

Implementación y validación del modelo ADM1 para la digestión anaerobia de lodos residuales con perturbación de carga orgánica

Tarisha Atzin Contreras Aguilar¹, Juan Enrique Ruiz Espinoza¹, Diana Cabañas Vargas¹, Julio César Sacramento Rivero¹, Angel G. Zitlalpopoca Soriano^{1,*}
¹Universidad Autónoma de Yucatán

Fecha de recepción: 1 de marzo de 2023 — Fecha de aceptación: 8 de octubre de 2023

Resumen

Entre los procedimientos de estabilización de biomasa, la digestión anaeróbica es aplicada comúnmente, con ventajas que incluyen menores costos y la conversión de materia orgánica a metano, el cual es usado para generación de energía. En este estudio, se llevó a cabo la implementación en MATLAB del modelo ADM-1 (Anaerobic Digestion Model No.1) el cual es un modelo con 35 variables de estado, 4 ecuaciones algebraicas, 19 procesos bioquímicos, 6 procesos ácido-base y 3 procesos de transferencia gas-líquido, para ello se llevaron a cabo ensayos para el análisis del potencial de biometano (BMP) como prueba para la calibración del ADM-1, los ensayos se llevaron a cabo en biorreactores de 500 mL con una relación S_0/X_0 0.5 g SV/g SV, se utilizó nitrógeno gas para favorecer la atmósfera anaerobia, la prueba duró 30 días y se monitoreó diariamente la producción de biogás, los ensayos se realizaron por triplicado y un blanco que consistió en sólo inóculo. Como sustrato se utilizaron lodos activados municipales y como inóculo el exceso de biomasa de un reactor metanogénico que degrada los mismos. Un reactor anaerobio Applikon de 5L fue utilizado a 35°C, 150 rpm, los parámetros de monitoreo fueron: DQOt, DQOs, ST, SV, AGVs, pH y alcalinidad. El modelo matemático y la calibración se implementaron usando m-files de la plataforma MATLAB r2019a. La producción máxima de metano en la BMP fue de 216.15 ml/ g SV. Se obtuvo un índice de biodegradabilidad de 0.43 y fueron calibrados cinco parámetros cinéticos.

Palabras Clave: lodos activados, biogás, potencial bioquímico de metano, ADM1

Implementation and validation of the ADM1 model for the anaerobic digestion of sewage sludge with organic load disturbance

Abstract

Among the biomass stabilization procedures, anaerobic digestion is commonly applied, with advantages that include lower costs and the conversion of organic matter to methane, which is used for energy generation. In this study, the implementation in MATLAB of the ADM-1 model (Anaerobic Digestion Model No.1) was carried out, which is a model with 35 state variables, 4 algebraic equations, 19 biochemical processes, 6 acid-base processes and 3 gas-liquid transfer processes, for which tests were carried out for the analysis of the biomethane potential (BMP) as a test for the calibration of the ADM-1, the tests were carried out in 500 mL bioreactors with a S_0/X_0 ratio of 0.5 g SV/g SV, nitrogen gas was used to favor the anaerobic atmosphere, the test lasted 30 days and the production was monitored daily. On biogas, the assays were performed in triplicate and a blank consisting of only inoculum. Municipal activated sludge was used as substrate and excess biomass from a methanogenic reactor that degrades it was used as inoculum. A 5L Applikon anaerobic reactor was used at 35°C, 150 rpm, the monitoring parameters were: CODt, CODs, TS, SV, AGVs, pH and alkalinity. The mathematical model and the calibration were implemented

*angel.zitlalpopoca@correo.uady.mx

using m-files from the MATLAB r2019a platform. The maximum methane production in the BMP was 216.15 ml/g SV. A biodegradability index of 0.43 was obtained and five kinetic parameters were calibrated.

Keywords: Keywords (sewage sludge, biogas, Biochemical Methane Potential(BMP), ADM1)

1. Introducción

El acelerado crecimiento urbano de las últimas décadas en países en desarrollo ha generado un volumen cada día más grande de aguas residuales. En México existen 2,287 plantas de tratamiento de aguas municipales en operación de las cuales 88 pertenecen a al estado de Yucatán. Entre el principal proceso de tratamiento de aguas residuales municipales se encuentran los lodos activados, ocupando 57 % del total CONAGUA (2014) [1].

En México los lodos activados generados en las plantas de tratamiento de aguas residuales son sometidos a procesos de digestión aerobia con el fin de mantener la concentración de biomasa apropiada en el sistema y tener lodos estabilizados para su aprovechamiento y disposición ya sea como acondicionadores de suelos en áreas verdes o en rellenos sanitarios. Sin embargo, la digestión aerobia presenta la desventaja de un elevado costo de operación, ya que requiere suministro de aire, el cual consume demasiada energía. En contraste, la digestión anaerobia de residuos orgánicos (en este caso lodos activados) presenta las ventajas de un bajo costo de operación, reduce la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera y provee una fuente de energía renovable. La digestión anaerobia es una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno molecular que da lugar a una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono), conocida como “biogás”, y a una suspensión acuosa o “lodo” que contiene los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica. La materia prima preferentemente utilizada para ser sometida a este tratamiento es cualquier masa residual que posea un alto contenido de humedad como pueden ser, residuos ganaderos, lodos de plantas depuradoras de aguas residuales urbanas y aguas residuales domésticas e industriales, entre otros Acosta y Abreu (2005) [2].

La digestión anaerobia desempeña un papel crucial en el tratamiento de lodos, ya que es capaz de transformar la materia orgánica en biogás conformado por 50 %-70 % de metano. Esto convierte a la digestión anaerobia en una potencial fuente de energía renovable, por lo que el mercado mundial de biogás ha crecido continuamente, siendo Europa el principal productor de este tipo de energía con más de 12,000 plantas productoras Scarlat *et al.* (2018) [3]. La digestión anaerobia comprende procesos biológicos y fisicoquímicos complejos por lo que hoy en día se han desarrollado modelos matemáticos y programas computacionales para su mayor comprensión.

