



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
BIOTECNOLOGÍA

Desarrollo de un Modelo Predictivo para el Tratamiento Biológico de RILES en una Planta de Celulosa con Blanqueo ECF

Memoria para optar a los títulos de:

INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Braulio Roberto Brunaud Sánchez

Profesor Guía :

PhD. Leandro Herrera Zeppelin

Miembros de la Comisión :

Lic. Blanca Escobar Miguel

PhD. José Hernández Pavez

Santiago de Chile

Julio 2008

RESUMEN

Las plantas industriales tienen la responsabilidad de mantener una convivencia armoniosa con el medio ambiente. con el que interactúan a través de los recursos que usan y de los residuos que vierten. En una planta de celulosa la mayor cantidad de residuos son líquidos, por lo que, para cuidar el ambiente en que se encuentran, deben realizar esfuerzos para optimizar la operación de su planta de tratamiento de RILES.

El presente trabajo desarrolla una herramienta para estos propósitos: un modelo predictivo para el tratamiento biológico de RILES. Una representación del proceso útil para adquirir conocimientos sobre los principios del proceso y para optimizar su operación.

El modelo propuesto está basado en el Modelo de Lodos Activados número 1, (ASM1 por sus siglas en inglés), incluyendo expresiones para lidiar con la remoción de ion clorato, un contaminante de gran presencia en un proceso de celulosa con blanqueo ECF (libre de cloro elemental), donde ClO_2 es el agente de blanqueo.

Se propuso una metodología para la caracterización del flujo de entrada. Además, se determinaron los parámetros y condiciones iniciales del modelo usando antecedentes bibliográficos, experimentos a escala de laboratorio y optimización matemática. Se diseñó un montaje experimental para el trabajo de laboratorio, el cual tiene un gran potencial de aplicación para futuras estimaciones de parámetros o estudios relacionados.

Se implementó una plataforma de simulación, simple y eficiente, basada en GNU Octave en combinación con código compilado escrito en C++. La eficiencia de la plataforma fue comprobado comparando con otras alternativas de implementación. La inclusión de código compilado en C++ disminuyó el tiempo de ejecución de 239 a 11 segundos, es decir, una reducción en un factor superior a 20.

Se obtuvieron las concentraciones de cada variable a lo largo del sistema de reacción. A partir de ellas es posible hacer una lectura de los principios de operación del sistema, sin embargo, resulta necesario comprobar su fidelidad realizando una caracterización de los RILES en cada reactor.

La capacidad de predicción del modelo fue determinada considerando datos históricos de entrada y salida del tratamiento biológico. Se logró predecir la salida de la *DQO* con una eficiencia superior al 93%. A su vez, las predicciones de los *SST* y el ion clorato arrojaron valores en el orden de magnitud de los valores referenciales. En el caso de las predicciones de las variables nitrogenadas los resultados fueron menos precisos, por lo que se requiere mayor información sobre el comportamiento de estas variables a lo largo del sistema de reacción para poder ajustar los parámetros necesarios para describir adecuadamente estas variables.

Finalmente, se logró desarrollar un modelo matemático para el tratamiento biológico de RILES. Con el grado de desarrollo alcanzado, constituye una herramienta aplicable para la optimización del proceso.

*a Lucas
bienvenido al mundo sobrino*

AGRADECIMIENTOS

La culminación de este trabajo marca el fin de una importante etapa, llena de esfuerzo y gratos momentos. Termina con la satisfacción personal de haber cumplido grandes metas y vencido importantes retos.

Quisiera empezar agradeciendo a quienes hicieron posible la realización de este trabajo. En primer lugar, a mi profesor guía, Dr. Leandro Herrera, por haber depositado su confianza en mi trabajo dando la guía necesaria en los momentos precisos. A Max Constanzo, subgerente de ingeniería, por haber creído desde el principio en este trabajo y haber prestado toda su colaboración para hacerlo realidad. A los profesores de mi comisión: Blanca Escobar, por haberme enseñado biología, y José Hernández, por todas sus críticas constructivas.

También quisiera agradecer todos a mis colegas de la planta. En especial a Pamela Betancourt, por su amistad incondicional; a Marcelo Herrera, por su cariño y apoyo, y a la Sra. María Streeter, por todo el cariño y enseñanzas brindadas. Gracias también a todos los colegas del 4º piso: Carolina Gonzalez, Marcelo Bustos, Valeria Arancibia y todos los demás. Gracias al personal de la planta de tratamiento, en especial a Priscila Inzunza y José Merino.

A todos mis compañeros de la U, por los hermosos años que compartimos. A mis grandes amigos, Serguey, Jano y María Paz, por su eterno apoyo y cariño. A todos los habitantes de la salita, a Camila, Mo, Chama, Oscar, Jorge, Ornella y Andrés. A todos los profesores y funcionarios del DIQBT. Gracias especiales al profesor Donald Kerrigan, a pesar del poco tiempo que tuve el privilegio de tenerlo como profesor, fue una inspiración. A los profesores del depto. de química básica: Eliana Valencia, por haberme dado la confianza de trabajar durante 3 años como profesor auxiliar de sus cursos, y al profesor Francisco Santamaría, por su constante preocupación e inspiración para afrontar la vida.

Muchas gracias a mis pilares, a mi familia y a todos sus cercanos, a Margoth, tío Pato, Patty, Carol y Macarena. A mi cuñado Carlos y a mi sobrino Lucas, que se gestó junto con este trabajo. A Luis, por su ayuda en este trabajo. A mi hermana Mariela, por tremendo apoyo, tanto económico como emocional, durante todos mis años de estudiante. A mi hermana Ema, por su constante guía en mis primeros pasos de profesional. A mis ángeles: mi papá, Roberto, y mi tía Mirian, que apartan barreras de mi camino cuando más lo necesito. A Dios, mi socio en esta aventura.

Gracias a Carito, mi polola, compañera y amiga, protagonista de mi presente y mi futuro, dueña de mi corazón. Su incesante apoyo me da confianza para apuntar alto con nuestros sueños.

Finalmente, quisiera agradecer a la persona más importante, la mayor responsable del hombre y profesional en que me convierto hoy, a mi madre, Nancy.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes Bibliográficos	2
1.1.1. El Proceso Kraft de Producción de Celulosa	2
1.1.2. El Sistema de Tratamiento de RILES	4
1.1.3. Modelamiento de Procesos de Lodos Activados	8
1.1.4. Remoción Biológica de Ion Clorato	13
1.1.5. Respirimetría	18
1.2. Estructura del Trabajo	20
1.3. Objetivos	21
1.3.1. Objetivo General	21
1.3.2. Objetivos Específicos	21
1.4. Alcances	23
2. Desarrollo del Modelo	24
2.1. Selección del Modelo Base	24
2.2. Extensión del Modelo	25
2.2.1. Material particulado	25
2.2.2. Alcalinidad	25
2.2.3. Limitación de nitrógeno amoniacal	26
2.2.4. Inclusión del clorato al modelo	26
2.3. Modelo Propuesto	27
2.3.1. El vector de estado	28
2.3.2. Procesos	28
2.3.3. Balances de masa	31
2.4. Modelo Hidráulico para el Reactor de Flujo Pistón	32
2.4.1. Fórmula de Chambers	33
2.4.2. Distribución de tiempo de residencia	34
2.5. Modelo del Sedimentación	37
2.6. Diagrama del Modelo	39

3. Determinación de Parámetros y Condiciones Iniciales	41
3.1. Caracterización del Flujo de Entrada	42
3.1.1. Partición de materia orgánica	42
3.1.2. Estimación de variables nitrogenadas	45
3.1.3. Estimación de variables cloradas	46
3.2. Determinación de Condiciones Iniciales	46
3.3. Determinación de Parámetros	49
3.3.1. Estimación a partir de antecedentes bibliográficos	49
3.3.2. Estimación experimental en laboratorio	50
3.3.3. Estimación por ajuste del modelo	52
4. Diseño de la Plataforma de Simulación	55
4.1. Opciones de Implementación	55
4.2. La Plataforma Implementada	56
5. Resultados de la Simulación	59
5.1. Perfiles en Función de Variables del Modelo	60
5.2. Perfiles en Función de Variables Físicoquímicas	63
5.3. Validación del Modelo	68
6. Discusiones	73
6.1. Estructuración del Modelo	73
6.2. Determinación de Parámetros y Condiciones Iniciales	74
6.3. Plataforma de Simulación	75
6.4. Resultados de la Simulación	76
7. Conclusiones	78
Bibliografía	80
A. Aproximación Geométrica del Reactor para la Aplicación de la Fórmula de Chambers	83
B. Determinación de Y_H	85
C. Ventajas del uso de Software Libre	87
D. Valores del Flujo de Entrada Considerados para la Validación del Modelo	89

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Proceso Kraft de producción de celulosa	2
1.2. Reacciones que ocurren en la operación de blanqueo con tecnología ECF	3
1.3. Planta de tratamiento de RILES (Fuente: Manual de operaciones de planta)	4
1.4. Reactor biológico de tratamiento de RILES	5
1.5. Fotografía de clarificador en mantención	7
1.6. Diagrama de flujos del tratamiento biológico	7
1.7. Tipos de modelos matemáticos de procesos	8
1.8. Clasificación de la materia orgánica en modelo ASM1 ([5])	10
1.9. Clasificación de las especies nitrogenadas en modelo ASM1 ([5])	10
1.10. Diagramas metabólicos del modelo ASM (Fuente: [5])	12
1.11. Comparación entre ASM1 y ASM3. Fuente:[14]	13
1.12. Bioquímica de la reducción de (per)clorato	14
1.13. Inhibición transcripcional del ion nitrato sobre la remoción de clorato	16
1.14. Concentraciones de clorato y nitratos + nitritos a la entrada del reactor biológico en un periodo de 4 meses	17
1.15. Modelos del proceso de respiración aeróbica	19
2.1. Peak de sulfato medido	35
2.2. Datos normalizados de distribución de tiempos de residencia	36
2.3. Curvas de DTR para distintos valores de N (Fuente: [18])	37
2.4. Eficiencia de remoción de sólidos suspendidos del clarificador	38
2.5. Diagrama del modelo considerado para el clarificador	38
2.6. Diagrama del modelo	40
3.1. Fotografías de conteo en placas	44
3.2. Diagrama del montaje experimental	51
3.3. Fotografía del montaje experimental	52
3.4. Ajuste de S_S con $K_S = 60$ y $\mu_{max,H} = 1,53$	53
4.1. Esquema de plataforma de simulación	57
4.2. Comparación del tiempo de ejecución entre distintas plataformas de simulación	58

5.1. Perfil de S_S	60
5.2. Perfil de X_S	61
5.3. Perfiles de biomasa	62
5.4. Perfil de DQO	63
5.5. Perfiles de SST y DQO soluble	64
5.6. Perfil de nitrógeno amoniacal	65
5.7. Perfil de nitrato y nitrito	66
5.8. Perfil de ClO_3^-	67
5.9. Validación de predicción de DQO a la salida del tratamiento biológico	68
5.10. Validación de predicción de SST en la salida del tratamiento biológico	69
5.11. Validación de la predicción de los sólidos suspendidos a la salida del reactor D	70
5.12. Validación de la predicción de variables nitrogenadas a la salida del tratamiento biológico	71
5.13. Validación de la predicción del ion clorato a la salida de tratamiento biológico	72
A.1. Aproximación geométrica de los reactores para la aplicación de la fórmula de Chalmers	83

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Variables de estado del modelo ASM1	11
1.2. Variables de estado del modelo ASM2 que no están en el ASM1	12
1.3. Potenciales redox de importancia biológica (Fuente: [9])	15
2.1. Número de reactores en serie equivalentes obtenidos con la fórmula de Chambers	34
3.1. Valores medios de mediciones rutinarias a la entrada del tratamiento biológico	42
3.2. Resultados de conteo celular	43
3.3. Datos de salida del tratamiento biológico considerados para la estimación de condiciones iniciales	47
3.4. Mediciones adicionales de SST	47
3.5. Valores iniciales considerados	48
3.6. Valores de parámetros recomendados para el modelo ASM1	50
3.7. Datos medidos de DQO_s usados para el ajuste de parámetros	53
A.1. Datos de la aproximación geométrica realizada para la aplicación de la fórmula de Chalmers	84
B.1. Resultados de la medición de DQO en las alícuotas	86
D.1. Datos considerados para la validación del modelo	90

NOMENCLATURA

η_g	Factor de eficiencia de respiración anaeróbica
η_h	Factor de eficiencia de hidrólisis
$\mu_{max,A}$	Constante de crecimiento máximo de organismos autotróficos
$\mu_{max,H}$	Constante de crecimiento máximo de organismos heterotróficos
<i>ASM</i>	Activated Sludge Model
<i>ATP</i>	Adenosín trifosfato
b_A	Constante de decaimiento de organismos autótrofos
b_H	Constante de decaimiento de organismos heterótrofos
C_{air}	Concentración de oxígeno en el aire
C_O	Concentración de oxígeno disuelto en la fase gaseosa
$C_{O,e}$	Concentración de oxígeno disuelto en el flujo de gas de entrada
Cl^-	Ion cloruro
ClO_2^-	Ion clorito
ClO_3^-	Ion clorato
ClO_4^-	Ion perclorato
e^-	Electrón
DBO_5	Demanda bioquímica de oxígeno medida en 5 días
<i>DQO</i>	Demanda química de oxígeno
DQO_s	Demanda química de oxígeno soluble
<i>ECF</i>	Elemental Chlorine Free
f_p	Fracción del decaimiento celular que forma productos inertes
F_e	Flujo gaseoso de entrada
F_s	Flujo gaseoso de salida
H^+	Protón
H_2O	Agua
<i>IWA</i>	International Water Association
i_{XB}	Contenido de nitrógeno en biomasa activa
i_{XE}	Contenido de nitrógeno en biomasa en respiración endógena
k_a	Constante de amonificación
$K_{ClO_3^-}$	Constante de media saturación con respecto a clorato
k_h	Constante de hidrólisis
K_{La}	Coefficiente de transferencia de oxígeno
K_{OA}	Constante de media saturación con respecto a oxígeno para organismos autótrofos
K_{OH}	Constante de media saturación con respecto a oxígeno para organismos heterótrofos
K_{NH}	Constante de media saturación con respecto a nitrógeno amoniacal
K_{NO}	Constante de media saturación con respecto a nitrato
K_S	Constante de media saturación con respecto a sustrato

K_X	Constante de media saturación para hidrólisis
N_2	Nitrógeno gaseoso
$NaOH$	Hidróxido de sodio
Na_2S	Sulfuro de sodio
NH_4^+	Ion amonio
$N_{Kjeldahl}$	Nitrógeno total Kjeldahl
$N_{Kjeldahl,s}$	Nitrógeno total Kjeldahl soluble
NO_2^-	Ion nitrito
NO_3^-	Ion nitrato
O_2	Oxígeno disuelto
O_2^*	Concentración de oxígeno disuelto de saturación
$O_{2,e}$	Oxígeno disuelto en el flujo de entrada
Q	Flujo volumétrico
Q_{air}	Flujo volumétrico de aire
Q_e	Flujo volumétrico de entrada
Q_s	Flujo volumétrico de salida
r_O	Tasa de respiración de oxígeno
$RIL(ES)$	Residuo(s) Industrial(es) Líquido(s)
S_{ALK}	Alcalinidad
S_I	Materia orgánica inerte soluble
S_{N_2}	Nitrógeno gas
S_{ND}	Nitrógeno orgánico soluble
S_{NH}	Nitrógeno amoniacal
S_{NO}	Nitrato y Nitrito
S_{PO_4}	Ortofosfato disuelto
S_S	Materia orgánica biodegradable soluble
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
V	Volumen
V_G	Volumen de la fase gaseosa
V_L	Volumen de la fase líquida
X_{BA}	Biomasa autotrófica activa
X_{BH}	Biomasa heterotrófica activa
X_I	Biomasa inerte particulada
X_{MeOH}	Hidróxidos metálicos
X_{MeP}	Metal fosfato
X_{ND}	Nitrógeno orgánico particulado
X_P	Biomasa inerte proveniente del decaimiento celular
X_{PAO}	Microorganismos acumuladores de fósforo
X_{PHA}	Fósforo intracelular
X_{PP}	Polifostatos
X_S	Biomasa biodegradable particulada
X_{SST}	Sólidos suspendidos totales

Y_A	Rendimiento biomasa/sustrato para organismos autótrofos
$Y_{\text{ClO}_3^-}$	Rendimiento clorato/sustrato
Y_H	Rendimiento biomasa/sustrato para organismos heterótrofos

Capítulo 1

Introducción

En los años recientes se advierte una creciente preocupación por los efectos negativos que la actividad antropogénica produce sobre el medio ambiente. Quizás de manera intuitiva, se sospecha que las consecuencias pueden ser nefastas para la viabilidad de nuestra sociedad; en un futuro que algunos optan por creer que está más lejano que cercano.

Los mayores impactos son producidos, sin duda, asociados a las mayores actividades industriales. Evidencia de esto es que las mayores emisiones de gases invernadero son producidas por los países más industrializados. Estados Unidos, que además no ratificó el protocolo de Kyoto, es el número uno en este ranking.

En este escenario, la responsabilidad empresarial ya no es un artificio publicitario para captar las preferencias de los consumidores, sino un asunto de supervivencia. En el caso específico de las plantas industriales la responsabilidad con el ambiente se ejerce cuidando el uso de las materias primas y minimizando la cantidad y nocividad de sus residuos. En una planta de celulosa, la mayor parte de los residuos son líquidos, por lo tanto, una planta que se jacte de ser un aporte para su entorno debe poner grandes esfuerzos en la operación óptima de su planta de tratamiento de RILES, la principal vía de comunicación con su vecino más importante: el medio ambiente.

El presente trabajo busca ser un aporte en esta tarea, desarrollando un modelo matemático para el tratamiento biológico de la planta de RILES, proveyendo una poderosa herramienta de trabajo aplicable para la optimización del proceso y avanzar hacia la generación de estrategias efectivas de control operacional. Además, a través de la representación modelística del proceso se puede hacer una lectura de sus principios básicos de operación.

Uno de los principales aportes de este trabajo al tema es la inclusión del ion clorato, variable que no ha sido modelada antes en plantas de tratamiento, y que muchas veces es ignorada en la operación normal de procesos. Esto se debe a que, en general, las unidades que tienen por misión remover este contaminante son bastante eficientes, sin embargo, los problemas ocurren cuando hay perturbaciones repentinas en la entrada, que toman por sorpresa al personal de operaciones, quienes no cuentan con la información suficiente para tomar medidas oportunas en estos episodios[24].

