Yi Zhang. 2009. Reduction Kinetics of chromium by S(II) in alkaline aqueous media. *Environmental Engineering Science*. (2): 263-267.
- [24] Hanra AM, Prabhakar S. 1996. Studies on removal of cadmium from effluents by reverse osmosis. *Ind J Environ Prot*. 38(1): 35-40.
- [25] Hass CN, Tare V. 1984. Application of ion exchange to recovery of the metals from semiconductor wastes. *React Polym*. 2:61-70.

- [26] Hatfield TL, Kleven TL, Pierce DT. 1996. Electrochemistry remediation of metal – bearing wastewaters part –I Copper removal from simulated mine drainage waters. *J Appl Electroche.* 26;567-40.
- [27] I. W. Koster, A. Rinzema, A. L. de Vegt and G. Lettinga. 1986. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Waters research* (20): 1561-1567.
- [28] Juang R, Lin L. 2000. Treatment of complexed copper (II) solutions with electrochemical processes. *Water Res.* 34:43-50.
- [29] Juang RS, Shiua LD. 1998. Ion exchange equilibria of metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid with Amberlite IRA-68. *Ind. Eng Chem Res.* 37: 555-60.
- [30] K. Komori, A. Rivas, K. Toda and H. Ohtake. 1990. Biological Removal of Toxic Chromium Using an *Enterobacter cloacae* strain that Reduces chromate under Anaerobic conditions. (35):951-54.
- [31] Levenspiel O. 1980. The Monod equatio: a revist and a generalization of product inihibition situations. *Biotech. Bioen.* XXII, 1671-1687
- [32] M.A.M. Reis, J.S. Almedia, P.C. Lemos, and M.J.T. Carrondo. 1992. Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering.* (40):593-600.
- [33] Maria Feio, Vitaly Zinkevich, Iwona B. Beech, Enric Llobet-Brossa, Peter Eaton, Jürgen Schmitt and Jean Guezennec. 2004. *Desulfovbrío alaskensis* sp. nov. a sulphate-reducing bacterium from a soured oil reservoir. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology.* (54):1747-1752.
- [34] McCartney, D. M., Speece, R.E. 1983. Attached vs. suspended growth anaerobic degradatation of lactate and acetate, *Water Research.*(25):203-209.
- [35] Miriam G. Rodríguez, Ricardo Aguilar, Gabriel Soto and Sergio A Martínez. 2004. Modeling an electrochemical process to remove Cr(VI) from rinse-water in a stirred reactor. *J Chem Technol Biotechnol.* 371-76.
- [36] Monod J. 1942. *Recherches sur la Croissance des Cultures Bactériennes.* Hermann, Paris.
- [37] Morari M. 1983. Flexibility and resiliency of process systems. *Computers and Chemical Engineering.* (7): 423
- [38] Morten Havod, Richa D. Braatz and Sigurd Skogestad .1997. SDV controllers for H_2 , H_∞ and μ -optimal control. *Automatica.* 3(33) 433-439.
- [39] Nachum Kaplan and Eugene Rosenberg. 1982. Exopolysaccharide distribution of and bioemulsifier production by *Acinetobacter calcoaceticus* BD4 and BD413 1335-1341.