La digestión anaerobia es un bioproceso no lineal, que implica numerosas reacciones biológicas y químicas

complejas que ocurren simultáneamente, de ahí la importancia de la implementación de un modelo específico del proceso de digestión anaerobia ya que los modelos matemáticos pueden simular las condiciones reales de operación de las instalaciones a escala de laboratorio o escala de planta piloto con una reducción notable del tiempo y la energía requerida Galí *et al.* (2009) [4].

1.1. Digestión Anaerobia

El grupo de trabajo, modelación matemática de procesos de digestión anaerobia, del International Water Association (IWA), propuso el modelo matemático, Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), un modelo estructurado que abarca múltiples escalones de la digestión anaerobia, incluye pasos bioquímicos y procesos fisicoquímicos. Desde su desarrollo el modelo ADM1 se ha aplicado para simular la digestión anaerobia de una amplia gama de residuos, incluidas las aguas residuales, de esta manera mediante la aplicación del modelo ADM1 es posible realizar la simulación del desempeño del proceso de digestión anaerobia de residuos orgánicos biodegradables, a través de la generación de curvas que describen la evolución temporal de la concentración de los metabolitos presentes en el sustrato durante el desarrollo del proceso, así como establecer la producción acumulada de biogás generado.

1.2. Modelado matemático para la digestión anaerobia

El modelado de la digestión anaerobia es extensamente usado para los procesos de optimización, como punto de partida para la investigación de procesos biológicos a escala laboratorio o piloto. El modelo más usado es el “Anaerobic Digestion Model No. 1” (ADM1) Batstone *et al.* (2002) [5]. Cabe mencionar que antes de comenzar a usar el modelo, se necesitan establecer dos factores clave: La fracción-caracterización del efluente y la calibración de los parámetros más sensibles del modelo Mata *et al.* (2011) [6], por lo tanto la caracterización del sustrato de acuerdo a la hipótesis del ADM1 es crucial.

El modelo ADM1 integra una gran cantidad de parámetros, constantes y coeficientes en las ecuaciones que describen los procesos bioquímicos y fisicoquímicos. El modelo incluye tres etapas bioquímicas: acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, así como también un paso de desintegración celular y un paso de hidrólisis extracelular. La composición del sustrato es clave para la implementación del modelo en los procesos bioquímicos.

El modelo anaeróbico como fue implementado incluyendo los procesos bioquímicos (1) acidogénesis de azúcares; (2) acidogénesis de aminoácidos; (3) acetogénesis de AGCL; (4) acetogénesis a partir de propionato; (5) acetogénesis a partir de butirato y valerato; (6) metanogénesis acetoclástica; (7) metanogénesis hidrogenotrófica y (8) oxidación del acetato.

El modelo ADM1 ha sido evaluado en diferentes plataformas computacionales entre las que se encuentran WEST y Aquasim, sin embargo para la simulación de condiciones dinámicas durante el proceso de digestión anaerobia, se conoce que Matlab es la plataforma más flexible para la simulación de las condiciones del modelo Blumensaat y Keller (2005) ([7] y Zaher et al. (2007) [8]).

Para la implementación del modelo en Matlab se necesitan establecer las condiciones químicas y biológicas que representan las especies solubles e insolubles, coeficientes de consumo, parámetros físicoquímicos, constantes cinéticas, y otros, los cuales se encuentran en las ecuaciones que conforman al modelo.

La estimación de parámetros y la calibración del modelo es un proceso fundamental en la implementación antes de la etapa de validación. El potencial bioquímico de metano o BMP por sus siglas en inglés, ha sido extensamente usado para evaluar la biodegradabilidad anaerobia y la velocidad de producción de metano por la cantidad de sustrato. La prueba BMP brinda la posibilidad de estimar el parámetro de velocidad de biodegradabilidad y el coeficiente de velocidad hidrolítica de primer orden que son de suma importancia para inicializar el modelo ADM1 Jensen et al. (2011) [9].

En estudios anteriores realizados por Mottet et al. [10] se presentó la relación entre las características iniciales de las muestras de lodos activados y su biodegradabilidad anaerobia termofílica, según lo determinado por las pruebas de potencial bioquímico de metano (BMP), con el fin de desarrollar indicadores de predicción relevantes. La biodegradabilidad se expresó en función de las características de los residuos de lodos activados por la técnica de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS por sus siglas en inglés). El modelo más apropiado se basó en la caracterización bioquímica y dos parámetros macroscópicos. Los indicadores de biodegradabilidad obtenidos permitieron predecir la producción de metano a partir de muestras de residuos de lodos activados.

El modelado matemático ha llegado a ser muy popular como una herramienta de soporte para el diseño, operación y control de los sistemas de lodos activados. Las técnicas de modelación matemática pueden usarse para predecir el comportamiento del proceso en diferentes escenarios y ayudar al manejo operacional para desarrollar estrategias y mejorar la estabilidad del sistema Silva et al. (2009) [11].

Se han realizado estudios utilizando sistemas de codigestión anaerobia a gran escala, Derbal et al. (2009) [12]

realizaron experimentos para obtener los parámetros de la simulación, la cual mostró un buen ajuste del ADM1 para el pH, porcentajes de volumen del metano y dióxido de carbono, demanda química de oxígeno, ácidos grasos volátiles, nitrógeno inorgánico y carbono inorgánico.