El presente reporte detalla los aspectos más relevantes del trabajo realizado en una planta celulosa de Chile¹. El capítulo 1 introduce el tema, dando a conocer los principales antecedentes y metas del trabajo. El capítulo 2 detalla los pasos del desarrollo del modelo. En el capítulo 3 se presenta la determinación de parámetros y condiciones iniciales del modelo. El capítulo 4 expone algunos aspectos del diseño de la plataforma de simulación. Finalmente, en los capítulos restantes se presentan y discuten los resultados de la simulación.

1.1. Antecedentes Bibliográficos

1.1.1. El Proceso Kraft de Producción de Celulosa

En el proceso productivo de la celulosa (Figura 1.1), la madera en forma de rollizos es llevada por una serie de etapas de procesamiento para dar como producto final una hoja de celulosa, materia prima para fabricar los diferentes tipos de papel.

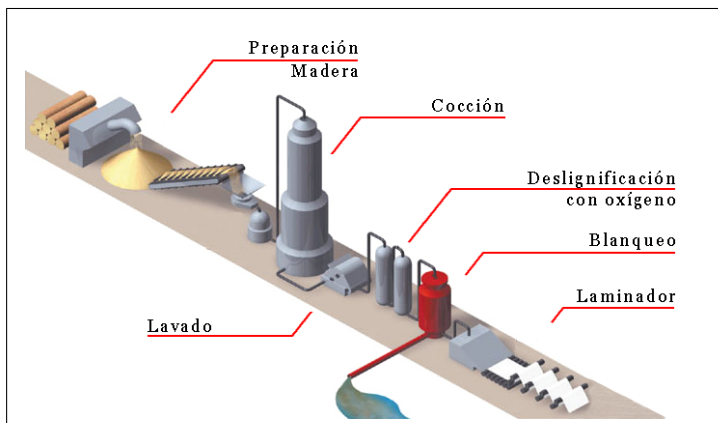


Figura 1.1: Proceso Kraft de producción de celulosa (modificada a partir de imagen publicada en diario Clarín, Argentina)

¹El lugar específico se mantiene en reserva a solicitud de la empresa

El proceso comienza con la preparación de la madera, que comprende su descortezado y astillado. En la planta en estudio se procesa madera de las especies: *Pinus radiata* y *Eucalyptus nitens*.

Las astillas son llevadas a una etapa de cocción con licor blanco, una solución alcalina compuesta principalmente por NaOH y Na₂S. En la operación, la lignina es solubilizada en el licor, liberando las fibras de celulosa.

La pulpa, obtenida en la etapa anterior, es lavada para eliminar residuales de lignina para luego pasar a una operación de deslignificación con oxígeno, para ser blanqueada en la etapa siguiente. En el blanqueo ECF (libre de cloro elemental), el agente blanqueador usado es ClO₂. La mayor parte de los RILES producidos en una planta de celulosa provienen de la etapa de blanqueo, por ello, la tecnología usada en esta operación, junto a la especie de la que proviene la madera, es uno de los factores más determinante en la composición de los RILES.

El efecto de blanquear la pulpa se logra removiendo aun más lignina. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso se muestran en la Figura 1.2.

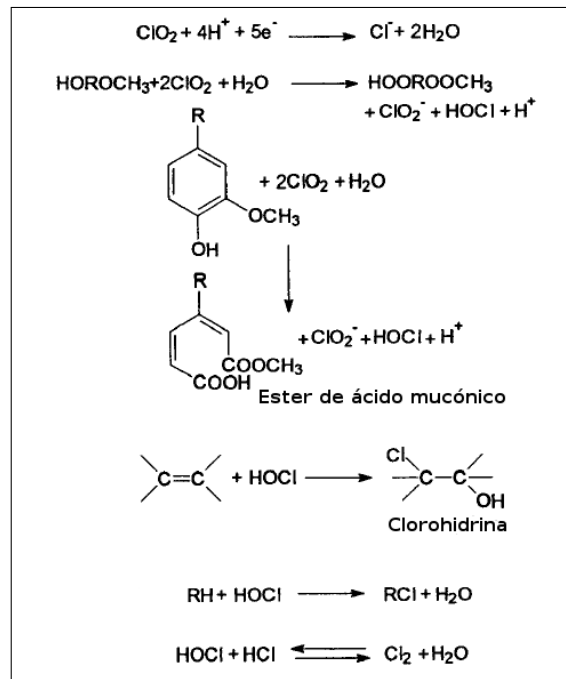


Figura 1.2: Reacciones que ocurren en la operación de blanqueo con tecnología ECF. (Fuente: [25])

La pulpa blanqueada ingresa al laminador, donde se seca y se forma la hoja de celulosa. Las hojas son cortadas y dispuestas en fardos, constituyendo el producto terminado para venta.

El proceso Kraft se caracteriza por minimizar la generación de residuos integrando un ciclo de recuperación de químicos y energía. El residuo de la etapa de cocción, conocido como licor negro, es evaporado y quemado en una caldera, aprovechando la energía de la combustión para la generación eléctrica. Las cenizas de la combustión constituyen el licor verde, el cual se convierte en licor blanco mediante la operación de caustificación, que es recirculado al proceso.

Para información más detallada del proceso, se recomienda revisar [13].

1.1.2. El Sistema de Tratamiento de RILES

En la planta de tratamiento de RILES se reciben residuos líquidos de todas las etapas de procesamiento de la celulosa donde, luego de una serie de operaciones unitarias, se disminuye los niveles de contaminantes tales como materia orgánica (DQO, DBO), sólidos suspendidos, especies nitrogenadas, fósforo y clorato. Las aguas tratadas son vertidas a un río cercano. La Figura 1.3 muestra un esquema general del proceso.

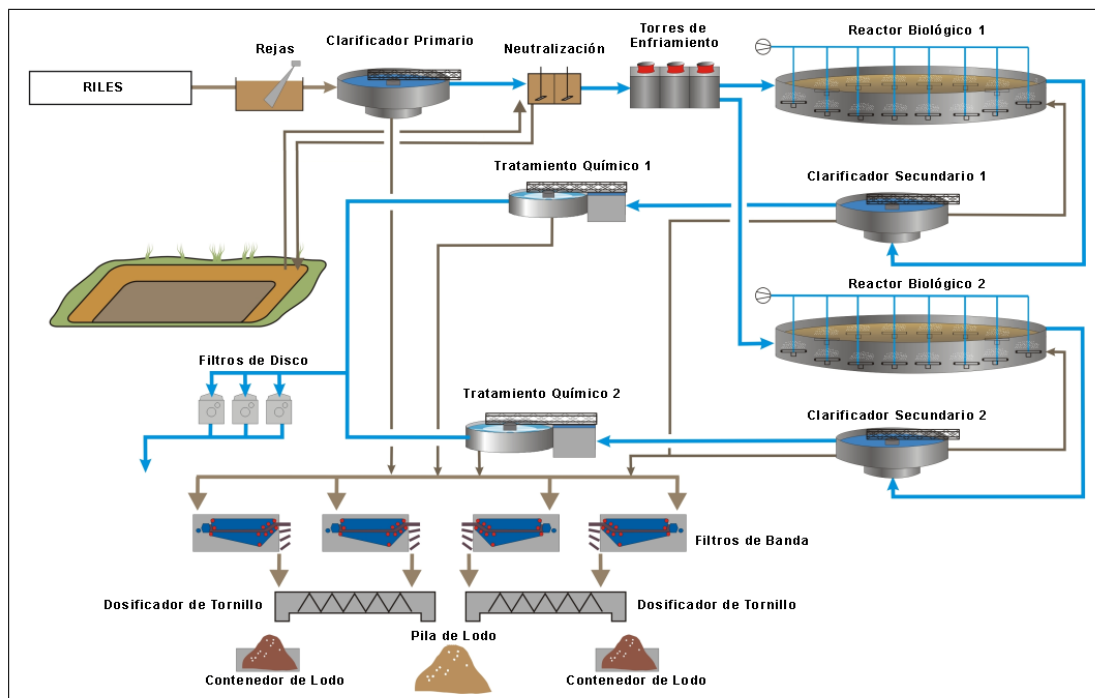


Figura 1.3: Planta de tratamiento de RILES (Fuente: Manual de operaciones de planta)

La primera etapa del tratamiento es la separación de sólidos gruesos, que se realiza haciendo pasar el flujo por rejas. Objetos grandes como palos y nudos de astillas son

removidos. Luego, los RILES ingresan a un clarificador, donde la mayor parte de los sólidos precipitan por gravedad.

El rebalse del clarificador ingresa al reactor de neutralización, donde el pH es ajustado a 7,0 mediante la adición de H_2SO_4 o NaOH, dependiendo del pH del flujo de entrada. El flujo saliente de esta operación es pasado por torres de enfriamiento, para bajar su temperatura hasta unos 30 °C. Al salir de las torres el flujo se separa en dos líneas paralelas.

Una vez enfriado, el flujo ingresa al tratamiento biológico. Esta etapa corresponde a un sistema de lodos activados, en donde la materia orgánica es usada como sustrato por microorganismos para degradar la materia orgánica y formar nueva biomasa. Los microorganismos se agrupan en flocúlos que sedimentan en un clarificador que se ubica a continuación del reactor biológico. Parte del material sedimentado es recirculado para mantener una alta concentración de microorganismos al interior del reactor.

El sistema de reacción es un carrusel con aireación por difusión que se compone por una cascada de reactores separados por baffles (Figura 1.4).

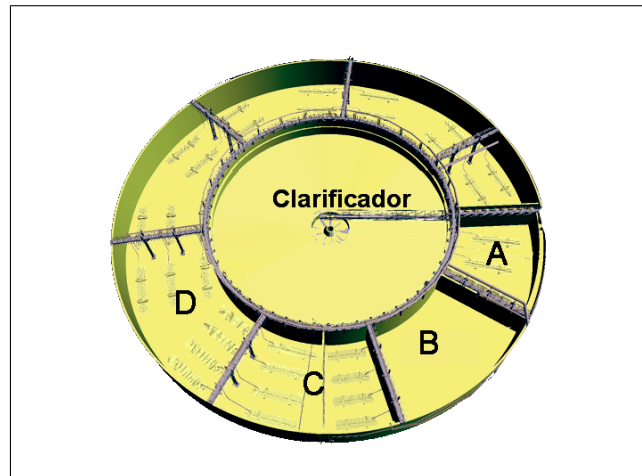


Figura 1.4: Reactor biológico de tratamiento de RILES. La nomenclatura presentada para los reactores se mantendrá para todo el resto de este reporte (Fuente: Manual de operaciones de planta)

El primer reactor tiene un volumen de $4.500 m^3$. En él se dosifican urea y ácido fosfórico, para ser usados como fuente de nitrógeno y fósforo, respectivamente. La concentración de oxígeno disuelto se mantiene en aproximadamente $1 mg/L$, mediante aireación con difusores, que al mismo tiempo sirven para agitar el reactor. La función del reactor es promover la formación temprana de bacterias floculantes.

Acto seguido, el flujo ingresa por rebalse a un reactor anaeróbico de 5.500 m^3 , que además cuenta con 3 agitadores mecánicos sumergidos. Su función es reducir el ion clorato, que ingresa en una alta concentración al tratamiento (alrededor de 40 mg/L). En este reactor además ingresa la recirculación del clarificador.

A continuación se encuentra un selector aeróbico de 2.350 m^3 , cuyo fin es mejorar el contacto de las bacterias floculantes con la materia orgánica[34]; para favorecer el crecimiento de bacterias floculantes sobre las bacterias filamentosas, éstas últimas poseen cinéticas más lentas. El efecto buscado se logra manteniendo una alta concentración de oxígeno disuelto, aproximadamente $2,0\text{ mg/L}$.

Luego el RIL ingresa a un reactor de flujo pistón de 35.650 m^3 , donde aparecen organismos superiores como protozoos y metazoos, que predan bacterias; continúa la formación de flóculos y se sigue reduciendo la materia orgánica. La oxigenación se realiza en gradiente con una concentración objetivo de $2,5\text{ mg/L}$ a la entrada del reactor, para terminar con una concentración de $0,5\text{ mg/L}$. Es importante mantener baja la concentración de salida para no inhibir la remoción de clorato de el reactor anaeróbico.

Finalmente, el flujo ingresa a un clarificador de 12.400 m^3 , donde sedimentan los flóculos biológicos, removiéndose la mayor parte de los sólidos suspendidos. Del flujo sedimentado, una parte se purga y otra parte se recircula al reactor anaeróbico. En los sistemas convencionales la recirculación y la purga son sacadas de la misma línea, sin embargo, en el sistema en estudio, parte del flujo de recirculación es recogido por las rastras a una altura superior al manto de lodos (Figura 1.5); esto hace que la concentración de sólidos en este flujo sea inferior a la de la purga. Un diagrama de flujos de la etapa de tratamiento biológico se muestra en la Figura 1.6.

Luego, el flujo es sometido a un tratamiento químico, que consiste en una etapa de coagulación-floculación y flotación con aire disuelto (FAD). En esta etapa coloides cargados son desestabilizados por acción de un coagulante y floculante(sulfato de aluminio), y luego los flóculos, así formados, son retirados en la superficie del tanque de flotación.

Antes de salir al río, el RIL pasa por tres filtros de disco para remover la mayor cantidad de los sólidos remanentes.



Figura 1.5: Fotografía de clarificador en mantención. En ella se observan las tuberías de las rastras que succionan parte de la recirculación

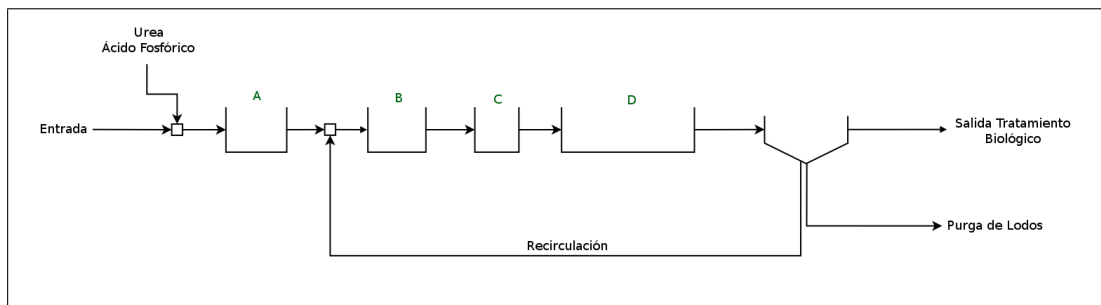
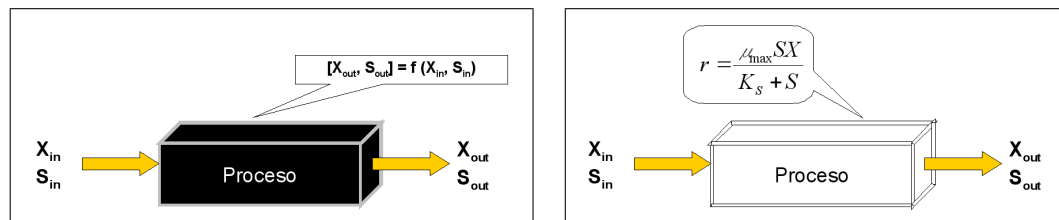


Figura 1.6: Diagrama de flujos del tratamiento biológico

1.1.3. Modelamiento de Procesos de Lodos Activados

El modelamiento matemático es una representación conceptual del proceso que permite realizar una estimación de ciertas variables de estado a partir de entradas conocidas. Existen dos tipos de modelamiento: los empíricos y los fenomenológicos. En los primeros se busca establecer relaciones puramente estadísticas entre las variables del sistema o relaciones que representen los mecanismos de los procesos que se llevan a cabo; son también conocidos como modelos de caja negra (Figura 1.7(a)). Mientras que en los modelos fenomenológicos se busca establecer relaciones basadas en los principios que rigen el proceso (Figura 1.7(b)), como por ejemplo, mecanismos de reacción. La disponibilidad de modelos basados en los mecanismos, permite realizar extrapolaciones de las condiciones de operación, analizando un gran número de escenarios en forma rápida y económica.[14]



(a) Modelos empíricos, también conocidos como de caja negra (b) Modelos fenomenológicos. En este tipo de modelos, son usadas leyes que rigen al proceso, por ejemplo: las cinéticas de Monod

Figura 1.7: Tipos de modelos matemáticos de procesos

En 1983, la IWA (International Water Association), formó un grupo de trabajo dedicado a promover el desarrollo y la aplicación de modelos para el diseño y operación de plantas de tratamiento biológico de residuos líquidos. Como resultado del trabajo del grupo de investigación surgieron los modelos para lodos activados ASM (Activated Sludge Model), los cuales han servido de base para el desarrollo de una gran cantidad de modelos en variadas aplicaciones, siendo aún considerados como los últimos avances en el tema.[23]

La IWA ha desarrollado 3 modelos principales para el modelamiento de procesos de lodos activados, ellos son:

ASM1 Básicamente, describe los procesos de crecimiento de biomasa, decaimiento de biomasa, amonificación de nitrógeno inorgánico e hidrólisis de materia orgánica particulada. Aun se considera como estado del arte[23], (publicado en 1987).

ASM2/ASM2d Además de los procesos descritos por el modelo anterior incluye la remoción biológica de fósforo. Su variante ASM2d, es una extensión que incluye

la denitrificación realizada por organismos acumuladores de fósforo, (publicado en 1995).

ASM3 Presenta una distribución metabólica diferente, separando los procesos autotróficos y heterotróficos. Además considera la inclusión de materia orgánica en el citoplasma, (publicado en 1998).

A continuación se presenta una breve descripción de cada uno, con el fin de escoger el más adecuado para la presente aplicación.

Activated Sludge Model 1 (ASM1)

La primera tarea del grupo de trabajo de la IWA fue crear una plataforma común que pudiera ser usada en el futuro para desarrollar modelos que incorporaran remoción de materia orgánica y nitrógeno. El modelo ASM1 utiliza 13 variables de estado para describir la materia orgánica, el nitrógeno, el oxígeno disuelto y la alcalinidad.

Variables del modelo La materia orgánica se clasifica de acuerdo a su degradabilidad, considerando la biomasa como un tipo *aparagraphe*. Dentro de la materia biodegradable se encuentran: materia soluble (S_S) y *paragaphiculada* (X_S).² Por su *paragraphe*, la materia no biodegradable (inerte), se divide en soluble (S_I), inerte *paragaphiculada* (X_I), y *paragaphiculada* proveniente del decaimiento celular (X_P). La biomasa se separa en heterotrófica (X_{BH}) y autotrófica (X_{BA}). Esta clasificación se muestra en la Figura 1.8.