- [40] Neria-González, I., Wang, E.T., Ramírez, V., Romero, J.M., Hernández-Rodríguez C. 2006. Characterization of bacterial community associated to biofilms of corroded oil pipelines from the southeast of Mexico. *Anaerobe* (12):122-133.
- [41] Neria-Gozalet I., Aguilar-Lopez R. 2007. Tracking trajectories in a continuous anaerobic bioreactor employing a nonlinear proportional controller. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*; (5).
- [42] Norma Mexicana NMX-AA- 1981. Análisis de agua determinación del ion sulfato.
- [43] Oscar-Lopez. 2009. Green technology for sulphate and metal removal in mining and metallurgical effluents. *BioteQ Water*.
- [44] Paul C. DeLeo and Henry L. Ehrlich. 1994. Reduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas fluorescens* LB300 in batch and continuous cultures. *Appl. Microbiol Biotechnol.* (40):756-59.
- [45] Pettine, M. and Millero, F.J. 1994. Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Mar Che.* (46):335.
- [46] Pettine, M. and Millero, F.J. 1998. Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide . *Water Res.* (32)9:2807-2813.
- [47] Pi-Chao Wang, Tsukasa Mori, Kohya Komori, Masanori Sasatsu, Kiyoshi Toda and Hisao Ohtake. 1989. Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* (55): 1665-69.
- [48] Postgate, JR .1981. Sulfate-reducing bacteria. Cambridge University Press, New York, USA, p. 201.
- [49] Pulane E. Molokwane, Kakonge C. Meli, Evans M. Nkhalambayausi-Chirwa. 2008. Chromium (VI) reduction in activated sludge bacteria exposed to high chromium loading: Brits culture. (42):4538-4548.
- [50] R. H. Smillie, K. Hunter and Margaret Loutit. 1981. Reduction of chromium by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environmental. (15):1351-54.
- [51] Rajeshwar K, Ibanez JG, Swain GM. 1994. Electrochemistry and the environment. *J Appl Electrochem.* 24:1077-91.
- [52] S. Kalyuzhnyi, M. Gladchenko, A. Epov, V. Appanna. 2003. Removal of chemical oxygen demand, nitrogen, and heavy metals using a sequence anaerobic aerobic treatment of landing leachates at 10-30 degrees C. *Appl. Biochem. Biotechnol.* (109):181-195.
- [53] S. Okabe and W. G. Characklis. 1991. Effects of temperature and phosphorous concentrations on microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnology and Bioengineering.* (39):1031-1042.

- [54] S. Okabe, P. H. Nielsen, and W. G. Characklis. 1992. Factors Affecting Microbial Sulfate Reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in Continuous Culture: Limiting Nutrients and Sulfide Concentration. (40):725-734
- [55] Sáenz, Cesar .2001. Modelación dinámica fenomenológica de un biorreactor continuo de reducción de sulfatos, Tesis doctoral; en ciencias de la ingeniería, Universidad de Chile, Chile.
- [56] Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. 2001. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto activate carbon. Biores Tech. 80-87-09.
- [57] Siddiqui BA, Sharma PP, Sultan M. 1999. Adsorption studies on phosphate treated saw-dust: separation of Cr (VI) from Zn^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} and their removal and recovery from electroplating waste. Ind J Environ Prot. 19(11): 846-52.
- [58] Sridhar Vianajala, Brent M. Peyton, William A. Apel, James N. Petersen. 2002. Chromate/nitrate interactions in *Shewanella oneidensis* MR-1: Evidence for multiple hexavalent chromium [Cr (VI)] reduction mechanisms dependent on physiological growth conditions. Biotechnology and Bioengineering. (8)7:770-778.
- [59] Thomas McAvoy .2003. Controllability of Process whit Large singular Values. Ind. Eng. Chem. Res.(42):6155-6165
- [60] Thoru Suzuki, Naoyuki Miyata, Hidroyuki Horitsu, Keiichi Kawai, Kazuhiro Takamizawa, Yutaka Tai and Masharu Okazaki. 1992. NAD(P)H-Dependet chromium (VI) reductase of *Pseudomonas ambigua* G-1: a Cr (VI) intermediate is formed during the reduction of Cr(VI) to Cr (III). Journal of Bacteriology; 5340-45.
- [61] Van Houten, R.T., L.W. Hulshoff, G. Lettinga. 1994. Biological sulfide reduction using gaslift reactors fed with hydrogen and dioxide as energy and carbon source. Biotechnol. Bioenig. (44):586-594.
- [62] Van Houten, R.T., Y. Shaang, G. Lettinga. 1997. Thermophilic sulfate and sulfite reduction in lab-scale gas-lift reactors using H₂ and CO₂ as energy and carbon source. Biotechnol. Bioenig. (55):807-814
- [63] W. L. Smith and G. M. Gadd. 2000. Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. Journal of Applied Microbiology; (88): 983-991.
- [64] Yeqing Lan, Baolin Deng, Chulsung Kim, Edward C. Thorton, and Huifang Xu. 2005. Catalysis of elemental sulfur nanoparticles on chromium (VI) reduction by sulfide under anaerobic conditions. Environ. Sci. Technol. (39): 2087-2094.
- [65] Ying Zhao and Sigurd Skogestad. 1997 . Comparison of various control configurations for continuous bioreactors. Ind. Eng. Chem. (36):697-705.