Existen modelaciones matemáticas basadas en el modelo ADM1 para reactores anaerobios de tanque agitado continuo, que trabajan con codigestión, como es el estudio realizado por Esposito et al. (2011) [13] quienes modificaron este modelo para predecir el efecto de la velocidad de carga orgánica (OLR) y la fracción orgánica de sólidos en aguas municipales (OFMSW). Para la evaluación de los parámetros utilizados en la simulación se realizaron cinéticas de biodegradabilidad al sustrato y se demostró que la OFMSW presenta una baja producción de metano debido a la gran cantidad de partículas complejas que contiene. Los resultados obtenidos demostraron que el modelo propuesto fue capaz de predecir el comportamiento del reactor de acuerdo al tamaño de partícula de la OFMSW y la OLR.

La versatilidad del modelo ADM1, ha permitido hacer ajustes en los sistemas sometidos a evaluación y así usar el modelo como herramienta para evaluar los efectos del tiempo de retención hidráulico y pretratamiento térmico en tres digestores o más a escala piloto, alimentados con una mezcla de lodo con y sin pretratamiento, aplicado a una fracción de lodos activados. Los procedimientos de calibración utilizando ensayos de lotes mostraron el aumento de hasta cinco veces el coeficiente del modelo de desintegración debido al tratamiento previo. Las validaciones realizadas presentan una buena precisión con los datos experimentales. El ADM1 demostró su factibilidad y utilidad en la predicción y evaluando el comportamiento de los digestores bajo estudio Souza et al. (2013) [14].

Phothilangka et al. (2008) [15] reportaron resultados positivos evaluando diferentes tipos de lodos activados, los cuales fueron pre-hidrolizados en un proceso de hidrólisis a presión a gran escala (TDH). Se utilizó el modelo ADM1 para un análisis sistémico de los datos experimentales que se monitorearon. La combinación del proceso TDH con la digestión anaerobia fue descrita adecuadamente por el modelo ADM1 el cual se modificó incluyendo una fracción de biomasa inactivada y los productos de su descomposición, el resultado fue una degradación más rápida debido a la calibración de la velocidad y factores de desintegración del lodo tratado con TDH.

Se han realizado ligeras modificaciones al modelo ADM1 para la simulación de la digestión anaerobia de lodos activados con pretratamiento térmico, tal es el caso de la investigación realizada por Ramirez et al. (2009) [16] donde usaron un conjunto de datos experimentales de la degradación anaerobia de lodo activado crudo de un batch. Estos datos fueron usados para calibrar el

modelo propuesto y tres conjuntos similares de lodo pretratado térmicamente a tres diferentes temperaturas se usaron para validar los valores de los parámetros, lo anterior con el fin de tomar en cuenta la complejidad del sustrato y su lenta degradabilidad.

El modelo ADM1 ha simulado exitosamente tendencias experimental en diferentes tipos de lodos de agua residual, tal es el caso de los lodos sonificados que reporta Aldin et al. (2010) [17] donde los resultados mostraron que la producción de gas, los ácidos grasos volátiles, la relación entre la demanda química de oxígeno soluble y la demanda química de oxígeno total y la proteína soluble aumentaron, mientras que la proteína particulada y el tamaño de partícula del lodo disminuyeron con el tiempo de sonicación.

Debido al buen ajuste que muestra el ADM1 en experimentos a escala laboratorio, este modelo se ha implementado en sistemas a gran escala. Ozkan et al. (2010) [18] utilizaron dicho modelo para simular el comportamiento de un digestor anaerobio a gran escala de lodos de la Central de Tratamiento de Aguas Residuales de Ankara. Se utilizó un conjunto de datos dinámicos de un año del digestor para la calibración y validación del modelo en el estudio. Se obtuvo una buena correlación entre los datos medidos y simulados para el rendimiento de biogás, ácidos grasos volátiles totales y pH.

Actualmente existen plataformas como WEST, AQUASIM y GPSX que presentan una implementación del ADM1 de manera comercial, sin embargo, el costo de las licencias limita su utilización, así mismo, se sabe que no responden adecuadamente cuando se tienen perturbaciones de carga orgánica como es el caso del presente estudio. Sin embargo, una opción viable es llevar a cabo una implementación del modelo ADM1, inicialmente se utilizó lenguaje C y actualmente es posible utilizar Matlab, debido a que es un programa computacional más versátil con una interfaz gráfica y poderosa donde es posible poder estudiar las perturbaciones en el sistema. Comúnmente cada grupo de investigación realiza su implementación de acuerdo con las condiciones de experimentación que se plantean y a la dificultad de poder cuantificar todos los parámetros que involucra el modelo. Aunque ya se han realizado trabajos con el modelo ADM1 implementado en Matlab, el código no es libre y las condiciones que se proponen en este proyecto no se han realizado, por lo tanto, en el presente trabajo se plantea el estudio de la digestión anaerobia de lodos residuales con perturbación de carga orgánica y la modelación utilizando el ADM1 implementado en Matlab. Se plantean tres incrementos de cargas de alimentación, con un tiempo de 30 días cada uno y un monitoreo de los parámetros de caracterización química entre los más importantes, demanda química de oxígeno total (DQOt) y ácidos grasos volátiles (AGV's). Se espera que con la predicción del modelo se implementen políticas óptimas

para el mejor desempeño de dicho proceso.

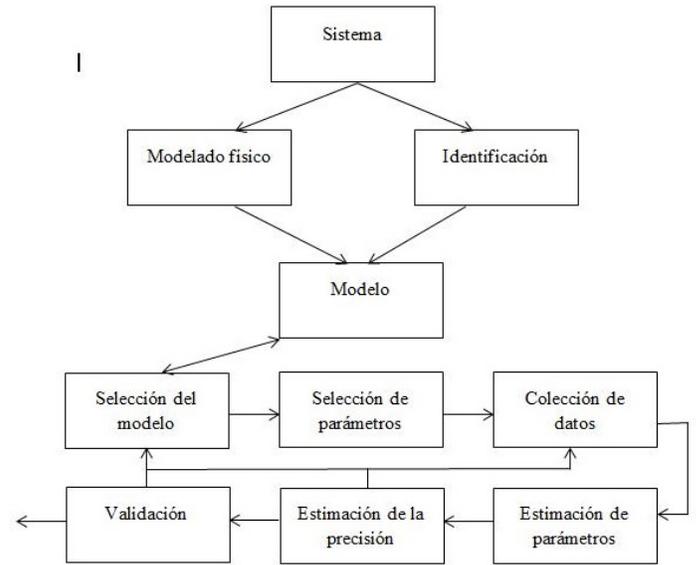


Figura 1: Esquema del procedimiento del modelado dinámico.