Por su parte, los compuestos nitrogenados se encuentran descritos por: nitrógeno amoniacal (S_{NH}), nitrógeno unido orgánicamente (S_{ND}), nitrógeno en biomasa activa (X_{ND}) y, nitratos y nitritos (S_{NO}) (Figura 1.9). Las demás variables del modelo son el oxígeno disuelto (S_O) y la alcalinidad (S_{ALK}). Ésta última se incluye para monitorear cambios de pH en el sistema. Un resumen de las variables del modelo se muestra en la Tabla 1.1.

²La clasificación queda determinada por la velocidad de degradación, suponiendo que la materia más rápidamente degradable tiene un menor tamaño, y por ende, alta probabilidad de ser soluble

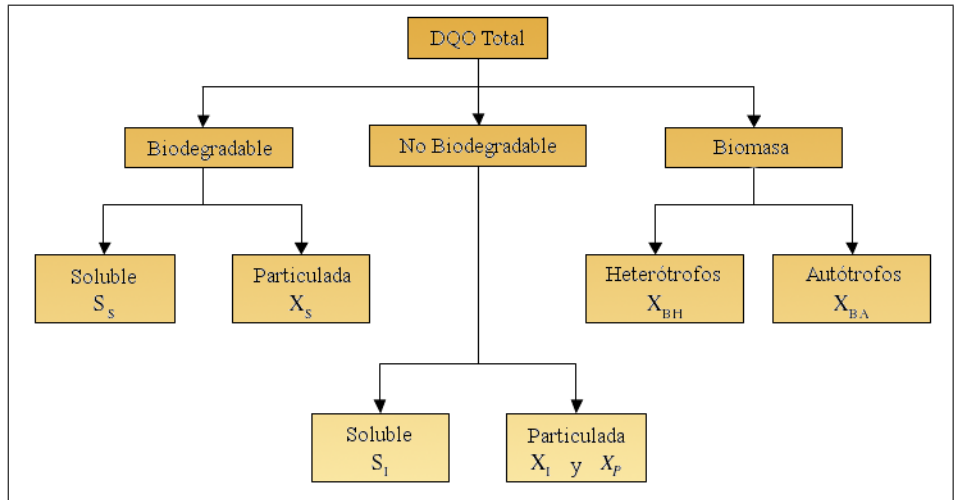


Figura 1.8: Clasificación de la materia orgánica en modelo ASM1 ([5])

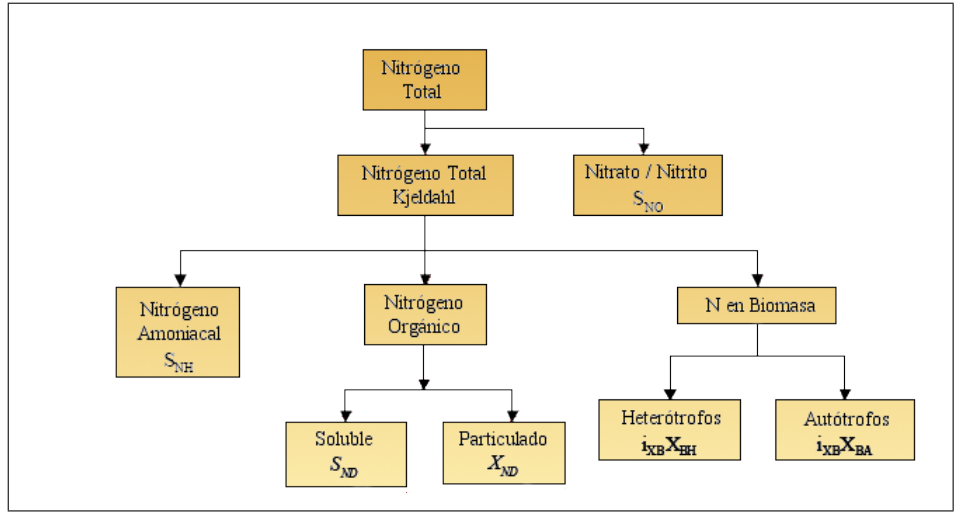


Figura 1.9: Clasificación de las especies nitrogenadas en modelo ASM1 ([5])

Variable	Descripción
S_S	Materia orgánica biodegradable soluble
S_I	Materia orgánica inerte soluble
S_{NH}	Nitrógeno amoniacal disuelto
S_{ND}	Nitrógeno unido orgánicamente
S_{NO}	Nitratos y nitritos
O_2	Oxígeno disuelto
S_{ALK}	Alcalinidad
X_S	Biomasa biodegradable particulada
X_I	Biomasa inerte particulada
X_P	Biomasa inerte proveniente del decaimiento celular
X_{BH}	Biomasa heterotrófica activa
X_{BA}	Biomasa autotrófica activa
X_{ND}	Nitrógeno orgánico particulado

Tabla 1.1: Variables de estado del modelo ASM1

Procesos del modelo En el ASM1 los procesos centrales son los de hidrólisis de moléculas orgánicas complejas, sean o no nitrogenadas, para convertirlas en compuestos solubles que puedan ser degradados atravesando las membranas celulares. En el modelo se describen los siguientes procesos:

1. Crecimiento aeróbico de heterotrofos
2. Crecimiento anóxico de heterotrofos
3. Crecimiento aeróbico de autotrofos
4. Decaimiento de heterotrofos
5. Decaimiento de autotrofos
6. Amonificación de nitrógeno orgánico soluble
7. Hidrólisis de materia orgánica de lenta degradación
8. Hidrólisis de compuestos nitrogenados de lenta degradación

Todos los procesos del modelo pueden ser representados mediante los diagramas metabólicos mostrados en la Figura 1.10.

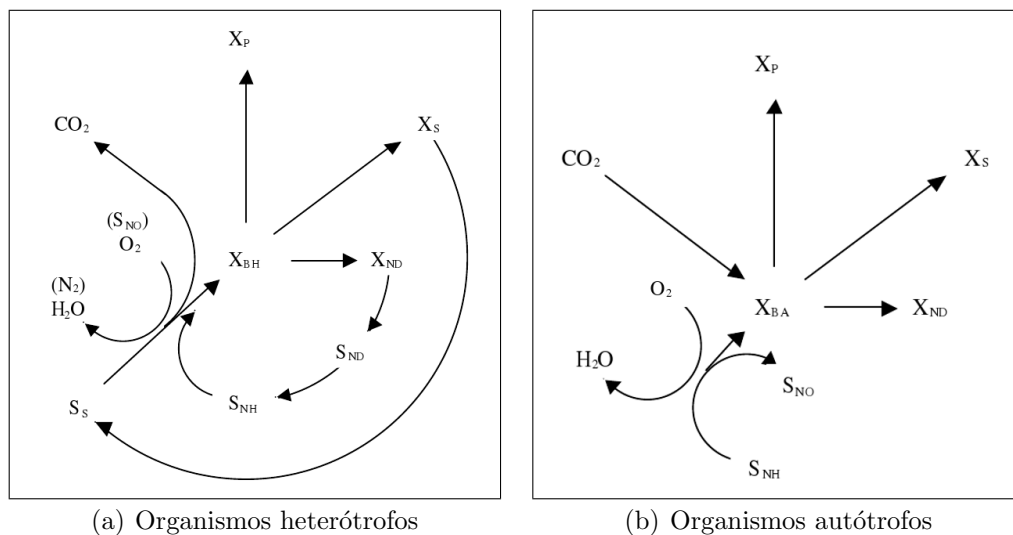


Figura 1.10: Diagramas metabólicos del modelo ASM (Fuente: [5])

Modelos ASM2 y ASM2d

Ante la necesidad de modelar procesos donde la remoción biológica de fósforo resulta importante, surgen los modelos ASM2, como una extensión del modelo ASM1. Estos modelos mantienen la estructura inicial, e incorporan las variables necesarias para describir los procesos de remoción de fósforo, alcanzando un total de 19 variables y 19 procesos. Un listado de las variables del ASM2 que no están en el ASM1 se muestra en la Tabla 1.2.

Variable	Descripción
S_{PO_4}	Ortofosfato disuelto
S_{N_2}	Nitrógeno gas
X_{PAO}	Microorganismos acumuladores de fósforo
X_{PP}	Polifosfatos (producto de la acumulación intracelular)
X_{PHA}	Fósforo intracelular
X_{TSS}	Sólidos suspendidos totales
X_{MeOH}	Hidróxidos Metálicos (capaces de unir fosfato)
X_{MeP}	Metal fosfato

Tabla 1.2: Variables de estado del modelo ASM2 que no están en el ASM1

En el ASM2 se supone que los organismos acumuladores de fósforo crecen bajo condiciones aeróbicas. ASM2d extiende este concepto para que este tipo de organismos también tomen parte en la denitrificación. Los procesos incluidos en este modelo, además de los descritos por los modelos anteriores, son los de precipitación y redisolución de fosfato.

El Modelo ASM3

Después de años de desarrollo de modelos basados en ASM1, se identificó una serie de limitantes asociadas, tales como: la no inclusión de los sólidos suspendidos y la ausencia de una diferenciación clara entre procesos aeróbicos y anóxicos. Para suplir estas limitaciones se introduce el modelo ASM3, que además se diferencia del ASM1 en dos cosas fundamentales:

1. El flujo de la materia orgánica (Figura 1.11). En el ASM1, los procesos efectuados por organismos autótrofos tienen influencia en los procesos de organismos heterótrofos. En el ASM3 los procesos de cada tipo de organismo se separan completamente, remarcando que todos los procesos que se llevan a cabo en condiciones aeróbicas usan oxígeno, por lo tanto, el modelo provee un mayor número de puntos de entrada para el oxígeno.

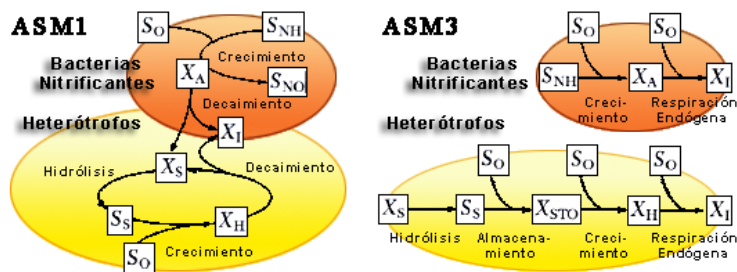


Figura 1.11: Comparación entre ASM1 y ASM3. Fuente:[14]

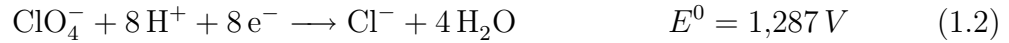
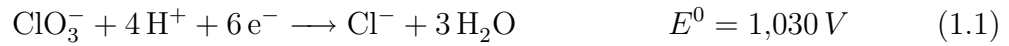
2. El ASM3 pone el foco en el proceso de almacenamiento de materia orgánica en el intracelular, a diferencia del ASM1 que lo hace en los procesos de hidrólisis.

1.1.4. Remoción Biológica de Ion Clorato

El clorato (ClO_3^-), es un ion soluble en agua y químicamente estable. Su ocurrencia natural es conocida sólo en algunos minerales de Chile[2], por lo que su presencia, normalmente es fruto de alguna actividad antropogénica. En la última década se ha reconocido que este ion puede producir un daño significativo a la salud[29]. Se ha establecido su efecto en la función de la glándula tiroides, actuando como inhibidor de la salida de la hormona de la tiroides.[19].

Por su estabilidad química, los mayores esfuerzos por desarrollar tecnologías de abatimiento se han hecho en el campo de la biorremediación[30]. La respiración

microbiana usando oxianiones de cloro, tales como clorato (ClO_3^-) y perclorato (ClO_4^-), ha sido conocida por más de medio siglo[3]. Dado su alto potencial de reducción (Ecuaciones 1.1 y 1.2), son muy buenos aceptores de electrones para el metabolismo microbiano[10].



Antiguamente, se pensaba que la reducción de ion clorato era producida por bacterias desnitrificantes, que en ausencia de ion nitrato podían usar clorato como símil metabólico, haciendo uso de la misma maquinaria enzimática[35]. Recientemente, numerosos estudios[8] han mostrado que la remoción de ion clorato es llevada a cabo por bacterias específicas[1].

La bioquímica del proceso de reducción se describe en la Figura 1.12.

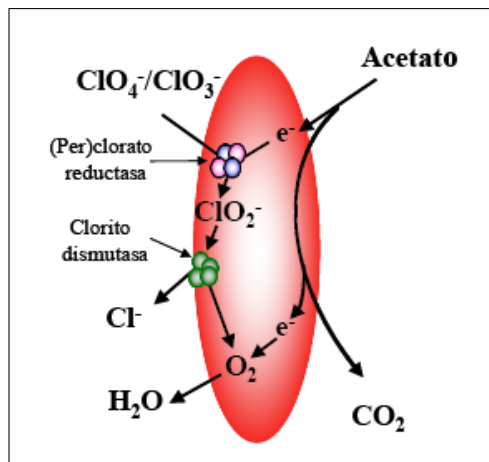


Figura 1.12: Bioquímica de la reducción de (per)clorato. El (per)clorato ($\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$), es reducido a ion clorito con acción de la enzima (per)clorato reductasa. El clorito (ClO_2^-), compuesto altamente tóxico, es reducido aún más hasta dar cloruro (Cl^-), como producto final (Fuente: [1])

Es posible para bacterias desnitrificantes realizar el primer paso del mecanismo, gracias a la acción de su enzima nitrato reductasa, sin embargo, no son capaces de reducir el ion clorito, y finalmente mueren por la alta toxicidad de este ion.

La presencia de bacterias desnitrificantes en un medio puede ser determinada mediante la detección de la enzima clorito dismutasa. Esto puede hacerse mediante técnicas de biología molecular[4, 22].

La reducción de ion clorato está influenciada por tres factores principalmente[7]:

- Presencia de oxígeno[26]
- Presencia de nitrato
- Presencia de molibdeno

Los dos primeros factores actúan como inhibidores al ser aceptores de electrones termodinámicamente más favorables que el clorato, según indica la Tabla 1.3. Más aún, el nitrato inhibe la síntesis de las enzimas de la vía metabólica de remoción de clorato, a nivel transcripcional (Figura 1.13).

			$E^{0'}$ (Volts)
$\text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.516
$2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	H_2	-0.414
$\text{NAD(P)}^+ + \text{H}^+ + e^-$	\rightarrow	NAD(P)H	-0.320
$2 \text{CO}_2 + 7 \text{H}^+ + 6 e^-$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0.290
$\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	H_2S	-0.274
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.380
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.430
$\text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+ + 6 e^-$	\rightarrow	$\text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.440
$\text{ClO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.709
$\text{Fe}^{3+} + e^-$	\rightarrow	Fe^{2+}	0.771
$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0.788
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}$	0.815
$2 \text{NO} + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.175
$\text{ClO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$	\rightarrow	$\text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.199
$\text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	\rightarrow	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.355

Tabla 1.3: Potenciales redox de importancia biológica (Fuente: [9])

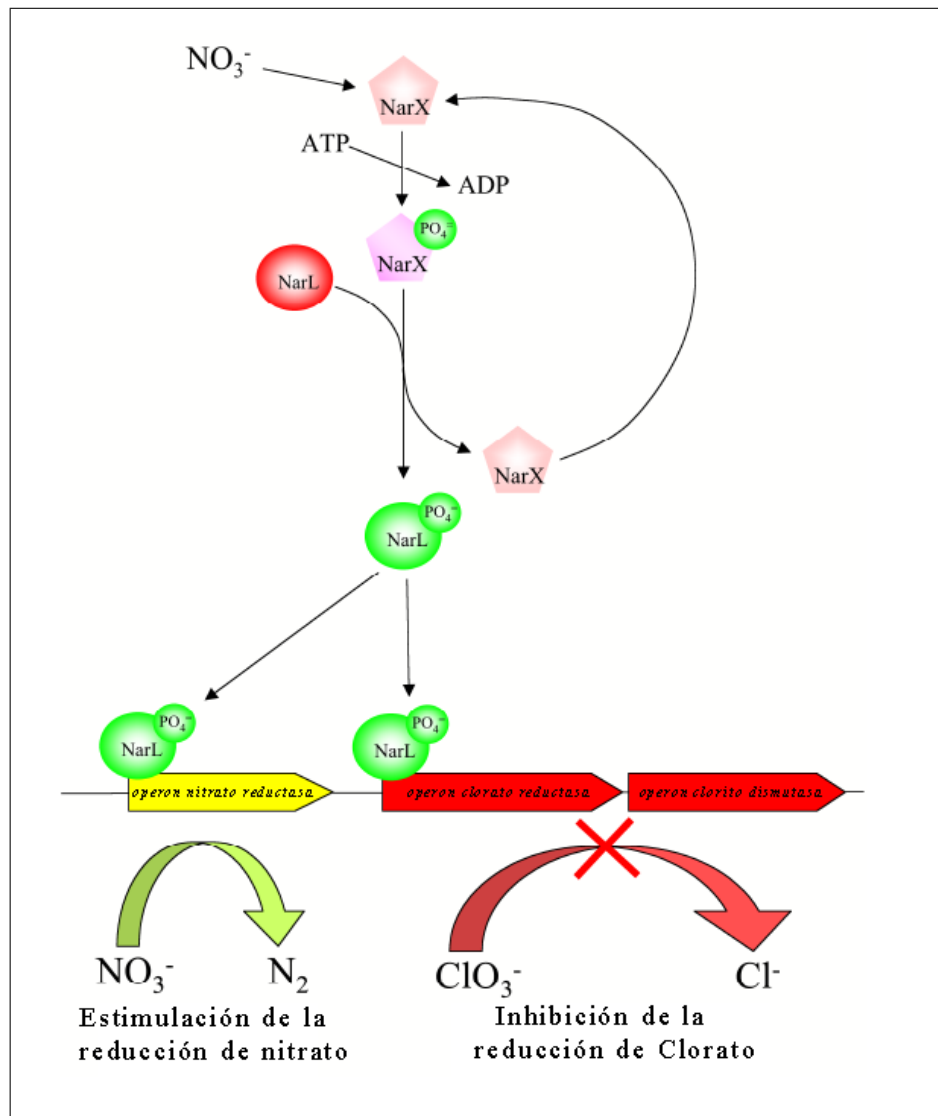


Figura 1.13: Inhibición transcripcional del ion nitrato sobre la remoción de clorato. La presencia de nitrato estimula una cadena de fosforilaciones. La proteína NarL fosforilada se une al promotor del operón (per)clorato (Fuente: [1])

El molibdeno debe estar presente en trazas, al ser cofactor de la enzima clorito dismutasa.

En el reactor anaeróbico del tratamiento de RILES se cumplen todas las condiciones para favorecer la remoción biológica de ion clorato: es anaeróbico, la concentración de ion clorato es mucho más alta que la de nitrato (Figura 1.14), y el molibdeno necesario viene de la madera[13].