-
- [66] Yinjie Tang, Francesco Pingitore, Aindrila Mukhopadhyay, Richard Phan, Terry C. Hazen, and Jay D. Keasling. 2007. Pathway confirmation and flux analysis of central metabolic pathways in *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough using gas chromatography –mass spectrometry and Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of Bacteriology*. 940-949.
- [67] Yujiang Li, Baoyu Goa, Tao Wu, Dejun Sun, Xia Li, Biao Wang, Fengjuan Lu. 2009. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption on aluminum mixed hydroxide. *Water Research* (43):3067-3075.
- [68] Z. X. Quan, H. J. La, Y. G. Cho, M. N. Hwang, L. S. Kin, S. T. Lee. 2003. Treatment of metal-contaminated water and vertical distribution of metal precipitates in an upflow anaerobic bioreactor. *Environ. Technol.* (24)3:369-376.

Apéndice A

Programa para estimar los parámetros

El siguiente código fue diseñado para estimar los parámetros del proceso sulfato reductor (PSR) utilizando diferentes modelos cinéticos no estructurados.

```
%  
%LABORATORIO DE ANÁLISIS DINÁMICO Y CONTROL DE SISTEMAS  
BIOLÓGICOS  
function parametros  
disp ' '  
disp 'Laboratorio de Análisis de Sistemas y Control de Bioprocesos'  
disp ' Ajuste de parámetros del sistema (1), modelo cinético: Monod'  
%  
global mumax ks Y1 Y2 Y3 Y4 y0 tiempo X S1 P1 S2 P2 resid  
%  
data =[entrada de datos experimentales];  
%  
[n m]=size(data);  
%  
tiempo = data(:,1);  
X = data(:,2);  
S1 = data(:,3);  
P1 = data(:,4);  
S2 = data(:,5);  
P2 = data(:,6);  
%  
y0=[condiciones iniciales];  
%Estimación inicial de los valores  
mumax=?;  
ks=?;  
Y1=?;  
Y2=?;
```

```

Y3=?;
Y4=?;
estima = [mumax
ks
K1
K2
K3
K4];
options = [];
opt = fminsearch(@f2, [estima]);
k = opt(1)
u = opt(2)
lamb = opt(3)
pe = opt(4)
k1 = opt(5)
k2 = opt(6)
residuals = [tiempo resid];
% Solucion del modelo una vez optimizados los parametros
t0 = 0; tf=240;
[t, Y]=ode45(@f1, [t0, tf], y0);
%
[n m]=size(Y(:,1));
%
plot(t,Y(:,1),t,Y(:,2),t,Y(:,3),t,Y(:,4),t,Y(:,5),tiempo,X,'bo',
tiempo,S1,'gx',tiempo,P1,'ro',tiempo,S2,'ro',tiempo,P2,'ro')
%
dummy = input('<enter> desviaciones. ');
figure, plot(tiempo,resid,'d')
% Esta funcion presenta las ecuaciones diferenciales
function dydt = f1(t,y)
global mumax ks Y1 Y2 Y3 Y4
dydt(1)=((k*(y(2)/(u+y(2))))*y(1))-y(1)*0.0058;
dydt(2)=-lamb*((k*(y(2)/(u+y(2))))*y(1));
dydt(3)=pe*((k*(y(2)/(u+y(2))))*y(1));
dydt(4)=-k1*((k*(y(2)/(u+y(2))))*y(1));
dydt(i)=k2*((k*(y(2)/(u+y(2))))*y(1));
dydt=dydt';
%
function sqerror = f2(x)
global mumax ks Y1 Y2 Y3 Y4 y0 tiempo X S1 P1 S2 P2 resid
mumax = x(1);
ks = x(2);
Y1 = x(3);
Y2= x(4);
Y3 = x(5);

```

```
Y4 = x(6);  
[t Y] = ode45(@f1, tiempo, y0);  
diff1 = X-Y(:,1);  
diff2 = S1-Y(:,2);  
diff3 = P1-Y(:,3);  
diff4 = S2-Y(:,4);  
diff5 = P2-Y(:,5);  
sqerror = diff1'*diff1 + diff2'*diff2 + diff3'*diff3 + diff4'*diff4 + diff5'*diff5;  
resid = [diff1 diff2 diff3 diff4 diff5];
```