2. Metodología

2.1. Implementación del modelo ADM1 utilizando MATLAB

La implementación del modelo en un reactor de tanque agitado con flujo continuo (CSTR) depende de reacciones ácido-base implementadas como un conjunto de ecuaciones algebraicas implícitas o velocidades cinéticas adicionales y ecuaciones diferenciales. Para la solución en un CSTR se necesita de ecuaciones diferenciales algebraicas. Las ecuaciones fueron implementadas en un archivo para poder ejecutarlo en Matlab. Se modificaron cuatro parámetros del modelo de cinéticas asociadas al consumo de: acético, butírico, propiónico y valérico.

Los parámetros que no fueron modificados, tomaron los valores sugeridos en las tablas que aparecen en el reporte técnico No. 13 ADM1 de Batstone et al. (2002) [5] referidos a lodos activados primarios con temperatura de 35°C.

2.2. Potencial bioquímico de metano(BMP)

Las pruebas BMP se realizaron en frascos con un volumen de 500mL, con 400 ml de lodo activado e inóculo, en proporción 0.5 g SV sustrato/g SV inóculo. Los ensayos se realizaron por triplicado y un control que consistió en solo inóculo. Al comienzo del experimento se desplazó nitrógeno gas para favorecer la atmósfera anaerobia. La prueba duró 30 días, los ensayos estuvieron en un agi-

tador orbital, modelo SHKA4450 marca Thermo científico a una temperatura de 35°C y a agitación orbital de 150 rpm, la producción de biogás fue monitoreada diariamente por medio del método de desplazamiento volumétrico de agua. La composición del metano fue determinada por cromatografía de gases según Mottet et al. (2010) [10].

2.3. Determinación del conjunto de variables de estado iniciales

Para determinar una fracción consistente de Demanda Química de Oxígeno (DQO) del ADM1 para los sustratos se hicieron los siguientes supuestos. La DQO total de cada sustrato fue dividida en:

- Fracciones de ácidos grasos volátiles incluyendo concentraciones de acético, propiónico, butírico y valérico.
- Fracciones biodegradables por la cual la hidrólisis no está limitada por la inclusión de concentraciones de aminoácidos, monosacáridos y ácidos grasos de cadena larga.
- Fracciones biodegradables por la cual la hidrólisis está limitada incluyendo proteínas, carbohidratos y lípidos
- Fracciones no biodegradables o fracciones inertes.

Todas las otras fracciones de DQO de ADM1 se fijaron a cero de acuerdo con Girault et al. (2012) [19]. Primero, las fracciones de ácidos grasos volátiles son ligadas con el análisis de ácidos grasos volátiles. Segundo, la concentración de las fracciones biodegradables por lo cual la hidrólisis limita la velocidad y las velocidades de hidrólisis medias se optimizan con una herramienta para simular adecuadamente la curva de velocidad de producción de metano. Se determinó en esta parte de la curva, la degradación de las fracciones de DQO por lo cual la hidrólisis no limita la velocidad. Como una consecuencia, solamente la degradación de las fracciones biodegradables en la cual la hidrólisis limita la velocidad permite la producción de metano. Entonces, la fracción de DQO por lo cual la hidrólisis limita la velocidad se divide basado en las fracciones bioquímicas del DQO total del sustrato. Las velocidades de hidrólisis para cada fracción se consideran iguales para calibrar y asegurar la identificabilidad. Después de este paso, la concentración de DQO total cuando la hidrólisis no limita la velocidad se calibró con la misma herramienta automatizada y con las fracciones calculadas se obtiene la mejor simulación de la curva de velocidad de producción de metano. La fracción de DQO cuando la hidrólisis no limita la velocidad se divide, basada en las fracciones bioquímicas del DQO total en el sustrato.

Finalmente, la fracción de DQO inerte se determinó por el balance de DQO total y el contenido de nitrógeno de inertes y se ajustó para asegurar el balance de nitrógeno orgánico total, tal como se reporta en el procedimiento desarrollado por Girault et al. (2012) [19].

2.4. Digestor Anaerobio

Se utilizaron dos biorreactores anaerobios de vidrio con capacidad de 1L con un volumen de trabajo de 800mL, dejando 200mL como cámara de biogás, los biorreactores cuentan con un sistema de agitación homogénea la velocidad de agitación será de 150 r.p.m. Se cuenta con un sistema de recirculación operado manualmente, por donde se llevará a cabo la alimentación y descarga del biorreactor. Una incubadora con agitación y control integrado de temperatura, abasteció al biorreactor de una temperatura mesofílica a 35°C. El biogás generado fue captado mediante el método de desplazamiento volumétrico de agua en probeta invertida. Los parámetros de monitoreo del proceso fueron DQO total y soluble, Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), AGVs, producción de biogás y composición de biogás por cromatografía de gases.

2.4.1. Inóculo

Se utilizó el exceso de biomasa de un reactor anaerobio que degrada lodos activados de una planta de tratamiento de aguas municipales, el cual ha sido operado continuamente por 2 años. Para el arranque se utilizó una relación $S_o/X_o=1$ (Sustrato/Biomasa).