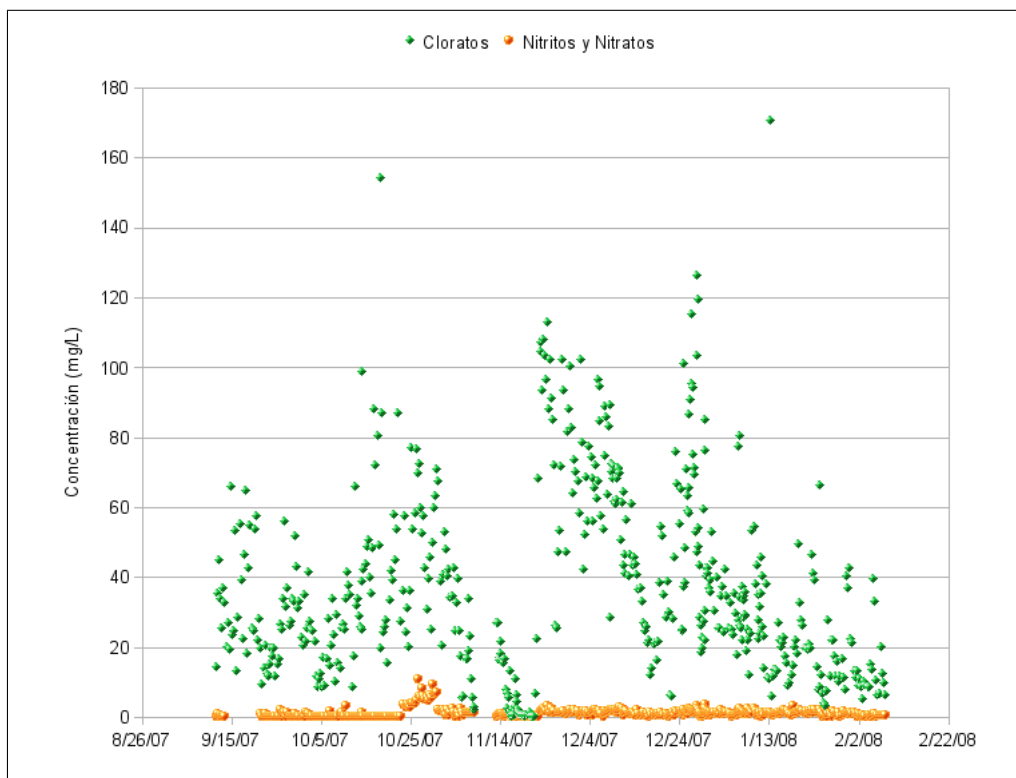


Figura 1.14: Concentraciones de clorato y nitrato + nitrito a la entrada del reactor biológico en un periodo de 4 meses

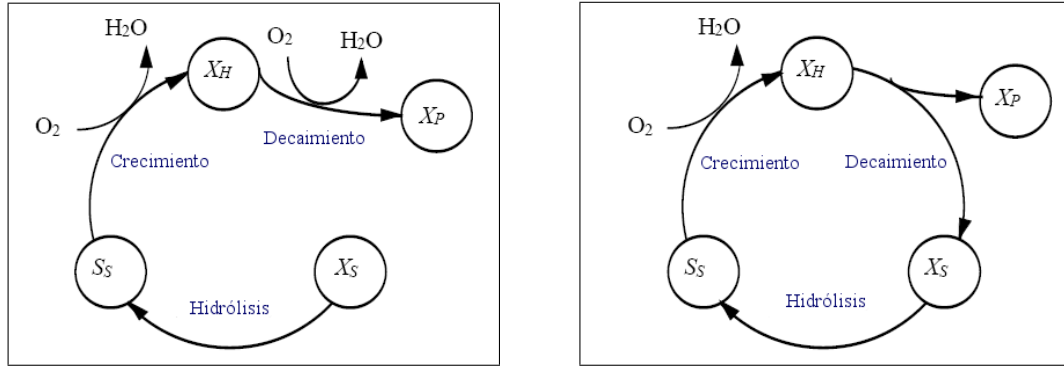
1.1.5. Respirimetría

La respirometría es la medición e interpretación de la tasa de consumo de oxígeno bajo condiciones experimentales bien definidas [31]. Como esta tasa está asociada tanto al consumo de sustrato y crecimiento de biomasa, su medición puede ser utilizada para caracterizar variables y parámetros cinéticos que intervengan en el proceso.

En sistemas biológicos complejos, donde hay múltiples organismos y sustratos la tasa de consumo de oxígeno corresponde a la suma de los consumos individuales de cada tipo de microorganismo con cada sustrato correspondiente. Por ello, se ha de tener en cuenta, que en una determinación respirométrica la medición es una tasa de consumo observada que describe a la población en su conjunto. Esta descripción resulta de mayor utilidad para aplicaciones de modelamiento.

En términos puramente bioquímicos, la respiración es el proceso de generación metabólica de ATP (adenosín trifosfato), en el cual un compuesto sirve como donador de electrones y un compuesto inorgánico sirve como aceptor, como por ejemplo: O_2 , NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , etc. Cuando el aceptor de electrones es oxígeno se denomina *respiración aeróbica*.

Para describir el proceso de respiración existen dos enfoques: el tradicional y el de muerte-regeneración. En ambos se indica que el crecimiento de biomasa es un proceso que consume oxígeno. En el primero se considera que el decaimiento celular es un proceso que consume oxígeno, generando material particulado inerte como producto (Figura 1.15(a)). En el segundo enfoque se considera que el decaimiento celular no consume oxígeno y que, además de producir material particulado inerte, produce sustrato de lenta degradación (Figura 1.15(b)). Este último enfoque es el adoptado en el ASM1. De acuerdo a ambos enfoques, si se corta la entrada de materia biodegradable al sistema, la tasa de respiración decrecerá gradualmente hasta que toda la biomasa haya decaído. La tasa de respiración durante este proceso es llamada *tasa de respiración endógena*. En el caso contrario, cuando hay entrada de materia orgánica biodegradable, el proceso se conoce como *respiración exógena*.



(a) La materia orgánica rápidamente biodegradable (S_S), es consumida para el crecimiento de biomasa. El decaimiento produce material inerte particulado, (X_P), consumiendo oxígeno

(b) En el decaimiento se produce tanto materia inerte como lentamente biodegradable (X_S), la cual es regenerada en el sistema mediante la hidrólisis

Figura 1.15: Modelos del proceso de respiración aeróbica

Como no es posible medir la tasa de respiración directamente en la biomasa, se mide el consumo de oxígeno en el medio, ya sea en disolución acuosa o en fase gaseosa. Cuando la medición se realiza en fase acuosa el balance de oxígeno es representado por la Ecuación 1.3.

$$\frac{d(V_L O_2)}{dt} = Q_e O_{2,e} - Q_s O_2 + V_L K_L a (O_2^* - O_2) - V_L r_O \quad (1.3)$$

Por otra parte si se realiza la medición en fase gaseosa el balance de oxígeno se representa por la Ecuación 1.4.

$$\frac{d(V_G C_O)}{dt} = F_e C_{O,e} - F_s C_O - V_L K_L a (O_2^* - O_2) \quad (1.4)$$

La elección entre uno y otro sistema depende de la disponibilidad de los instrumentos para el montaje y el criterio del experimentador.

1.2. Estructura del Trabajo

El presente trabajo se estructura en distintas etapas que corresponden a las convencionales para cualquier modelamiento matemático. Ellas son:

Descripción del proceso y definición del problema

Un modelamiento puede desarrollarse para distintos objetivos, y dependiendo de ellos debe establecerse la mejor manera de desarrollar el trabajo. Se definen las variables objetivo del modelamiento y los puntos en que se desean describir. Además se debe recopilar la información atinente a la operación del proceso.

Estructuración del modelo

Una propuesta inicial de modelo es desarrollada, dejando establecidos los vectores de estado y los conjuntos de ecuaciones que describen cada unidad de proceso presente en la zona de la planta que se modela. En este caso, el reactor de oxidación biológica y el clarificador que lo sigue. Esta etapa del proceso se describe en el capítulo 2.

Determinación de parámetros y condiciones iniciales

Deben determinarse valores para cada parámetro del modelo, además de los valores iniciales del vector de estado en cada flujo considerado. El capítulo 3 describe el desarrollo de esta tarea.

Validación del modelo

Se desarrolla una plataforma de simulación para obtener estimaciones del vector de estado con el modelo. Se analiza la capacidad de predicción del modelo y su dinámica.

Las etapas antes descritas son desarrolladas en forma secuencial, sin embargo, resultados de cada etapa pueden aportar información para realizar modificaciones

en cualquier etapa anterior. Por esta razón, el trabajo de modelamiento tiene un carácter iterativo.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Desarrollar un modelo predictivo dinámico para el tratamiento biológico de la planta de tratamiento de residuos líquidos en una planta de celulosa con blanqueo ECF.

1.3.2. Objetivos Específicos

Los objetivos específicos han sido agrupados de acuerdo a las distintas etapas del trabajo.

Descripción el proceso y definición el problema

1. Adquirir conocimientos generales sobre el proceso productivo de la celulosa Kraft blanqueada
2. Realizar una descripción general del proceso de la planta de tratamiento

Estructuración del modelo para el tratamiento biológico

1. Seleccionar el modelo biológico base entre los modelos publicados para lodos activados
2. Estudiar la fenomenología de remoción biológica de ion clorato
3. Extender el modelo base derivando una expresión cinética para la remoción de ion clorato basada en la fenomenología del proceso
4. Describir la hidráulica del proceso con un modelo de tanques en serie
5. Aplicar un modelo puntual de sedimentación para el clarificador del tratamiento biológico

Determinación de parámetros y condiciones iniciales

1. Recopilar y validar los datos de diseño y operación de planta a ser usados en el desarrollo del modelo
2. Caracterizar los RILES estudiados en función de las variables del modelo
3. Estimar condiciones iniciales para el vector de estado en cada punto
4. Determinar los parámetros estequiométricos y cinéticos del modelo

Validación del modelo

1. Implementar una plataforma de simulación
2. Caracterizar las concentraciones de las variables predichas por el modelo a lo largo del sistema de reacción, con entrada constante, en estado estacionario
3. Determinar la capacidad de predicción del modelo comparando sus predicciones frente a datos medidos en planta

1.4. Alcances

El presente trabajo busca desarrollar un modelo matemático para un sistema altamente complejo por la cantidad de relaciones físicas, químicas y biológicas que se establecen. El desarrollo de un modelo de estas características debe ser realizado de manera iterativa, mejorando la precisión y la profundidad del análisis en cada iteración. Como el trabajo de memoria de título dispone de un tiempo bastante limitado para su ejecución sólo se llevará a cabo la primera iteración, Mejoramientos del modelo basados en los resultados de su aplicación serán abordados en proyectos futuros.

El modelo a desarrollar describirá la evolución de variables asociadas a materia orgánica, nitrógeno y clorato, en todo el espacio del sistema de reacción. Se considerará un modelo publicado como base, asumiendo como válidas la mayor parte de sus expresiones matemáticas. Al modelo base se le acoplarán las expresiones necesarias para describir la remoción de ion clorato.

La mayor parte de los parámetros del modelo se obtendrán de referencias bibliográficas. Se pondrá énfasis en determinar aquellos que tengan realación con la materia orgánica. Además se diseñará un montaje experimental que tenga el potencial para la determinación de otros parámetros que se desee estudiar, realizar una mejor caracterización de los RILES o hacer otros estudios en el tratamiento biológico no relacionados con el modelo.

Se buscará implementar una plataforma de simulación que sea simple y eficiente. El mejoramiento de la interfaz y la integración con las herramientas que actualmente se usan en planta se realizará en proyectos futuros. Es requisito del desarrollo de la plataforma, que tenga una alta flexibilidad para facilitar las tareas de integración.

El análisis de la capacidad de predicción del modelo será realizado con los datos disponibles al término del periodo destinado para el trabajo, que corresponden a datos de mediciones fisicoquímicas de entrada y salida del tratamiento biológico. Se recomienda realizar mediciones adicionales a lo largo de todo el sistema de reacción del tratamiento biológico para poder realizar una adecuada caracterización de cada reactor involucrado.

Finalmente, se espera que el modelo desarrollado sirva como herramienta para la optimización del proceso y para avanzar hacia la formulación de estrategias de control operacional, sin embargo, sólo el desarrollo del modelo corre por cuenta de este trabajo, la aplicación del modelo para los fines mencionados será realizada por la empresa.

Capítulo 2

Desarrollo del Modelo

El desarrollo del modelo comprende varias etapas. En primer lugar, deben seleccionarse las variables a describir de acuerdo a los objetivos del modelamiento. Luego, se debe definir un set de ecuaciones que represente las relaciones que se establecen entre las variables en cada unidad de proceso. Como se trata de un modelo dinámico, el origen de estas ecuaciones son los balances de masa dinámicos del sistema.

Dada la complejidad del proceso, se empleó como base el modelo ASM1 y se modificó para cumplir con los requerimientos de la presente aplicación. Además, se modeló el reactor de flujo pistón como una cascada de reactores de mezcla completa, sólo para facilitar la posterior implementación de la plataforma de simulación. El clarificador fue modelado como un separador puntual sin reacción. A continuación se detallan los pasos del desarrollo del modelo.

2.1. Selección del Modelo Base

Los modelos ASM han sido concebidos para servir de punto inicial para el desarrollo de otros modelos para sistemas particulares. Entre ellos ha de escogerse el más adecuado para la presente aplicación.

En primer lugar, por no contar con suficiente información de planta sobre la evolución de los compuestos fosforados no se considerará ninguna variable relacionada. Esto descarta la utilización del modelo ASM2 o ASM2d.

En segundo lugar, se debe considerar el tipo de residuo con que se trabaja. En RILES de celulosa existe una elevada concentración de material biodegradable de alto peso molecular, por lo que la hidrólisis constituye uno de los procesos más importantes a describir. Esto coincide con el enfoque del ASM1.

Finalmente, al comparar las vías metabólicas propuestas en el ASM3 y el ASM1 (Figura 1.11), se observa que la representación propuesta por el ASM3 da una idea equivocada de la fenomenología del proceso al separar los sistemas autotrófico y heterotrófico. Como en este trabajo se busca adquirir conocimiento sobre los fenómenos básicos que rigen al proceso, la representación metabólica del ASM1 resulta mucho más adecuada.

Por las razones expuestas anteriormente, el modelo ASM1 será considerado como base para el modelo desarrollado.

2.2. Extensión del Modelo

El modelo escogido como base es conceptualmente correcto, sin embargo, a la hora de aplicarlo se deben efectuar varias modificaciones para adaptarlo al sistema que se busca modelar. Las modificaciones efectuadas se describen a continuación.

2.2.1. Material particulado

El modelo ASM1 usa dos variables para describir el material particulado no biodegradable: el particulado inerte y el material proveniente del decaimiento celular. En la práctica se hace difícil diferenciar entre estas dos variables, por lo cual serán consideradas como una sola (X_I).

2.2.2. Alcalinidad

En el ASM1 se incluye la variable S_{ALK} para monitorerar los cambios de pH. Para la planta en estudio la alcalinidad no es una perturbación, ya que es controlada en la etapa previa de neutralización. Además, el pH del reactor permanece en un rango estable en condiciones normales de operación.

2.2.3. Limitación de nitrógeno amoniacal

El modelo ASM1 fue concebido originalmente para ser aplicado en plantas de tratamiento de aguas servidas, donde las concentraciones de nitrógeno amoniacal son del orden de los 10mg/L , por lo que al aplicar el modelo a otros procesos, como plantas de tratamiento de residuos de celulosa se llega a estimar concentraciones negativas para esta variable; situación que ya había sido advertida por Bolmstedt[5] y corregida en el ASM2[14].

Para corregir esta situación se debe incluir un término de limitación de nitrógeno amoniacal (Ecuación 2.1) a las tasas de crecimiento heterótrofo. A pesar que el crecimiento de organismos heterótrofos no está realmente limitado por nitrógeno amoniacal, se debe incluir un término de limitación para realizar una adecuada predicción en sistemas con baja concentración de esta variable.

$$\left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \quad (2.1)$$

2.2.4. Inclusión del clorato al modelo

El clorato, variable de gran importancia en plantas de celulosa con blanqueo ECF, no ha sido incluida en ningún modelo matemático de plantas de tratamiento. En el presente trabajo se busca llenar ese vacío proponiendo una expresión para su cinética de degradación, que cumpla con los fenómenos observados en los últimos años y descritos en la sección 1.4.

La expresión propuesta debe recoger las siguientes observaciones:

1. La remoción de clorato es inhibida por oxígeno
2. La remoción de nitrato es preferente frente a la de clorato

La expresión que describe el proceso asociado en el ASM1, es la tasa de respiración anaeróbica por parte de organismos heterotróficos (Ecuación 2.2).

$$r_{\text{NO}_3^-} = \eta_g \mu_{max,H} \left(\frac{S_S}{S_S + K_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \right) X_{BH} \quad (2.2)$$

La expresión anterior queda limitada a la respiración anaeróbica con nitrato como aceptor de electrones, cuando el aceptor de electrones es clorato, la expresión propuesta es la Ecuación 2.3.

$$r_{ClO_3^-} = \eta_g \mu_{max,H} \left(\frac{S_S}{S_S + K_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{ClO_3}{ClO_3 + K_{ClO_3}} \right) \left(\frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{BH} \quad (2.3)$$

Como la respiración anaeróbica puede realizarse con cualquiera de los dos aceptores, la expresión global será la suma de las Ecuaciones 2.2 y 2.3. El contexto y la aplicación de las expresiones anteriores se discute con más detalle en la sección siguiente.

2.3. Modelo Propuesto

En esta sección se presentan todas las ecuaciones del modelo para el reactor de oxidación biológica, considerando los elementos expuestos en las secciones previas del capítulo.

2.3.1. El vector de estado

El vector de estado considerado para el modelo es el siguiente:

$$\hat{x} = \begin{pmatrix} S_I \\ S_S \\ X_I \\ X_S \\ X_{BH} \\ X_{BA} \\ O_2 \\ S_{NO} \\ S_{NH} \\ S_{ND} \\ X_{ND} \\ \text{ClO}_3^- \\ \text{Cl}^- \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Se consideran las mismas variables que en ASM1 para describir la materia orgánica y las especies nitrogenadas. La mayor diferencia es la inclusión del clorato. Además, se incluye el cloruro para monitoreo, ya que es un parámetro normado por el D.S.90¹.