Apéndice B

Artículos publicados

1. **Título:** A class of nonlinear adaptive controller for a continuous anaerobic bioreactor
Autores: Vicente. Peña-Caballero, Pablo A. Lopez-Perez. M. I. Neria-Gonzalez, R. Aguilar-López
Revista: *Journal of Scientific and Industrial Research*: Vol. 71, July 2012, pp. 480-486
2. **Título:** Control of a Class of Sulfate Reducing Chemostat Via Feedback Polynomial Injection
Autores: V. Peña-Caballero, R. Aguilar-López, M. I. Neria-Gonzalez.
Revista: *Journal of Applied Research and Tecnology*: Vol. 8 N° 2. August 2010.
3. **Título:** Regulation of an activate sludge wastewater plant via robust active control desing
Autores: R. Aguilar-López, Pablo A. López Pérez, V. Peña-Caballero, Rafel Maya Yescas.
Revista: *International Journal of Environmental Research*. En prensa.
4. **Título:** Software sensors desing for a model of a simultaneous saccharification and fermentation of strach to ethanol
Autores: Pablo A. López Pérez, Rafel Maya Yescas, V. Peña-Caballero, Rigel Gómez Acata, R. Aguilar-López.
Revista: *Fuel-ELSEVIER*. En prensa.

Apéndice C

Difusión de resultados de investigación y otras contribuciones en foros nacionales e internacionales

1. Modelos cinéticos no estructurados y su capacidad en la predicción en procesos sulfato reductor: identificación paramétrica. **2012**. *XVIII Congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica VII Congreso Internacional de Ingeniería Bioquímica X Jornadas Científicas de Biomedicina y Biotecnología Molecular*. Presentación oral por **Vicente Peña-Caballero**.
2. Reducción de Cromo Hexavalente Acoplado a la Producción de Sulfuro de Hidrógeno por *Desulfovibrio alaskensis* 6SR. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**. **Vicente Peña-Caballero**.
3. Sistema híbrido de reactores aplicado a la reducción de cromo hexavalente, **2011**, *XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ*. poster **Vicente Peña-Caballero**.
4. Dynamic analysis and control of continuous microalgae model for biodiesel production. **2012**. *International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE)*. Presentación oral por **Vicente Peña-Caballero**.
5. Photocatalytic production of hydrogen from sulfate and cadmium in industrial waste water: a kinetic study via sulfate reducing process. **2012**. *International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE)*. Presentación oral por **Vicente Peña-Caballero**.
6. Local stability, observability and controllability analysis of the model of simultaneous saccharification and fermentation of starch to ethanol. **2012** *International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE)*. Poster presentado por **Vicente Peña-Caballero**.

7. Computational of tools for kinetic modeling and simulation (extracellular and intracellular systems) , **2011**, *XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ*. (Contribución)
8. Bioproceso de alta eficiencia para la remoción de cadmio vía *Desulfovibrio alaskensis* 6SR en un biorreactor anaerobio por lotes, **2011**, *XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ*. Contribución.
9. Análisis de un Biorreactor por Lote con un Cultivo Puro de *Desulfovibrio alaskensis* 6SR Usando el Modelo de Haldane-Levenspiel. *XIV Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**. (Contribución).
10. Modelamiento del Rendimiento Biomasa Sustrato y su Efecto en el Comportamiento Dinámico de un Quimiostato. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**. (contribución).
11. Influencia de Rendimientos Constantes y Variables en la Determinación de los Parámetros Cinéticos de *Desulfovibrio alaskensis* 6SR usando el Modelo de Haldane Levenspiel. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**. (contribución).
12. Diseño de un Modelo Matemático para un Proceso de Alta Eficiencia en la Bio-Remoción de Cadmio vía un Sistema Sulfato reductor. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**.(Contribución).
13. Análisis Comparativo de los Sistemas Actuales en la Remoción de Cadmio y un Caso de Aplicación de un Sistema Sulfato Reductor. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**. (Contribución).
14. Efecto del escalamiento de un quimiostato en su comportamiento dinámico. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, **2011**. (Contribución).