2.4.2. Sustrato

Se utilizaron lodos activados residuales producto del crecimiento de biomasa de un reactor biológico aerobio que trata aguas residuales municipales en la planta de tratamiento de aguas residuales PTAR Pensiones II de la Ciudad de Mérida. Los muestreos fueron quincenales y el acondicionamiento del lodo fue un desaguado para alcanzar una concentración de sólidos totales de 3% ver (Tabla 1). El desaguado se realizó mediante sedimentación y filtración en manta.

2.4.3. Arranque del digestor anaerobio

Para el arranque del biorreactor primero se realizaron pruebas de hermeticidad en el biorreactor para evitar que el biogás generado salga al medio ambiente y no pueda ser cuantificado. Un periodo de arranque de 30 días se aplicó con la finalidad de promover la estabilización de inóculo metanogénico y el desplazamiento de aire en la cámara de biogás inicialmente. Posterior al periodo de arranque el biorreactor anaerobio fue operado en modo semicontinuo a una carga orgánica de 1 kg SV/ m^3

d. La operación semicontinua se llevó a cabo mediante la alimentación y purga del biorreactor cada 24 h. El monitoreo de biorreactor fue mediante la cuantificación de ST, SV, AGVs, DQOt y soluble, con la finalidad de realizar balances de materia del biorreactor y el cálculo de rendimientos de biogás y metano del proceso.

2.4.4. Parámetros fisicoquímicos monitoreados del biorreactor

2.4.5. Ácidos grasos volátiles (AGV)

Se determinaron las concentraciones de los ácidos grasos volátiles, acético, propiónico, butírico y valérico producidos en la hidrólisis y fermentación. Para esto, se siguió la metodología descrita por Yang *et al.* [21] que implica la filtración de las muestras a través membranas de $0.45\mu\text{m}$, ajuste de pH de las muestras filtradas a 4 con ácido fosfórico al 3% y su posterior inyección al cromatógrafo de gases con una columna Nukol, $30\text{m} \times 0.25\mu\text{m}$ FID (24107), 210C del inyector y detector, Helio como gas acarreador $50\text{ml}/\text{min}$, splitless e inyección de $0.2\mu\text{L}$. Se realizó una curva de calibración a partir de una mezcla 100nM de acético, propiónico, butírico y valérico. Cada estándar fue inyectado por triplicado en el cromatógrafo, las áreas de acético, propiónico y butírico fueron correlacionadas con las concentraciones y se realizó una regresión lineal para obtener las concentraciones de las muestras a analizar. Finalmente, se graficaron el promedio de las áreas correspondientes a los ácidos referidos en función de la concentración, para obtener la ecuación de la recta.

2.5. Calibración del modelo

El mayor reto en la aplicación del ADM1 fue la estimación de un gran número de parámetros cinéticos definidos en el modelo. Con el propósito de disminuir el número de parámetros estimados, los valores recomendados por Batstone *et al.* (2002) [5] y Rosen *et al.* (2006) [22] fueron usados para arrancar la simulación seguido por un análisis de sensibilidad propuesta por [23]. Estimar los parámetros de un modelo implicó optimizar una función objetivo dependiente sobre la norma de orden P, en las mediciones de las salidas de proceso, (se usó la de orden cuadrática) que está dada por:

La norma específica usada dependió de la distribución estadística de los errores de medición. Si los errores son distribuidos normalmente, se tiene una media de cero y una matriz de covarianza conocida, entonces se pudo usar la función de mínimos cuadrados ponderados, el cual constituye un estimador de probabilidad máxima. La minimización de la función objetivo se abordó como un problema de programación no lineal sujeto a las restricciones impuestos por las ecuaciones del modelo, típicamente no lineal. Dada la naturaleza específica del

problema, la función objetivo es multimodal, lo cual hace difícil identificar el mínimo global. Como una regla, el problema de optimización no tiene solución trivial. Las herramientas de optimización que pueden usarse se encuentran las determinísticas y globales.

Dentro de los determinísticos puede haber de tipo directo como el método simplex e indirecto están los métodos de Cuasi-Newton, gradiente conjugado, algoritmo Levenberg-Marquardt, métodos de programación cuadrática secuencial el método del gradiente reducido generalizado.

2.6. Validación del modelo

Los datos de la caracterización del sustrato y los parámetros cinéticos que se obtuvieron del biorreactor fueron evaluados con el comportamiento del modelo bajo la implementación mencionada. De acuerdo a los resultados de la comparación, se pudo observar la precisión y la convergencia Figura 1Lauwers *et al.* (2013) [24] relativa de los valores obtenidos mediante la implementación; esto permitió asegurar la conveniencia de utilizar el modelo ADM1 basado en los procesos de la etapa experimental. También para la validación de AGV's se utilizaron el error cuadrático medio (RMSE), el coeficiente de desigualdad de Theil (TIC) y el error relativo (REL); dadas por las siguientes ecuaciones.

$$RMSE = \frac{\sqrt{\sum_i (y_i - y_{m,i})^2}}{N} \quad (1)$$

$$TIC = \frac{\sqrt{\sum_i (y_i - y_{m,i})^2}}{\sqrt{\sum_i y_i^2} + \sqrt{\sum_i y_{m,i}^2}} \quad (2)$$

$$REL = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y_{m,i})^2 / y_i^2}{N}} \quad (3)$$

Un valor bajo en RMSE y REL indican una mejor concordancia entre los datos medidos y los calculados, los valores de TIC se encuentran entre cero y la unidad, por lo que un valor más cercano a cero nos indica una mayor validez del modelo.