2.3.2. Procesos

El modelo considera 8 procesos. Cada cual tiene su propia expresión cinética asociada. Ellos son:

Crecimiento aeróbico de organismos heterótrofos

$$r_1 = \mu_{max,H} \left(\frac{S_S}{S_S + K_s} \right) \left(\frac{O_2}{O_2 + K_{OH}} \right) \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) X_{BH} \quad (2.5)$$

¹El Decreto Supremo 90, regula la descarga de residuos líquidos a aguas marianas y continentales superficiales en la República de Chile

Las bacterias heterotróficas respiran usando sustrato biodegradable soluble y oxígeno como aceptor de electrones. El término de nitrógeno amoniacal es incluido por las razones expuestas en la sección previa.

Crecimiento anaeróbico de organismos heterótrofos

El término cinético tiene dos compnentes, según el aceptor de electrones que se use.

$$r_{2,\text{NO}_3^-} = \eta_g \mu_{max,H} \left(\frac{S_S}{S_S + K_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + O_2} \right) \left(\frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \right) \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) X_{BH} \quad (2.6)$$

$$r_{2,\text{ClO}_3^-} = \eta_g \mu_{max,H} \left(\frac{S_S}{S_S + K_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + O_2} \right) \left(\frac{\text{ClO}_3}{\text{ClO}_3 + K_{\text{ClO}_3}} \right) \left(\frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) X_{BH} \quad (2.7)$$

$$r_2 = r_{2,\text{NO}_3^-} + r_{2,\text{ClO}_3^-} \quad (2.8)$$

El término η_g (aproximadamente igual a 0,8), se introduce para tomar en cuenta el hecho que los procesos anaeróbicos tienen cinéticas más lentas que los aeróbicos. El término K_{OH} se encuentra en el numerador para denotar que el oxígeno es un inhibidor de este proceso.

Crecimiento aeróbico de organismos autótrofos

$$r_3 = \mu_{max,A} \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \left(\frac{O_2}{O_2 + K_{OA}} \right) X_{BA} \quad (2.9)$$

Los organismos autótrofos usan sólo compuestos inorgánicos para su crecimiento. En este caso se consideran: nitrógeno amoniacal y oxígeno.

Decaimiento de organismos heterótrofos

$$r_4 = b_H X_{BH} \quad (2.10)$$

Decaimiento de organismos autótrofos

$$r_5 = b_A X_{BA} \quad (2.11)$$

Amonificación de nitrato orgánico soluble

$$r_6 = k_a S_{ND} X_{BH} \quad (2.12)$$

Bacterias heterótrofas son capaces de metabolizar el compuestos orgánicos nitrogenados, liberando nitrógeno amoniacal para dejarlo nuevamente biodisponible.

Hidrólisis de materia orgánica biodegradable particulada

$$r_7 = k_h \left(\frac{X_S/X_{BH}}{X_S/X_{BH} + K_X} \right) \left[\left(\frac{O_2}{O_2 + K_{OH}} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + O_2} \right) \right. \\ \left. \left[\left(\frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \right) + \left(\frac{ClO_3}{ClO_3 + K_{ClO_3}} \right) \left(\frac{K_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] \right] X_{BH} \quad (2.13)$$

La cinética de hidrólisis depende de la proporción de sustrato frente a biomasa heterotrófica. El proceso de desarrolla en condiciones aeróbicas y anaeróbicas.

Hidrólisis de nitrógeno orgánico particulado

$$r_8 = r_7 X_{ND}/X_S \quad (2.14)$$

La hidrólisis de nitrógeno orgánico particulado se realiza con la misma cinética que la de materia orgánica particulada, pero proporcional a sus concentraciones relativas.

2.3.3. Balances de masa

El modelo está descrito por 13 ecuaciones diferenciales simultaneas que corresponden al balance de masa dinámica con respecto a cada especie. Ellas se presentan a continuación. A cada reactor que se le aplica el modelo se considera de mezcla completa, por lo que la concentración de salida se toma igual a la concentración al interior del reactor. Los subíndices “in” denotan concentración en el flujo de entrada.

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{I,in} - S_I) \quad (2.15)$$

$$\frac{dS_S}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{S,in} - S_S) - \frac{1}{Y_H}r_1 - \frac{1}{Y_H}r_2 + r_6 \quad (2.16)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{Q}{V}(X_{I,in} - X_I) + f_p r_4 + f_p r_5 \quad (2.17)$$

$$\frac{dX_S}{dt} = \frac{Q}{V}(X_{S,in} - X_S) + (1 - f_p) r_4 + (1 - f_p) r_5 - r_6 \quad (2.18)$$

$$\frac{dX_{BH}}{dt} = \frac{Q}{V}(X_{BH,in} - X_{BH}) + r_1 + r_2 - r_4 \quad (2.19)$$

$$\frac{dX_{BA}}{dt} = \frac{Q}{V}(X_{BA,in} - X_{BA}) + r_3 - r_5 \quad (2.20)$$

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{Q}{V}(O_{2,in} - O_2) - \frac{1 - Y_H}{Y_H}r_1 - \frac{4,57 - Y_A}{Y_A}r_3 + \frac{Q_{air}}{V}C_{air} + K_L a(O_2^* - O_2) \quad (2.21)$$

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{NO,in} - X_{NO}) - \frac{1 - Y_H}{2,86 Y_H}r_{2,NO_3^-} + \frac{1}{Y_A}r_3 \quad (2.22)$$

$$\frac{dS_{NH}}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{NH,in} - S_{NH}) - i_{XB}r_1 - i_{XB}r_2 - \left(i_{XB} - \frac{1}{Y_A}\right)r_3 + r_6 \quad (2.23)$$

$$\frac{dS_{ND}}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{ND,in} - S_{ND}) - r_6 + r_8 \quad (2.24)$$

$$\frac{dX_{ND}}{dt} = \frac{Q}{V}(X_{ND,in} - X_{ND}) + (i_{XB} - f_p i_{XE})r_4 + (i_{XB} - f_p i_{XE})r_5 - r_8 \quad (2.25)$$

$$\frac{dClO_3^-}{dt} = \frac{Q}{V}(ClO_3^-_{in} - ClO_3^-) - Y_{ClO_3^-}r_{2,ClO_3^-} \quad (2.26)$$

$$\frac{dCl^-}{dt} = \frac{Q}{V}(Cl^-_{in} - Cl^-) + Y_{ClO_3^-}r_{2,ClO_3^-} \quad (2.27)$$

La justificación de los coeficientes estequiométricos para las primeras 11 ecuaciones ha sido explicada por Henze en el reporte del ASM1 [14]. La novedad es la inclusión del término $Y_{ClO_3^-}$, el cual denota el rendimiento de remoción de clorato por unidad de sustrato consumida, rendimiento que es distinto a cuando oxígeno o nitrato son usados como aceptores de electrones. Aproximaciones de este valor podrían hacerse de las cinéticas de remoción de clorato reportadas[20], sin embargo, se optó por dejarlo como un parámetro de ajuste del modelo.

2.4. Modelo Hidráulico para el Reactor de Flujo Pistón

En modelos como el propuesto en la sección anterior suponer la hipótesis de mezcla completa resulta muy cómodo para escribir expresiones matemáticas más

simples y además facilita la tarea del diseño de una plataforma de simulación. La aplicabilidad de esta hipótesis a cada reactor debe ser verificada. En el presente sistema hay un reactor que presenta un flujo pistón evidente, por lo cual, debe escogerse otra representación para su hidráulica, de modo que las ecuaciones del modelo sean aplicables. Esto pone en evidencia que existe una íntima relación entre el modelo de procesos y el modelo hidráulico. Debe entenderse que el analizarlos en forma separada sólo obedece a la necesidad de exponer la estructura del modelo de la manera más inteligible posible, sin embargo, existe una relación simbiótica entre estos elementos.

Básicamente, existen dos opciones para modelar la hidráulica de un reactor de este tipo, ellas son: el modelo de dispersión y el modelo de tanques en serie[18]. Otros modelos son, principalmente, combinaciones de ellos. El modelo de tanques en serie tiene la gran ventaja que permite independizarse de las integrales características del flujo pistón, simplificando enormemente la matemática, lo que no ocurre al aplicar un modelo de dispersión.

2.4.1. Fórmula de Chambers

En el modelo de tanques en serie el objetivo es determinar el número de reactores de mezcla completa, en serie, de un volumen determinado, que mejor describe la hidráulica del sistema.

Chambers[6], analizó un considerable número de reactores de lodos activados, logrando relacionar su geometría con el número de reactores en serie que representa su hidráulica. La fórmula empírica establecida se presenta en la Ecuación 2.28.

$$N = \frac{7,4 L Q (1 + R)}{B H} \quad (2.28)$$

Donde L es el largo, en m ; Q es el flujo volumétrico que pasa por el reactor, en m^3/s ; R es la tasa de recirculación, adimensional; B es el ancho, en m , y H es la altura, también en m .

El reactor en estudio no tiene la forma de paralelepípedo que se requiere para aplicar la fórmula (Figura 1.4), sin embargo, es posible hacer una aproximación geométrica para hacer la fórmula aplicable. Una vez hecho esto, los resultados que se obtienen se muestran en la Tabla 2.1 y, la aproximación geométrica asociada se detalla en el Apéndice A.

Reactor	N	$\langle N \rangle$
A	1,01	1
B	1,27	1
C	0,56	1
D	7,75	8
Total	10,56	11

Tabla 2.1: Número de reactores en serie equivalentes obtenidos con la fórmula de Chambers. La segunda columna muestra el número obtenido y la tercera la aproximación entero más próximo

Considerando los resultados anteriores, se modela el reactor de flujo pistón como una cascada de 8 reactores de mezcla completa de 4.500 m^3 cada uno.

2.4.2. Distribución de tiempo de residencia

Otra manera de establecer el número de reactores para el modelo de tanques en serie es realizar un experimento de trazador, es decir, inyectar un pulso de un compuesto conservativo y medir su distribución de edades de salida[17]. Algunos trazadores comúnmente usados son: sales como LiCl, rodamina o trazadores radioactivos.

En el caso de la planta en estudio, existe una especie conservativa que se mide rutinariamente: el ion sulfato. Las mediciones se realizan a la entrada del tratamiento biológico y a la salida del tratamiento de RILES.

Analizando datos de mediciones de sulfato se encontró un peak en la entrada del tratamiento biológico que se vio reflejado en la salida (Figura 2.1), tal como un experimento de distribución de tiempo de residencia (DTR).

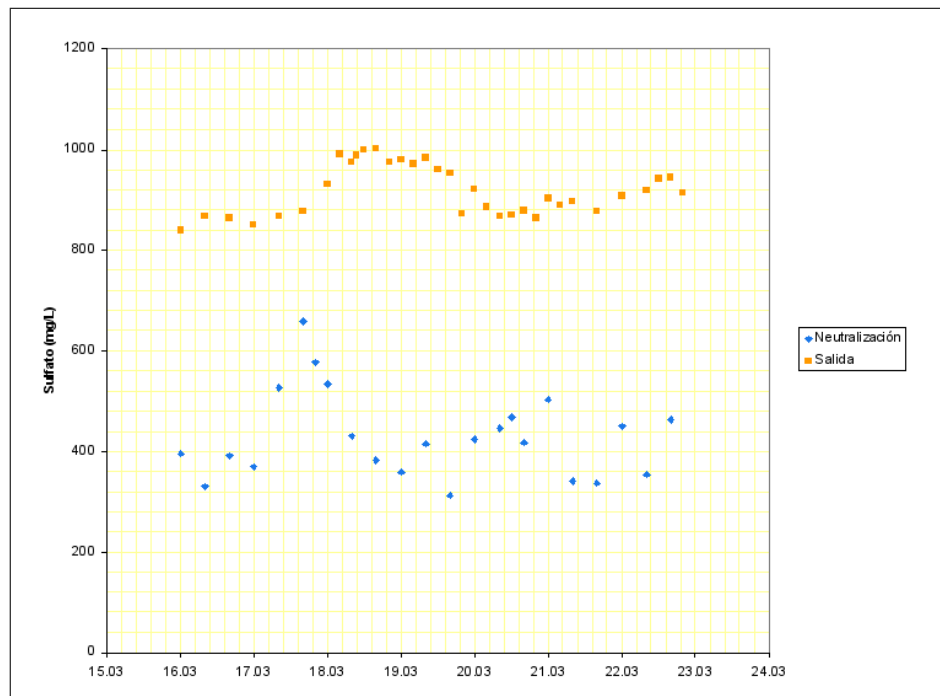


Figura 2.1: Peak de sulfato medido. La curva “Neutralización” representa la entrada al tratamiento biológico, ya que se trata de una medición hecha a la salida del reactor de neutralización. La curva “Salida” corresponde al flujo que sale al río

Las curvas de la Figura 2.1 tienen una diferencia en el nivel de base. Esto se debe a que hay dos aportes de sulfato entre los puntos de medida, ambos en la operación de coagulación: sulfato de aluminio y ácido sulfúrico². Los datos normalizados se muestran en la Figura 2.2.

²el ácido sulfúrico se usa para bajar el pH a 5,4, necesario para la reacción del sulfato de aluminio

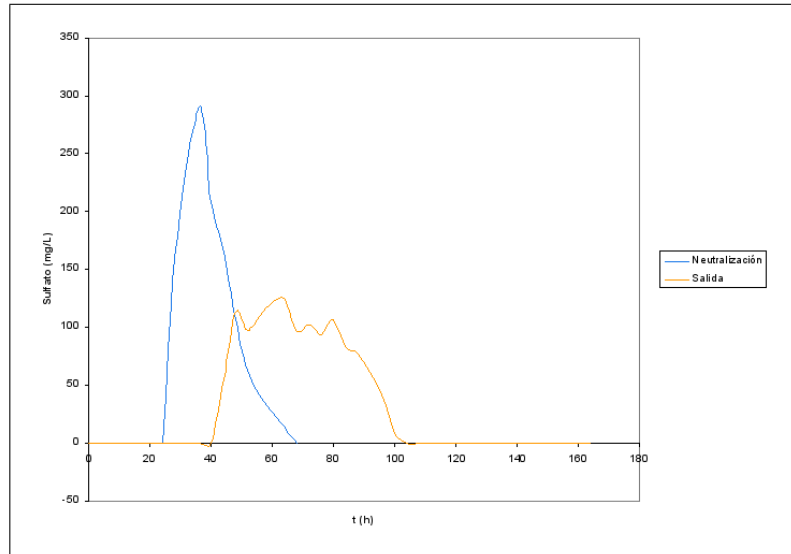


Figura 2.2: Datos normalizados de distribución de tiempos de residencia

Las varianzas de las curvas se relacionan con el número de reactores para el modelo de tanques en serie según la Ecuación 2.29, de donde se obtiene un valor de $N = 13$.

$$\sigma_{salida} - \sigma_{entrada} = \frac{\bar{t}}{N} \quad (2.29)$$

Este resultado tiene concordancia con lo obtenido usando la fórmula empírica. La diferencia puede explicarse considerando que entre la salida del reactor flujo pistón y la salida del tratamiento de RILES existen varias unidades de proceso (como el clarificador, el reactor de coagulación-floculación y el FAD), que pueden provocar algún grado de dispersión al pulso de entrada. Además, para un modelo de tanques en serie la diferencia entre 11 y 13 tanques es muy poca (Figura 2.3). Tomando en cuenta estos elementos se fortalece la decisión de considerar al reactor de flujo pistón como una cascada de 8 reactores de 4.500 m^3 cada uno.

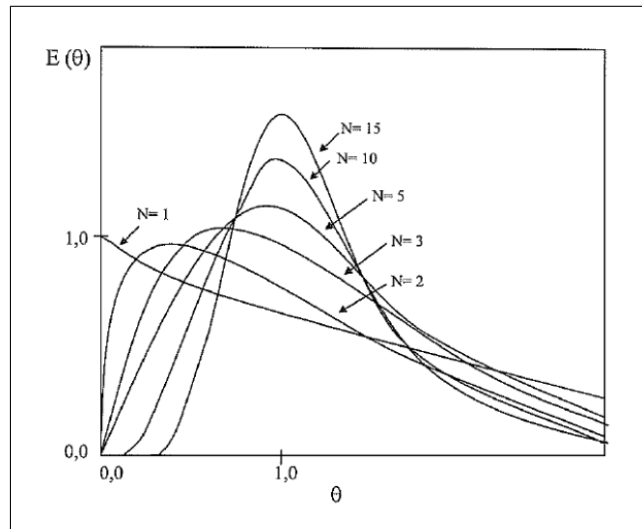


Figura 2.3: Curvas de DTR para distintos valores de N (Fuente: [18])

2.5. Modelo del Sedimentación

Analizando datos de la operación del clarificador se encontró que la eficiencia de remoción de sólidos permanece estable entre 99,6 y 99,9% (Figura 2.4), por lo cual, modelarlo como un separador puntual, sin reacción, resulta adecuado para el sistema en estudio. No obstante, se debe incluir un tanque buffer³ para representar el tiempo de retención hidráulico del clarificador. Además, como parte de la recirculación es recogida sobre el manto de lodos, y por ende su concentración de sólidos suspendidos es menor a la de la purga, se debe incluir otro separador para el flujo sedimentado del primer separador. Un esquema del modelo se representa en la Figura 2.5.