2.7. Operación semi-continua e incremento de la carga orgánica en la digestión anaerobia de lodo

Las condiciones de operación en flujo semi-continuo fueron definidas para el proceso de digestión anaerobia para lodo crudo, dichas condiciones de operación son mostradas en la Tabla 2. Para el lodo el reactor fue operado a una carga orgánica inicial de $1\text{ kg ST}/\text{m}^3\text{ d}$, la carga orgánica se incrementó en periodos de 15 días, alimentando y retirando el mismo volumen una vez al día, utilizando una bomba peristáltica. El sustrato y el efluente del reactor fueron almacenados a 4°C para su posterior análisis lo más pronto posible. Los parámetros

Tabla 1: Parámetros de caracterización del inóculo y sustrato APHA (2005) [20]*

Físicos	Unidad	Método
Temperatura	C	termopar
Sólidos totales	%m/m	2540-BSM*
Sólidos totales volátiles	%m/m	2540-ESM*
Químicos	Unidad	Método
DQO	mgO ₂ /L	colorimetrico 5220-DM*
AGV	mgAGV/L	CG Yang et al.(2006) [21]

monitoreados fueron pH, alcalinidad, AGV's, la eficiencia del proceso se determinó en base a la remoción de sólidos totales y a la producción de biogás.

El arranque y estabilización del digester duró un mes. Durante las diferentes cargas, fueron monitoreadas las concentraciones de ácidos grasos volátiles usando cromatografía de gases, el volumen y composición del biogás.

2.7.1. Simulación

Se usó la integración numérica del algoritmo multi-paso de MATLAB para la simulación del ADM1 previa calibración con los datos experimentales para predecir los comportamientos durante las perturbaciones de carga orgánica.

3. Resultados

Para la inicialización del modelo se necesitó determinar la constante de hidrólisis (K_{hyd}). Para esto se realizó la prueba BMP y se obtuvo el siguiente resultado: La producción máxima de metano en la BMP fue de 216.15 ml/ g SV. Se obtuvo un índice de biodegradabilidad de 0.43 y a continuación fueron calibrados 4 parámetros cinéticos (Tabla 3).

Se eligieron 4 condiciones iniciales para la calibración y validación del modelo ADM1: km_{ac} , km_{h2} , km_{su} y km_{aa} . Puesto que, de acuerdo con el análisis de sensibilidad realizados por Mendes et al. (2015) [23], estos parámetros resultan ser los más significativos para el modelo, entre todos los restantes. Los estimados iniciales de los parámetros a calibrar se tomaron de Batstone et al. (2002) [5].

Se calcularon las concentraciones a partir de los valores de los parámetros mencionados, de acuerdo al archivo, para la etapa de calibración. Para la conversión de unidades de AGVs de mg/L a KgDQO/m³, se utilizó el procedimiento descrito por Rivera (2010) [25]. Los resultados se muestran en gráficas, siendo la línea continua, la predicción del modelo y la línea punteada los resultados experimentales.

La Figura 2 muestra la evolución en función del tiempo de la concentración de los ácidos grasos volátiles. Se

observa una buena predicción en la concentración del propiónico, butírico y el acético.

La Figura 2d) y 2c) muestra una comparación de simulación y resultados experimentales para la digestión anaeróbica de acético y propiónico. Se puede observar que las concentraciones de acético y propiónico fueron bien predichas por el modelo ADM1. Además, los resultados de la simulación con parámetros optimizados mostraron un buen acuerdo con los datos experimentales.

Durante la primera etapa de este proyecto (0-30 días), se produce la acumulación de ácido acético porque tiene lugar la hidrólisis y la acidogénesis. Durante la segunda etapa (31-60 días) los metanógenos acetoclásticos se encuentran en la etapa de crecimiento exponencial y la tasa de consumo de ácido acético es más alta que su tasa de generación Dong et al.(2010) [26] por lo tanto, la hidrólisis y la acidogénesis se convierten en los pasos limitantes de la velocidad y los ácidos producidos se consumen para producir metano, ver Figura 4.

La acumulación del propiónico (Figura 3) puede correlacionarse con la transformación limitada del propiónico a otros AGV's, tal como lo señala Hanaki et al. (1994) [27]. También el Butírico 3b) y el valérico 3a) presentan concentraciones más altas, probablemente una consecuencia de la inestabilidad del proceso que ocurre durante la producción de ácidos, que determina la formación de compuestos isoméricos, tal como se demuestra en la investigación de Liotta (2013) [28].

La disminución en la concentración de los ácidos grasos volátiles al final del experimento está en concordancia con la disminución progresiva del metano y el biogás Figura 4. Esto nos indica que la degradación de la materia orgánica se desarrolló de forma exitosa hasta el proceso de la metanogénesis en los tres cambios de Carga volumétrica aplicada (CVA).

Se puede obtener una comprensión más profunda sobre el desarrollo del proceso al comparar la concentración diaria del metano y la concentración y especiación correspondiente a los AGVS.

En la medición de biogás, a pesar de que se tuvo un comportamiento similar entre predicción del modelo y datos experimentales Figura 4, se puede observar una

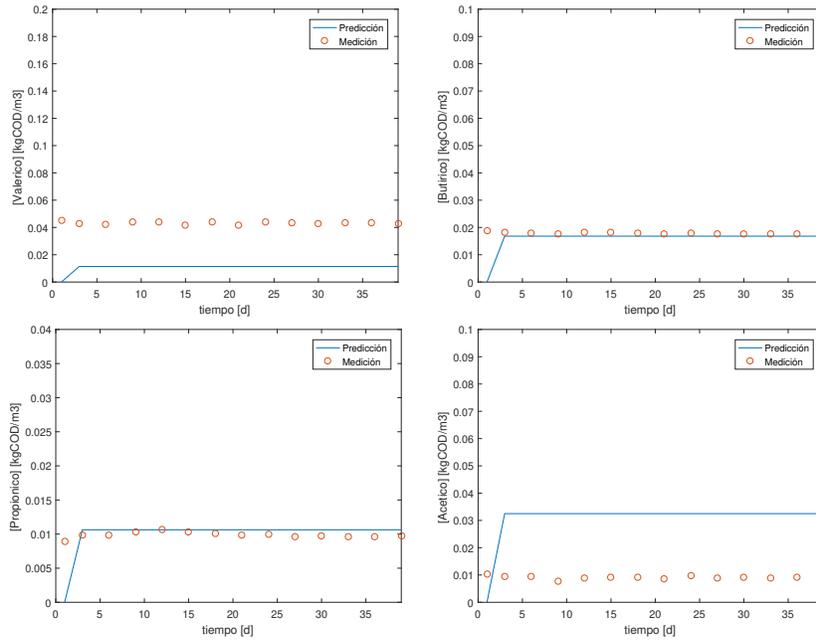


Figura 2: Acidos grasos: (a)valérico, (b)butírico, (c)propiónico, (d)acético

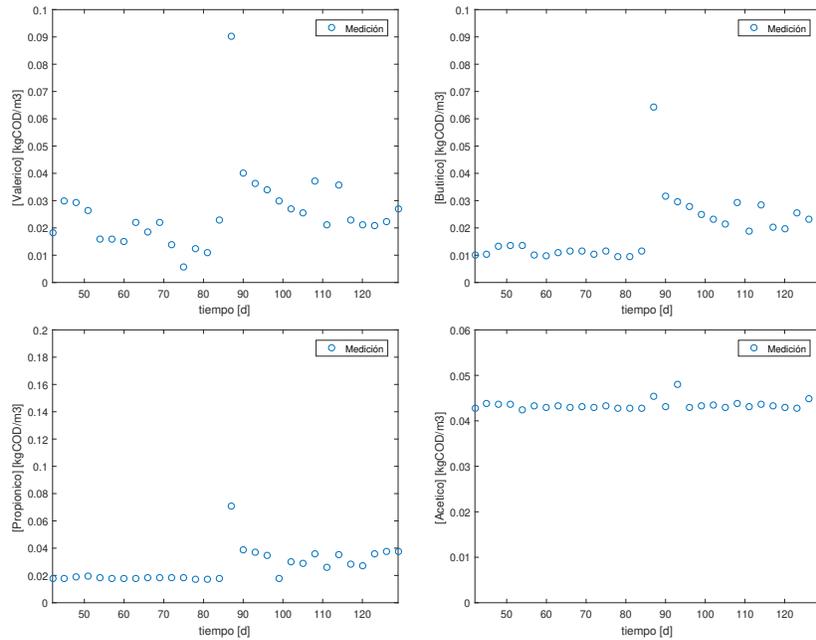


Figura 3: Acidos grasos: (a)valérico, (b)butírico, (c)propiónico, (d)acético operacion semi-continua

Tabla 2: Incremento de la CVA en la digestión anaerobia semi-continua

Carga volumétrica aplicada kg ST/ m^3 d	Intervalo de tiempo (días)
1	0 – 30
2	31 – 60
3	61 – 90

Tabla 3: Parámetros obtenidos para la calibración del modelo

Parámetro	kg DQO/ m^3	Valor inferior kgDQO/ m^3	Valor superior kgDQO/ m^3
km_{ac}	8.002	7.9997	8.007
km_{h2}	34.9999	34.9981	35.0018
km_{su}	29.9754	29.9708	29.98
km_{aa}	50.0001	49.9952	50.0051

leve diferencia, debido a que la acumulación de CO_2 , es más alta que los resultados obtenidos en el modelo, afectando igualmente la concentración del metano, tal como lo señala Liotta (2013) [28]. Uno de los pasos más importantes en el proceso de la modelación, es la evaluación del modelo: verificación y validación.

La comparación de los datos medidos y simulados puede ser realizada de forma cualitativa, cuantitativa o basada en métodos estadísticos Murray y Smith (1998) [29]. En este trabajo se utilizaron métodos cuantitativos basados en medidas de rendimiento lo que nos ayudó a determinar el ajuste del modelo.

El resultado de los índices medidos para los ácidos grasos y metano se reportan en la Tabla 4.

Los valores obtenidos de RMSE, TIC y REL son cercanos a cero, sobresaliendo la concentración de metano, que es la variable que más se acercó a la predicción del modelo Figura 4. Podemos comparar los resultados obtenidos en este trabajo con la investigación de Liotta et al. [28], quien basó su calibración en la cinética de los siguientes parámetros Kac, Kprp, Ksbk, posteriormente utilizó el método RMSE para validar el modelo, donde obtuvo valores cercanos a cero con una buena calibración

entre el modelo y los valores experimentales obtenidos.

4. Conclusiones

Se implementó el modelo ADM1 usando Matlab, se crearon los códigos correspondientes a la implementación, calibración y validación del mismo. Se inicializó este utilizando la prueba BPM, para la obtención de la constante de hidrólisis. Se arrancó, estabilizó y monitoreó el biorreactor para el análisis de degradación de lodos residuales. Con respecto a la validación del modelo en términos de DQOt y AGV, se concluye satisfactoriamente cada uno de los parámetros medidos y calculados de acuerdo a los medidas de rendimientos de RMSE, TIC y REL. Se obtuvieron rendimientos cercanos a cero lo que nos indica que el modelo se ajusta y valida para el alcance de esta investigación.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento a PRODEP con número de folio UADY-PTC-211.

Tabla 4: Valores de RMSE, TIC y REL

	metano	valérico	butírico	propiónico	acético
RMSE	$8.36e - 4$	0.0045	0.0027	0.0025	0.0053
TIC	0.2417	0.7236	0.5794	0.7512	0.6316
REL	0.6124	0.8763	0.7366	0.7366	1.6477

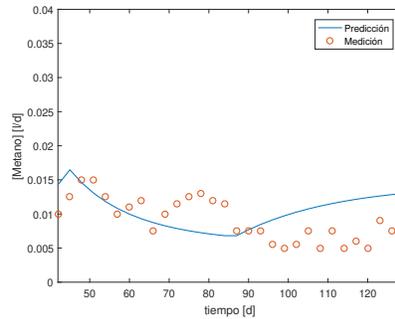


Figura 4: Metano.