³tanque de un volumen equivalente al clarificador, sin reacción

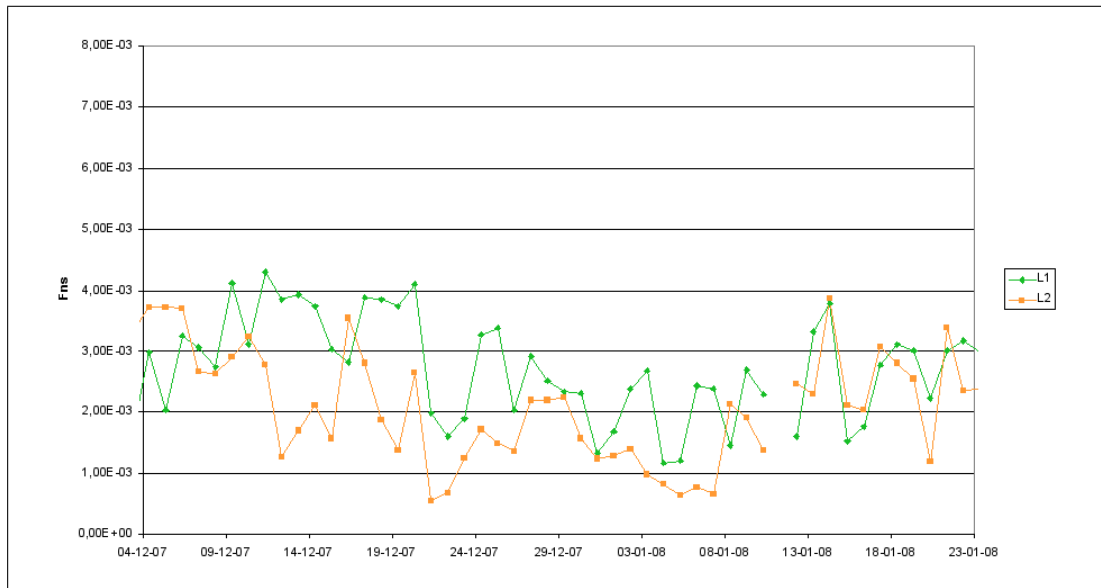


Figura 2.4: Eficiencia de remoción de sólidos suspendidos del clarificador para un periodo de 50 días, para ambas líneas de proceso. Se observa que la fracción no soluble (Fns), es decir, la fracción del flujo másico de sólidos suspendidos que no sedimenta toma valores entre $1 \cdot 10^{-3}$ y $1 \cdot 10^{-3}$, que equivale a hablar de una eficiencia de remoción entre el 99,6 y 99,9 %

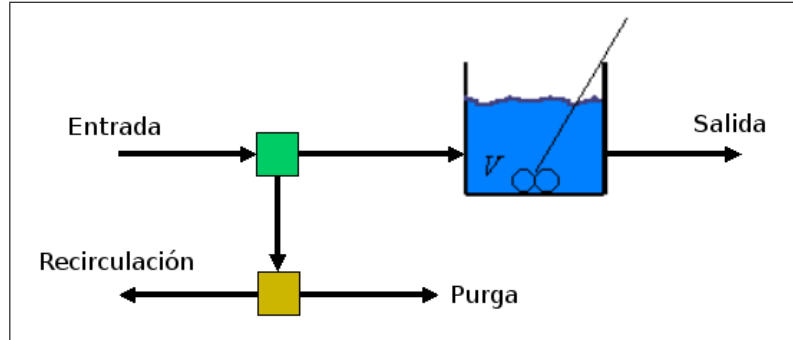


Figura 2.5: Diagrama del modelo considerado para el clarificador

Se considera la eficiencia del separador 1 como un 99,7 %, basado en flujo másico. La eficiencia del separador 2 se considera de 97 %⁴. El tanque buffer tiene un volumen igual al clarificador, es decir, 12.400 m^3 .

⁴Indica que un 97 % del flujo másico se va por la recirculación

2.6. Diagrama del Modelo

Un diagrama general del modelo considerado, se presenta en la Figura 2.6.

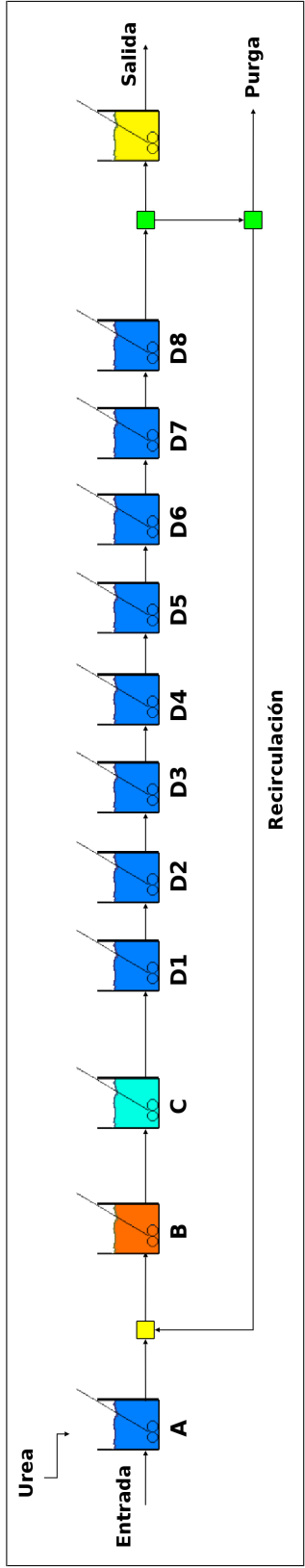


Figura 2.6: Diagrama del modelo. Cada reactor azul es un reactor aireado de 4.500 m^3 , el reactor anaranjado es un reactor anaeróbico de 5.500 m^3 , el reactor celeste es un reactor aireado de 2.350 m^3 , el reactor amarillo es un tanque buffer de 12.350 m^3 , el cuadrado amarillo es un combinador de flujo y cada cuadrado verde es un separador

Capítulo 3

Determinación de Parámetros y Condiciones Iniciales

El modelo propuesto se representa mediante un set de ecuaciones diferenciales simultáneas. Para poder resolverlas y, así obtener predicciones del vector de estado en distintos puntos e instantes, se requiere aplicar métodos numéricos, tales como Runge-Kutta o el algoritmo de Adams¹. Sin importar el algoritmo usado, el resolver el sistema siempre constituye un problema de valor inicial, en los cuales debe conocerse un valor del vector de estado al inicio de la simulación, en todo punto donde se aplique el sistema de ecuaciones. La Ecuación 3.1 da una representación general de este tipo de problemas.

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) \tag{3.1}$$

$$x(t = 0) = x_0$$

Para poder llevar a cabo la simulación del proceso, aparte de conocer las condiciones iniciales, debe tenerse una estimación de cada parámetro involucrado en el sistema de ecuaciones. Como el modelo propuesto está basado en la fenomenología del proceso es posible utilizar un único set de parámetros para describir todos los reactores, aún cuando estos tengan distintas funciones o características de operación.

¹GNU Octave lo utiliza en su herramienta para resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales: *lsode*

Un tercer elemento que debe caracterizarse es el flujo de entrada, su composición es el factor más determinante en los resultados de la simulación.

El presente capítulo detalla la estimación de los componentes del modelo explicitados en los párrafos anteriores.

3.1. Caracterización del Flujo de Entrada

Para caracterizar el flujo de entrada se hizo uso de mediciones rutinarias de laboratorio. Como las mediciones corresponden a muestras compuestas de 4, 8 o 24 horas, se trabajó con valores medios de 6 meses, periodo considerado suficientemente largo para obtener una descripción confiable. Los datos usados se presentan en la Tabla 3.1.

Variable	Media	σ_{est}	Unidad
<i>Flujo</i>	451,5	89,7	<i>L/s</i>
<i>DQO</i>	823	129,3	<i>mg/L</i>
<i>DBO₅</i>	467,46	90,5	<i>mg/L</i>
<i>SST</i>	61,73	14,2	<i>mg/L</i>
<i>N_{Kjheldal}</i>	2,40	0,487	<i>mg/L</i>
NO_2^-	0,46	1,099	<i>mg/L</i>
NO_3^-	0,81	0,304	<i>mg/L</i>
NH_4^+	0,03	0,032	<i>mg/L</i>
ClO_3^-	38,51	22,93	<i>mg/L</i>
Cl^-	240,2	42,2	<i>mg/L</i>

Tabla 3.1: Valores medios de mediciones rutinarias a la entrada del tratamiento biológico

El modelo trabaja en el espacio vectorial de las variables ASM (S_S , X_{BH} , etc), las cuales no son directamente medidas en ningún análisis rutinario. Por esta razón, se debe definir una función de transformación entre el espacio de las variables medidas (representadas en la Tabla 3.1), al espacio de las variables ASM y caracterizar la entrada del modelo en función de ellas.

3.1.1. Partición de materia orgánica

Para caracterizar las variables asociadas a materia orgánica entrante se hace uso de las mediciones fisicoquímicas asociadas: *DQO*, *DBO* y *SST*.

En primer lugar, la *DQO* total corresponderá a la suma de todas las variables asociadas a materia orgánica (Ecuación 3.2).

$$DQO = X_I + X_S + S_S + S_I + X_{BH} + X_{BA} \quad (3.2)$$

Una aproximación que podría hacerse sería despreciar la biomasa entrante, como se recomienda en los protocolos de calibración publicados[15, 32], sin embargo, no es aplicable en el reactor en estudio, ya que como la recirculación entra al reactor B, habría nula remoción de sustrato en el reactor A, lo que contradice lo observado en planta.

Es posible hacer una mejor estimación de estas variables a partir de los *SST*. En el licor mezclado, se puede aproximar la biomasa a los sólidos suspendidos volátiles (*SSV*) [21].

$$X_{BH} + X_{BA} = SSV \quad (3.3)$$

Los *SSV* pueden estimarse a partir del porcentaje de cenizas en los *SST*, que ha sido medido rutinariamente en planta, tomando valores entre 24,1 y 29,5%, con un valor medio de 26,6%.

$$SSV = \frac{(100 - \text{cenizas})}{100} SST \quad (3.4)$$

Para tener una idea aproximada acerca de la cantidad de biomasa en la entrada se hizo un conteo celular en placas, comparando la cantidad de células a la entrada del tratamiento biológico con las células en la entrada del reactor D. Fotografías de lo obtenido se muestran en la Figura 3.1. Los resultados de conteo se muestran en la Tabla 3.2.

Punto	Concentración miles de <i>ufc</i>/mL
Entrada tratamiento biológico	40
Entrada reactor D	158

Tabla 3.2: Resultados de conteo celular

De los resultados se desprende que la biomasa a la entrada del tratamiento biológico es del orden del 25% de la biomasa en el reactor D, sin embargo, en el conteo no se usó un medio de cultivo específico, ni tampoco se consideraron

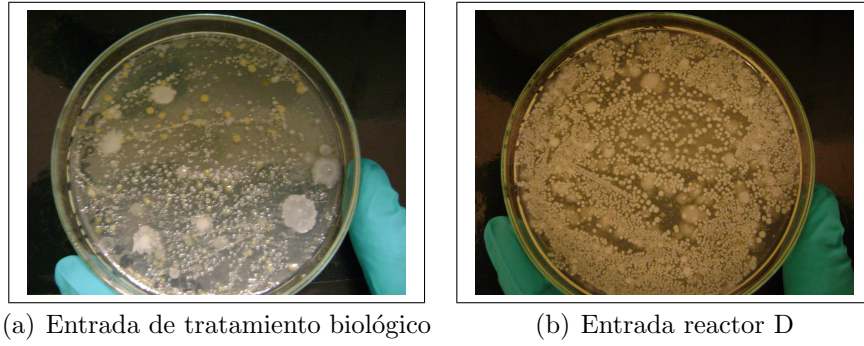


Figura 3.1: Fotografías de conteo en placas

bacterias anaeróbicas formadas en el reactor B, que permanecen en el sistema. Por estas razones, se considera que el resultado obtenido tiene un carácter puramente referencial y sólo debe usarse para establecer un orden de magnitud, no obstante, se considera que la aproximación hecha representa mejor la situación observada en el sistema que la hipótesis de valor nulo para la biomasa a la entrada.

Teniendo una estimación de la biomasa total, se debe estimar cuánto de esa biomasa corresponde a organismos heterotróficos y cuánto a autotróficos. Se sabe que en un sistema de estas características la mayor parte será heterotrófico, del orden del 75 al 95 %. Para el análisis realizado en este trabajo se consideró un 90 %. La comprobación de esta suposición puede realizarse en la etapa de validación del modelo.

$$X_{BH} = 0,9 SSV \quad (3.5)$$

$$X_{BA} = 0,1 SSV \quad (3.6)$$

Resta estimar 4 variables asociadas a la materia orgánica. Para ello puede hacerse uso de las Ecuaciones 3.7 y 3.8, que representan condiciones adicionales que cumplen estas variables.

$$DQO_s = S_I + S_S \quad (3.7)$$

$$SST = X_I + X_S + X_{BH} + X_{BA} \quad (3.8)$$

Si se está trabajando con valores conocidos de salida S_I puede estimarse como la DQO soluble a la salida del tratamiento. En otro caso, por ejemplo, si se está usando el modelo para hacer una predicción futura, este valor puede estimarse en laboratorio como se describe en [27] o determinando S_S según se describe en [33] y utilizando la Ecuación 3.7.

Una vez determinados S_I y S_S , sólo quedarían X_I y X_S por determinar. La relación que exista entre ellas tiene que ver con la biodegradabilidad del RIL, la que

se mide en la DBO_5 . Luego, podría hacerse la estimación propuesta en la Ecuación 3.9.

$$\frac{DBO_5}{DQO} = \frac{X_S}{X_I} \quad (3.9)$$

El problema de usar la DBO_5 para caracterizar radica en que tarda demasiado en medirse, sin embargo, manteniendo un adecuado monitoreo sobre los parámetros del RIL se puede estimar su biodegradabilidad en función de las condiciones de proceso aguas arriba. Ejemplo de esto es que, por experiencia del personal de operaciones, se sabe que un derrame en el laminador produce un alza de materia orgánica no degradable particulada (X_I).

3.1.2. Estimación de variables nitrogenadas

La estimación de las variables nitrogenadas tiene un solo grado de libertad, puesto que el nitrógeno amoniacal, el nitrato y el nitrito, se miden en forma rutinaria. Luego, pueden estimarse las variables S_{NH} y S_{NO} .

$$S_{NH} = \text{NH}_4^+ \quad (3.10)$$

$$S_{NO} = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- \quad (3.11)$$

La razón por la cual el NO_2^- y el NO_3^- , se suman en una sola variable es que el modelo considera un proceso de denitrificación de un paso. El proceso de denitrificación tiene dos pasos. Primero, el ion nitrato es transformado en ion nitrito antes de ser reducido a nitrógeno gaseoso[16].



En el modelo considera que el proceso puede ser representado por la reacción global.

Además se tiene la medición del nitrógeno total Kjeldahl, que cumple la siguiente relación:

$$N_{Kjeldahl} = S_{NH} + S_{ND} + X_{ND} \quad (3.14)$$

La medición de nitrógeno Kjeldahl puede hacerse con muestra completa o muestra filtrada, en el caso último se obtendría el nitrógeno Kjeldahl soluble, el cual cumple la siguiente Ecuación:

$$N_{Kjeldahl,s} = S_{NH} + S_{ND} \quad (3.15)$$

Como el nitrógeno Kjeldahl no es una medición rutinaria, puede suponerse que cumple la misma proporción soluble/total que la *DQO*.

$$\frac{DQO}{DQO_s} = \frac{N_{Kjeldahl}}{N_{Kjeldahl,s}} \quad (3.16)$$

3.1.3. Estimación de variables cloradas

Los compuestos clorados ClO_3^- y Cl^- , no requieren ninguna transformación especial, ya que ambos son medidos rutinariamente por cromatografía.

3.2. Determinación de Condiciones Iniciales

Como ya fue establecido previamente, valores para el vector de estado a $t = 0$ deben estimarse para poder resolver el sistema de ecuaciones. La información con que se contó para realizar esta estimación fue sólo datos de salida del tratamiento biológico (Tabla 3.3). Estaba presupuestado hacer una campaña de mediciones a lo largo de la cascada de reactores, sin embargo, al término del periodo presupuestado para realizar el trabajo, la gestión de la campaña no dio frutos. Se espera que estas mediciones puedan ser realizadas en un futuro cercano, mejorando las estimaciones efectuadas en el presente capítulo.

Además se cuenta con mediciones de sólidos suspendidos a la salida del reactor D, en la recirculación y en la purga.

Para poder establecer valores aproximados del vector de estado en cada flujo a partir de los datos de la tabla anterior se han hecho las siguientes consideraciones:

1. S_S decae exponencialmente a lo largo de la cascada de reactores. Esto ha sido verificado con mediciones de *DQO* soluble a lo largo del sistema de reacción

Parámetro	Valor
DQO	237,2
SST	16,57
$N_{Kjeldahl}$	1,4
NO_2	0,1
NO_3^-	0,34
NH_4^+	0,37
ClO_3^-	2,3
Cl^-	273,8

Tabla 3.3: Datos de salida del tratamiento biológico considerados para la estimación de condiciones iniciales

Flujo	SST (mg/L)
Salida Reactor D	2622
Recirculación	5029
Purga	48440

Tabla 3.4: Mediciones adicionales de SST

2. X_S decae cuando S_S alcanza un nivel bajo. Por definición, la degradación de S_S siempre tendrá una cinética mayor que la hidrólisis de X_S
3. S_I se mantiene constante
4. X_I aumenta luego desde el reactor B por un aumento del decaimiento celular
5. La biomasa crece en el reactor B por efecto de la recirculación y luego se mantiene estable hasta la salida del reactor D
6. O_2 es dado por objetivo de diseño y se mantiene con la ayuda de dos lazos de control
7. S_{NH} crece en el reactor A por efecto de la entrada de urea y luego decrece exponencialmente
8. S_{NO} decrece fuertemente en el reactor B para luego mantenerse estable en un nivel bajo (equilibrio entre hidrólisis y denitrificación)
9. S_{ND} y X_{ND} decrecen levemente a lo largo del sistema de reacción. Esto se ve reflejado en la bajada de $N_{Kjeldahl}$

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se obtienen los valores iniciales para cada flujo, los que se muestran en la Tabla 3.5.

	A	B	C	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	R
S_I	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45	216,45
S_S	487	204	131	33,4	11,1	7	6	0	0	0	0	0
X_I	301,58	473	454	500	550	600	600	646	680	690	710	85,8
X_S	19,4	170	120	100	78	53	42	33	30	26	22	0
X_{BH}	268,2	1380	1410	1520	1530	1540	1548	1556	1560	1510	1510	2800
X_{BA}	26,8	168,9	171,1	172	173	174	174,8	177	180	183	187	280
O_2	0,07	0	1,01	2,5	2,24	2,16	2	1,75	1,45	1,18	0,9	0,4
S_{NO}	0,1	0,31	0,36	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1
S_{NH}	1,78	0,2	0,2	1,05	0,75	0,35	0	0	0	0	0	0,05
S_{ND}	0,92	0,64	0,71	0,63	0,68	0,85	1,14	1,25	1,27	1,33	1,4	0,01
X_{ND}	0,28	0,41	0,39	0,28	0,23	0,19	0,14	0,09	0,05	0	0	0
ClO_3^-	38,5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
Cl^-	240,2	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4	276,4

Tabla 3.5: Valores iniciales considerados. R representa el flujo de recirculación. No se requiere estimar ni la purga ni la salida del tratamiento biológico, ya que quedan establecidos después de la primera iteración

3.3. Determinación de Parámetros

Los parámetros del modelo pueden estimarse con distintos métodos:

Recopilación bibliográfica Consiste en usar valores de parámetros reportados en otros trabajos realizados

Determinación experimental Se refiere a la medición de parámetros en escala laboratorio

Ajuste del modelo Corresponde a la minimización de errores de estimación frente a datos medidos.

A continuación se describen las estimaciones hechas con cada una de estas herramientas.