Referencias

- [1] CONAGUA, Atlas del agua en México 2014 (2014).
- [2] Y. L. Acosta, M. C. O. Abreu, La digestión anaerobia. aspectos teóricos. parte i, ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar 39 (1) (2005) 35–48.
- [3] N. Scarlat, J.-F. Dallemand, F. Fahl, Biogas: Developments and perspectives in Europe, Renewable energy 129 (2018) 457–472.
- [4] A. Galí, T. Benabdallah, S. Astals, J. Mata-Alvarez, Modified version of adm1 model for agro-waste application, Bioresource Technology 100 (11) (2009) 2783–2790.
- [5] D. J. Batstone, J. Keller, I. Angelidaki, S. Kalyuzhnyi, S. Pavlostathis, A. Rozzi, W. Sanders, H. Siegrist, V. Vavilin, The iwa anaerobic digestion model no 1 (adm1), Water Science and Technology 45 (10) (2002) 65–73.
- [6] J. Mata-Alvarez, J. Dosta, S. Macé, S. Astals, Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling, Critical reviews in biotechnology 31 (2) (2011) 99–111.
- [7] F. Blumensaat, J. Keller, Modelling of two-stage anaerobic digestion using the iwa anaerobic digestion model no. 1 (adm1), Water Research 39 (1) (2005) 171–183.
- [8] U. Zaher, P. Grau, L. Benedetti, E. Ayesa, P. A. Vanrolleghem, Transformers for interfacing anaerobic digestion models to pre-and post-treatment processes in a plant-wide modelling context, Environmental Modelling & Software 22 (1) (2007) 40–58.
- [9] P. Jensen, H. Ge, D. J. Batstone, Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent, Water science and technology 64 (4) (2011) 880–886.
- [10] A. Mottet, E. François, E. Latrille, J. P. Steyer, S. Deléris, F. Vedrenne, H. Carrère, Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge, Chemical Engineering Journal 160 (2) (2010) 488–496.
- [11] F. Silva, H. Nadais, A. Prates, L. Arroja, I. Capela, Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate (ec) from a sulphite pulp mill using the iwa anaerobic digestion model no. 1 (adm1), Chemical Engineering Journal 148 (2-3) (2009) 319–326.
- [12] K. Derbal, M. Bencheikh-Lehocine, F. Cecchi, A.-H. Meniai, P. Pavan, Application of the iwa adm1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition, Bioresource Technology 100 (4) (2009) 1539–1543.
- [13] G. Esposito, L. Frunzo, A. Panico, F. Pirozzi, Modelling the effect of the olr and ofmsw particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor, Process biochemistry 46 (2) (2011) 557–565.
- [14] T. S. Souza, L. C. Ferreira, I. Sapkaite, S. I. Pérez-Elvira, F. Fdz-Polanco, Thermal pretreatment and hydraulic retention time in continuous digesters fed with sewage sludge: assessment using the adm1, Bioresource technology 148 (2013) 317–324.

- [15] P. Phothilangka, M. Schoen, M. Huber, P. Luchetta, T. Winkler, B. Wett, Prediction of thermal hydrolysis pretreatment on anaerobic digestion of waste activated sludge, *Water Science and Technology* 58 (7) (2008) 1467–1473.
- [16] I. Ramirez, A. Mottet, H. Carrère, S. Déléris, F. Vedrenne, J.-P. Steyer, Modified adm1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge, *Water research* 43 (14) (2009) 3479–3492.
- [17] S. Aldin, E. Elbeshbishy, G. Nakhla, M. B. Ray, Modeling the effect of sonication on the anaerobic digestion of biosolids, *Energy & Fuels* 24 (9) (2010) 4703–4711.
- [18] U. Ozkan-Yucel, C. Gökçay, Application of adm1 model to a full-scale anaerobic digester under dynamic organic loading conditions, *Environmental technology* 31 (6) (2010) 633–640.
- [19] R. Girault, G. Bridoux, F. Nauleau, C. Poullain, J. Buffet, J.-P. Steyer, A. Sadowski, F. Béline, A waste characterisation procedure for adm1 implementation based on degradation kinetics, *Water research* 46 (13) (2012) 4099–4110.
- [20] W. E. Federation, A. P. H. Association, et al., Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA (2005).
- [21] H. Yang, P. Shao, T. Lu, J. Shen, D. Wang, Z. Xu, X. Yuan, Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (10) (2006) 1306–1313.
- [22] C. Rosen, D. Vrecko, K. Gernaey, M.-N. Pons, U. Jeppsson, Implementing adm1 for plant-wide benchmark simulations in matlab/simulink, *Water Science and Technology* 54 (4) (2006) 11–19.
- [23] C. Mendes, K. Esquerre, L. M. Queiroz, Application of anaerobic digestion model no. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion, *Waste management* 35 (2015) 89–95.
- [24] J. Lauwers, L. Appels, I. P. Thompson, J. Degrève, J. F. Van Impe, R. Dewil, Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations, *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (4) (2013) 383–402.
- [25] V. RIVERA-SALVADOR, Estudio cinético de la digestión anaeróbica termofílica de pollinaza a escala piloto (2010).
- [26] L. Dong, Y. Zhenhong, S. Yongming, Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (ws-ofmsw), *Bioresource Technology* 101 (8) (2010) 2722–2728.
- [27] K. Hanaki, S. Hirunmasuwan, T. Matsuo, Selective use of microorganisms in anaerobic treatment processes by application of immobilization, *Water Research* 28 (4) (1994) 993–996.
- [28] F. Liotta, Bio-methanation tests and mathematical modelling to assess the role of moisture content on anaerobic digestion of organic waste, Ph.D. thesis, Université Paris-Est (2013).
- [29] D. Murray-smith, Methods for the external validation of continuous system simulation models: a review, *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems* 4 (1) (1998) 5–31.