3.3.1. Estimación a partir de antecedentes bibliográficos

Bastantes modelos se han desarrollado basándose en el ASM1, en varios de los cuales se han hecho estimaciones de los parámetros del modelo. En el reporte que presenta los modelos ASM[14], se presenta un set de parámetros recomendados como punto de partida para posteriores estimaciones. Estos valores se presentan en la Tabla 3.6.

Parámetro	Valor	Unidad
Y_A	0,24	[g DQO/g N]
Y_H	0,67	[g células/g DQO]
f_p	0,08	[]
i_{XB}	0,086	[g N/g DQO en biomasa]
i_{XE}	0,06	[g N/g DQO en biomasa endógena]
μ_H	6,0	[1/d]
K_S	20	[mg/L]
K_{OH}	0,2	[mg/L]
K_{NO}	0,5	[mg/L]
b_H	0,62	[1/d]
b_A	0,3	[1/d]
η_g	0,8	[]
η_h	0,4	[]
k_h	3,0	[g DQO/g células d]
K_X	0,03	[g DQO/g células]
μ_A	0,8	[1/d]
K_{NH}	1,0	[mg/L]
K_{OA}	0,4	[mg/L]
k_a	0,08	[L/mg d]

Tabla 3.6: Valores de parámetros recomendados para el modelo ASM1

3.3.2. Estimación experimental en laboratorio

Otra manera de estimar parámetros es realizar experimentos de escala laboratorio usando técnicas como la respirometría. Para poder llevar a cabo estas estimaciones y, además, ayudar a la empresa a cumplir sus anhelos de formar una unidad de investigación de tratamiento de RILES, se diseñó un montaje experimental.

El montaje corresponde a un reactor aireado de 2 litros, que puede ser usado en forma batch o continua. Un diagrama del reactor se observa en la Figura 3.2.

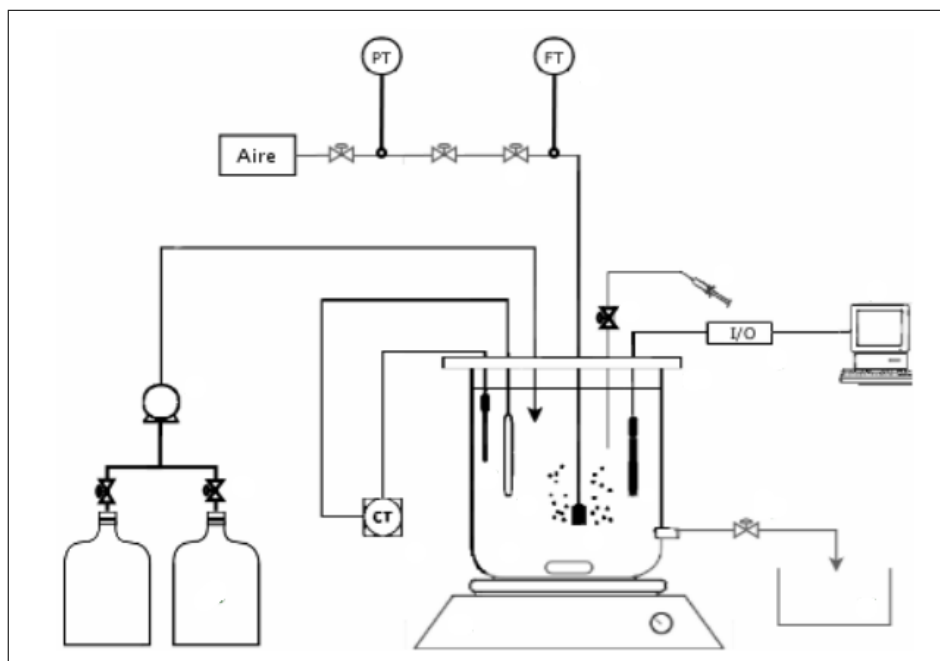


Figura 3.2: Diagrama del montaje experimental

El reactor tiene una alimentación de aire con flujo y presión controlados. La presión en la línea es mantenida a 20 psi. La temperatura es mantenida constante mediante un controlador y un calefactor. El reactor se mantiene agitado gracias a un agitador magnético. La alimentación se hace por una bomba de diafragma, de 20 L/h de capacidad. El oxígeno disuelto es medido y su valor, registrado en un computador. Una fotografía del montaje se muestra en la Figura 3.3.

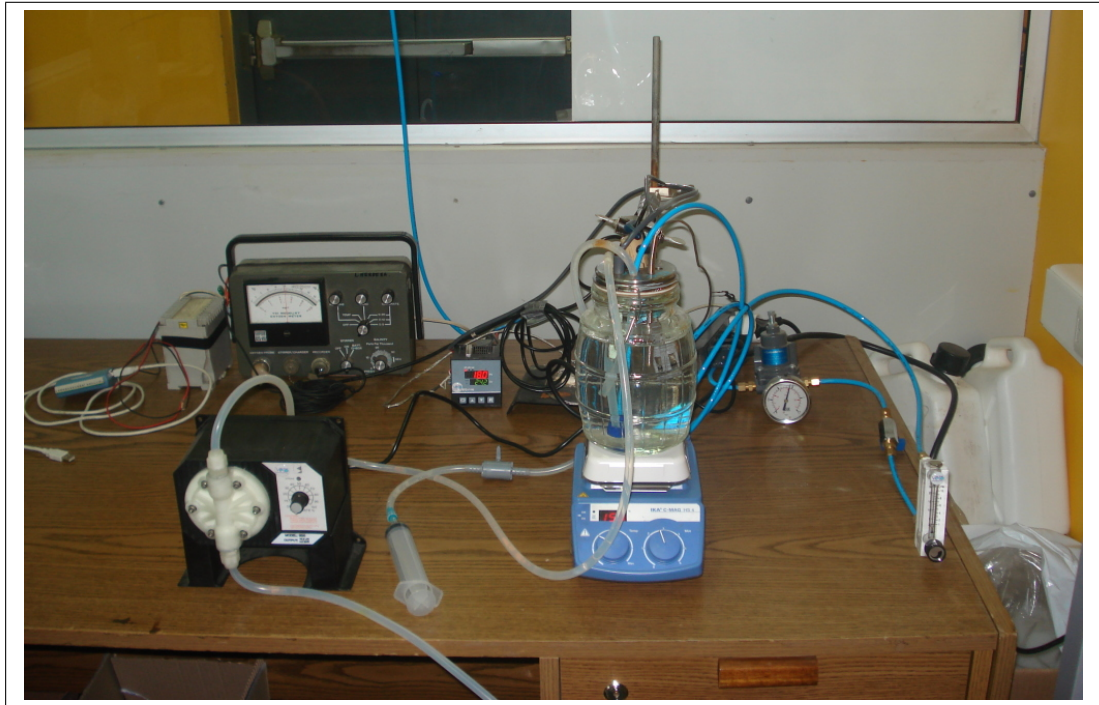


Figura 3.3: Fotografía del montaje experimental

Usando el montaje, se hizo una estimación de Y_H kg de sustrato/kg de biomasa, obteniendo un valor de 0,3. Dadas las características de la materia orgánica presente en RILES de celulosa era esperado un menor valor para el rendimiento frente al valor presentado en la Tabla 3.6. Los detalles de la metodología de la estimación se presentan en el Apéndice B.

3.3.3. Estimación por ajuste del modelo

La tercera forma de estimación de parámetros utilizada, es la optimización minimizando el error de predicción. Para ello se trabajó con un perfil de DQO soluble medido a lo largo del sistema de reacción. Los datos se muestran en la Tabla 3.7.

Punto	DQO_s (mg/L)
Entrada	773,62
Reactor A	703,97
Reactor B	419,82
Reactor C	347,38
Reactor D4	220,91
Reactor D8	216,45

Tabla 3.7: Datos medidos de DQO_s usados para el ajuste de parámetros

A partir de los datos de la Tabla 3.7 se obtuvieron estimaciones para K_S y $\mu_{max,H}$.

$$K_S = 60 \quad (3.17)$$

$$\mu_{max,H} = 1,53 \quad (3.18)$$

El resultado del ajuste se puede ver en la Figura 3.4.

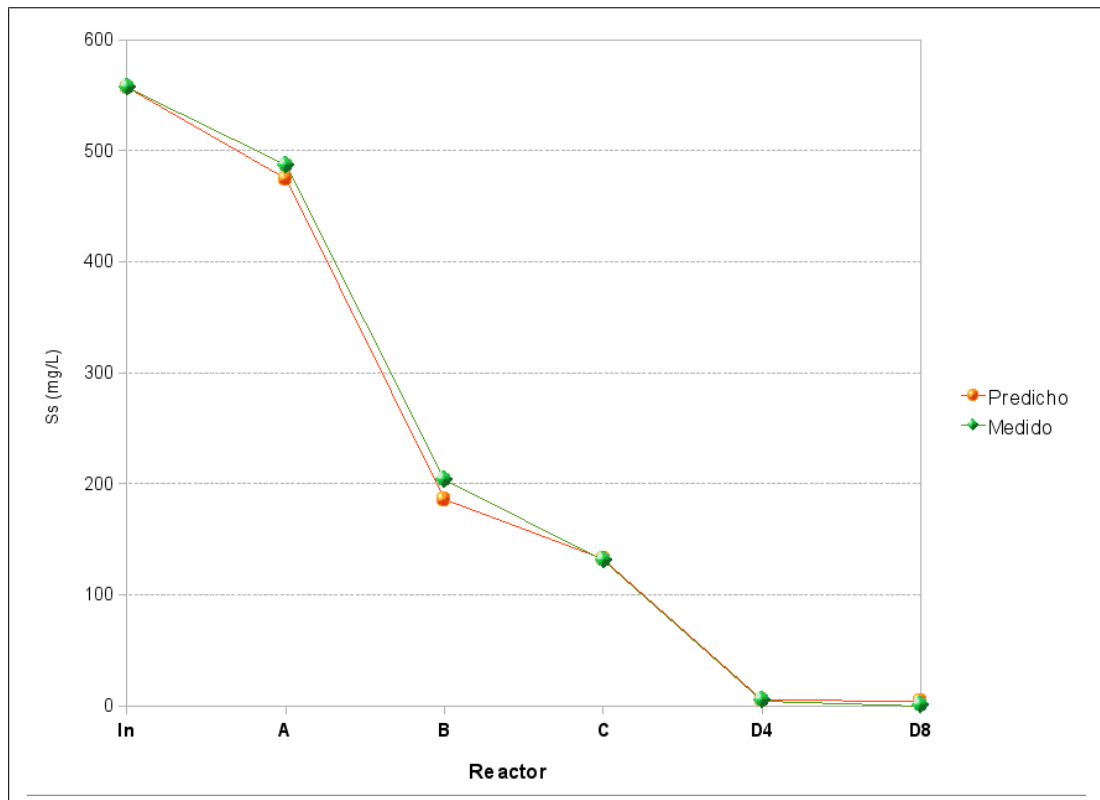


Figura 3.4: Ajuste de S_S con $K_S = 60$ y $\mu_{max,H} = 1,53$

El ajuste anterior se realizó en dos pasos. Primero se minimizó el error de estimación en el reactor A con respecto a $\mu_{max,H}$ y luego se minimizó el error en

el reactor C con respecto a K_S . Ésto debido a que en el reactor A los valores de S_S son del orden de 500 mg/L , por lo tanto, K_S tiene poca influencia en los valores de salida en este reactor.

El rendimiento usando clorato como aceptor de electrones ($Y_{\text{ClO}_3^-}$), también debe ser determinado por ajuste, sin embargo, como fue efectuado mediante simulación dinámica (con entrada variable), su descripción se presenta en el capítulo 5.

Capítulo 4

Diseño de la Plataforma de Simulación

Para poder obtener predicciones del modelo es necesario realizar simulaciones computacionales. La plataforma implementada debe tener características como: bajo tiempo de ejecución y buena integración con las herramientas actuales.

Otra característica, a menudo buscada, es la facilidad de interacción con el usuario, usando elementos como una interfaz gráfica intuitiva y simple. Con relación a esto, muy pocas veces se toma en cuenta el gasto de recursos que esto conlleva, por lo tanto, existe un *trade-off*, entre el nivel de la interfaz y la eficiencia de ejecución. Como este trabajo fue realizado en un tiempo muy limitado, se dio preferencia a la eficiencia por sobre la facilidad de interacción con el usuario, asegurándose que las herramientas escogidas permitan desarrollar una mejor interfaz en un paso siguiente del trabajo.

4.1. Opciones de Implementación

Para la implementación de la plataforma de simulación existen distintas alternativas:

Software específico El problema del modelamiento de plantas de tratamiento de RILES ha sido abordado antes y se han desarrollado diversas aplicaciones, en su mayoría comerciales, para el tema. Entre ellas se encuentran: GPS-X, WEST, SIMBA, BioWin, JASS.

Lenguaje especializado Existen algunos lenguajes de programación, tales como Modelica (www.modelica.org), hechos para el trabajo de modelamiento de diversos sistemas.

Software de cálculo numérico Otra alternativa es usar software de cálculo numérico como Matlab, Scilab, Mathematica o GNU Octave, con que todo ingeniero está familiarizado.

El software especializado tiene dos problemas: son comerciales y, en su mayoría, su rango de aplicación está definido por los sistemas para los cuales fueron diseñados originalmente. Además, el uso de un lenguaje especializado requiere pasar por una curva de aprendizaje, que toma un tiempo no cuantificable a priori.

El uso software de cálculo numérico presenta un mejor aprovechamiento de los recursos de cómputo. Entre ellos, GNU Octave[11] (www.octave.org), fue escogido por presentar numerosas ventajas frente a sus pares:

Es software libre No genera gastos en licencias, importante para un trabajo de limitado presupuesto, como el presente.

Es de código abierto Cualquier elemento que no resulte adecuado se puede modificar desde el mismo código fuente. Además es posible ver los algoritmos utilizados en forma transparente.

Es multiplataforma Puede ser utilizado en múltiples sistemas operativos.

Integración con lenguaje de programación Tiene herramientas que permiten compilar parte del código usando lenguaje C++, esto ayuda enormemente a reducir los tiempos de ejecución.

Extensible Puede usarse en conjunto a otras librerías gráficas libres para desarrollar interfaces gráficas, tales como GTK, QT, Python, etc.

No sólo la plataforma de simulación fue desarrollada con software libre, también la mayor parte de este trabajo. El sistema operativo escogido para ejecutar la simulación fue GNU Linux. Más detalles al respecto se presentan en el Apéndice C.

4.2. La Plataforma Implementada

GNU Octave está escrito en C++ y a través de su herramienta *mkoctfile*[28], permite la interacción con código compilado en C++, de esta manera, las operaciones

más costosas pueden desarrollarse en código compilado, reduciendo drásticamente el tiempo de ejecución. Un esquema de la implementación se muestra en la Figura 4.1.

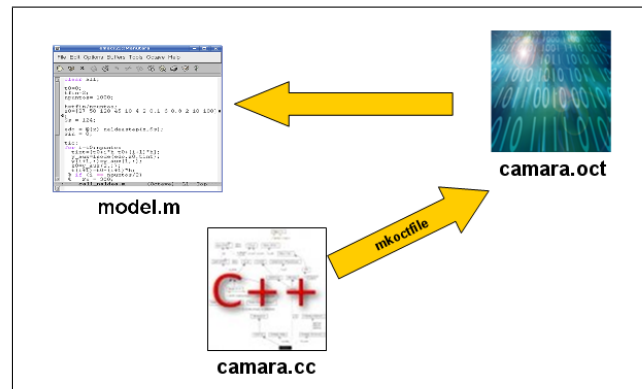


Figura 4.1: Esquema de plataforma de simulación. El *script* del modelo es interpretado por Octave, el cual hace una llamada al modelo escrito en código compilado (camara.oct), previamente compilado con mkoctfile a partir del archivo fuente camara.cc

La implementación es tremendamente eficiente en lo que respecta a tiempo de ejecución. Para verificarlo se comparó el tiempo de ejecución de 100 iteraciones del modelo, con una implementación sin código compilado. Además, se midió el tiempo de ejecución en otro sistema operativo para evaluar la conveniencia de la elección de GNU Linux. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 4.2.

El gráfico de la Figura 4.2 muestra dos resultados interesantes:

1. La inclusión de código compilado reduce en, aproximadamente, 20 veces el tiempo de ejecución. Esto se debe a que al ejecutar sólo con código interpretado, es tarea del intérprete, la generación de código fuente y su compilación para que sea entendido por la máquina.
2. El sistema operativo GNU Linux es más eficiente que Microsoft Windows Vista en esta aplicación. Esto puede deberse a la eficiencia del kernel de Linux en el manejo de los recursos del sistema.

Los resultados obtenidos sirven como recomendación para cualquier aplicación intensiva en cálculos computacionales. El uso de software libre trae consigo ventajas evidentes y la inclusión de código compilado siempre será más eficiente que usar sólo código interpretado. Puede, incluso, hacer la diferencia entre una simulación que tarde horas en ejecutarse y otra que tarde días.

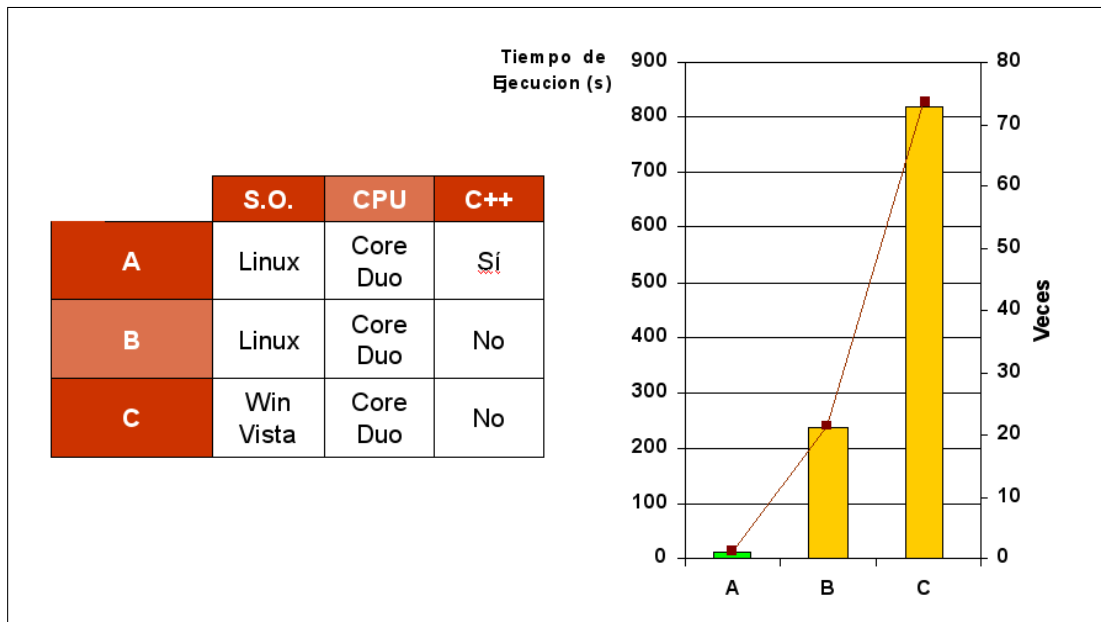


Figura 4.2: Comparación entre distintas plataformas de simulación. La medición ha sido realizada en un sistema con procesador Intel Core Duo de 1,86 GHz. El eje izquierdo muestra el tiempo de ejecución en segundos, de 100 iteraciones. El eje derecho muestra el mismo valor en veces el tiempo mínimo. La plataforma implementada corresponde a la alternativa A (barra verde)

Capítulo 5

Resultados de la Simulación

Para analizar el modelo se realizaron simulaciones computacionales. A través de ellas se determinaron los perfiles de cada variable, es decir, la variación de la concentración a lo largo del sistema de reacción, en estado estacionario, con entrada constante. Además, se determinó la capacidad de predicción del modelo, comparando los resultados de las simulaciones con datos medidos en planta.

El presente capítulo ilustra los principales resultados obtenidos

5.1. Perfiles en Función de Variables del Modelo

Concentraciones a lo largo del sistema de reacción, para las 13 variables del vector de estado fueron obtenidos por simulación. Aunque habitualmente la operación del sistema no se analiza en términos de varias de ellas (como S_S , X_{BH} , etc), son de mucha utilidad para estudiar los principios del proceso. De ellas, las más importantes se muestran a continuación.

Materia orgánica biodegradable soluble (S_S)

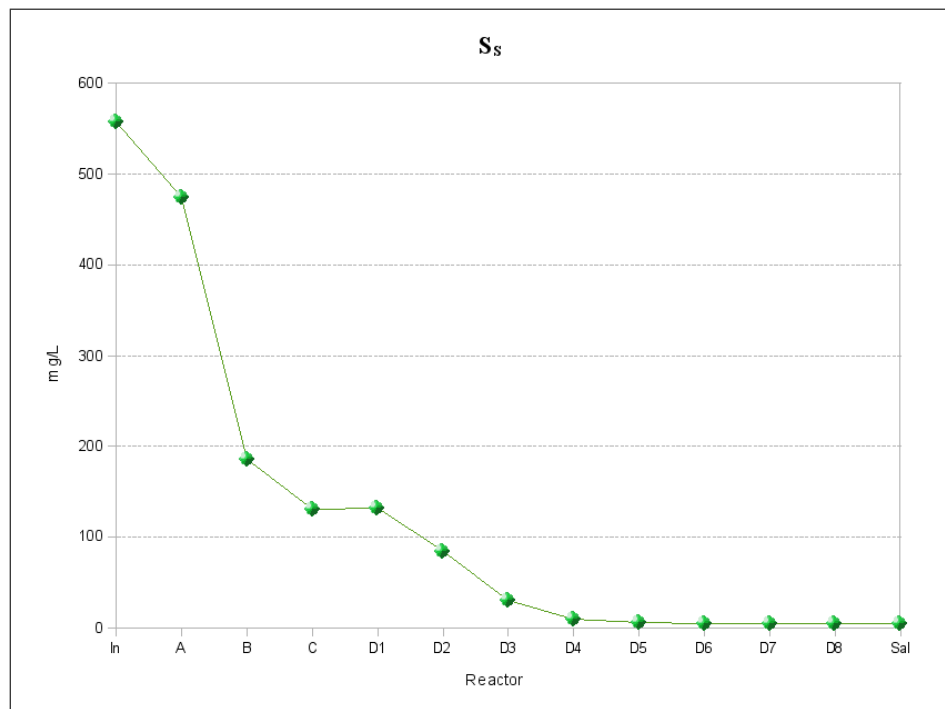


Figura 5.1: Perfil de S_S . Como cada reactor se considera de mezcla completa la concentración en cada reactor representa también la concentración en su flujo de salida. “In” representa la entrada al tratamiento biológico y “Sal” la salida

La caída de S_S (Figura 5.1), a lo largo de la cascada de reactores, sigue una tendencia exponencial. En la zona del reactor B la velocidad de degradación aumenta fuertemente, para luego disminuir hasta el reactor D1, esto puede deberse a la perturbación de escalón de materia orgánica que genera la entrada del flujo de recirculación. En el reactor D2 el equilibrio retorna al sistema, adquiriendo una velocidad de degradación constante hasta la salida del tratamiento.

Materia orgánica biodegradable particulada (X_S)

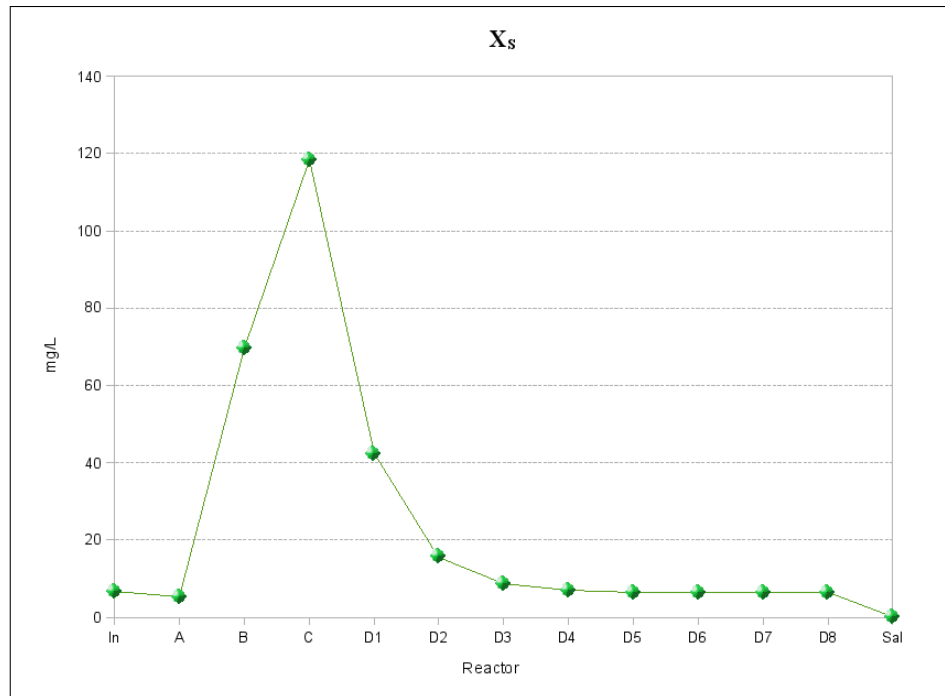


Figura 5.2: Perfil de X_S

La materia orgánica de lenta degradación (X_S), representada en la Figura 5.2, crece en los reactores B y C por el efecto del aumento de la concentración de microorganismos, lo que hace que se active la cinética de decaimiento y se produzca una considerable cantidad de X_S . Además, la concentración de S_S en estos reactores sigue siendo alta (del orden de los 130 mg/L), por lo que se degrada primero que X_S . Ya en el reactor D, cuando la concentración de S_S es más baja, X_S se transforma en la fuente principal de materia orgánica, sirviendo de fuerza motriz para la cinética de hidrólisis.

Biomasa (X_{BH} y X_{BA})

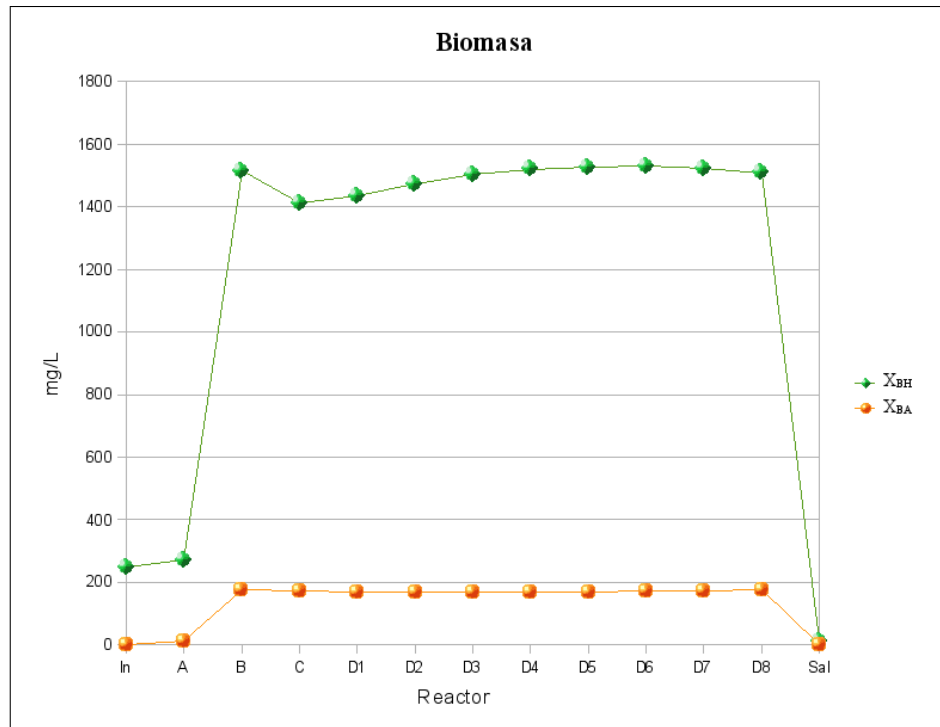


Figura 5.3: Perfiles de biomasa

La biomasa (Figura 5.3), crece fuertemente en el reactor B por efecto de la recirculación. Luego permanece estable por el equilibrio que se genera entre el crecimiento y el decaimiento celular. Finalmente, la mayor parte de la biomasa sedimenta en el clarificador para mantener elevada concentración en la recirculación y así, en el sistema de reacción. No hay mayores diferencias entre el comportamiento de organismos heterótrofos y autótrofos.

5.2. Perfiles en Función de Variables Físicoquímicas

Además de analizar la simulación del modelo en término de sus propias variables, es importante caracterizar los resultados en función de variables que son producto de mediciones físicoquímicas rutinarias. En planta, se maneja un gran historial de valores de estas variables que permiten hacer análisis más profundos.

VARIABLES que, siendo mediciones físicoquímicas, se usan indistintamente en el modelo, también han sido consideradas parte de esta sección.

DQO

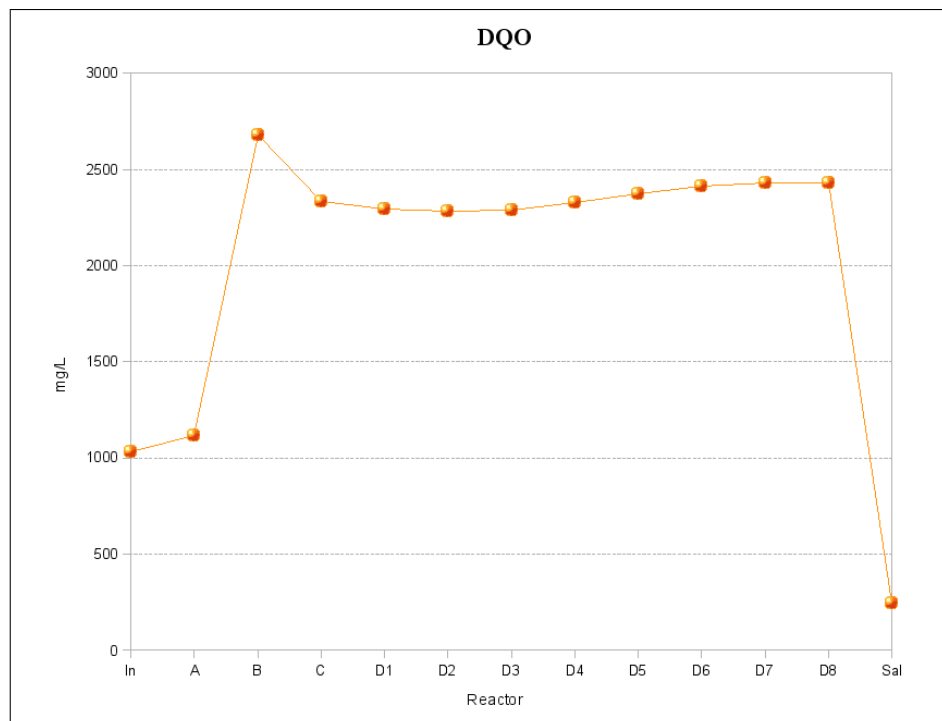


Figura 5.4: Perfil de *DQO*

La *DQO* (Figura 5.4) tiene un comportamiento similar al observado para la biomasa. El aumento que presenta en el reactor B se debe al fuerte incremento de los sólidos suspendidos. La caída final es efecto del clarificador.

Sólidos suspendidos totales



Figura 5.5: Perfiles de *SST* y *DQO* soluble

La Figura 5.5 presenta los perfiles para *SST* y *DQO* soluble. Mientras los sólidos suspendidos aumentan fuertemente en el reactor B por la entrada de la recirculación, la *DQO* soluble decrece sostenidamente. Esta situación, ilustra claramente el principio de operación de un reactor de lodos activados, donde materia orgánica disuelta es almacenada en células (flóculos de células), para ser retirada más fácilmente del sistema con una operación de separación sólido-líquido, como es la sedimentación. La recirculación de una parte de los sólidos sedimentados, mantiene alta la concentración de sólidos en el reactor.

Nitrógeno amoniacal

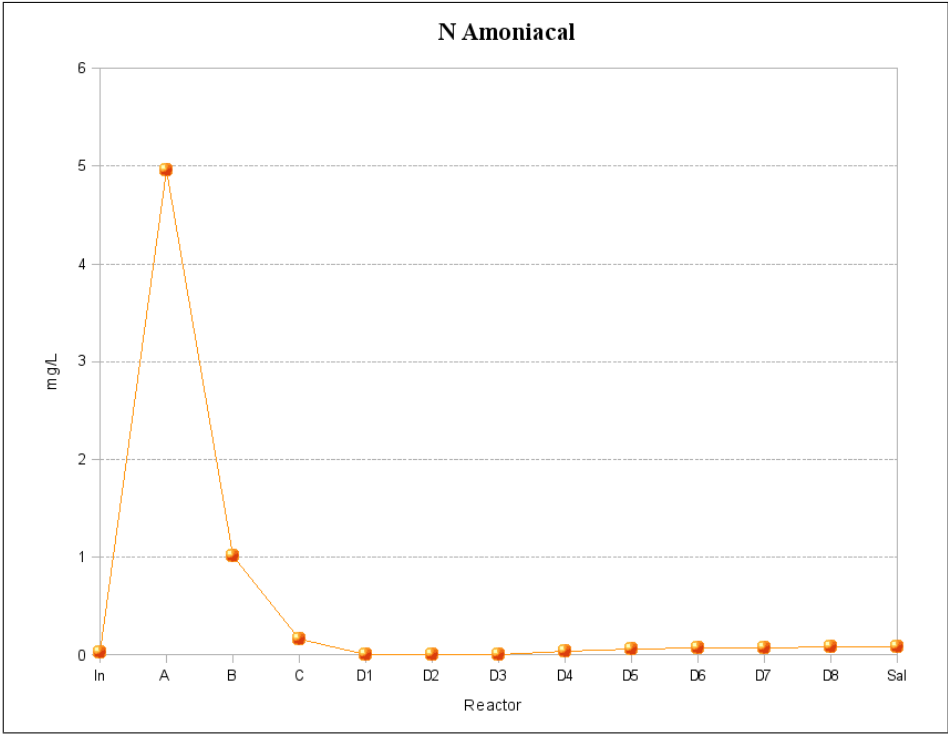


Figura 5.6: Perfil de nitrógeno amoniacal

El nitrógeno amoniacal (Figura 5.6), es elevado en el reactor A, debido a que se añade en forma de urea. Luego decrece a lo largo del reactor por acción del crecimiento de biomasa.

Nitrato y nitrito

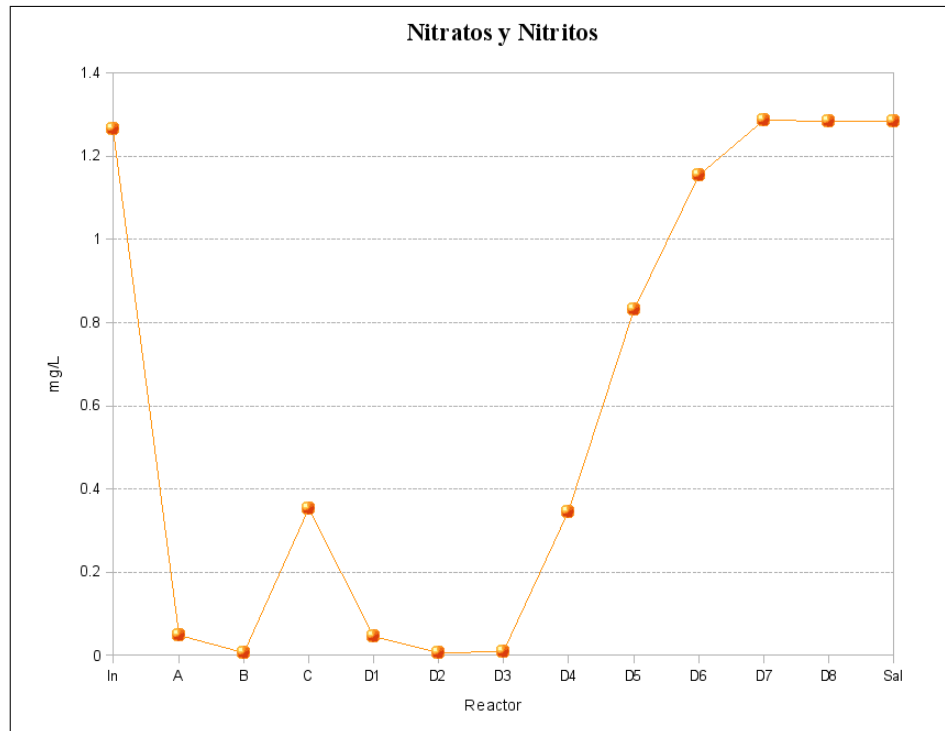


Figura 5.7: Perfil de nitrato y nitrito

El nitrato (Figura 5.7), tiene una fuerte caída en el reactor B por efecto del crecimiento heterotrófico anaeróbico, luego el modelo predice un repunte a partir del reactor D3, que puede ser explicado por la hidrólisis de nitrógeno particulado producido por el decaimiento celular.

Clorato

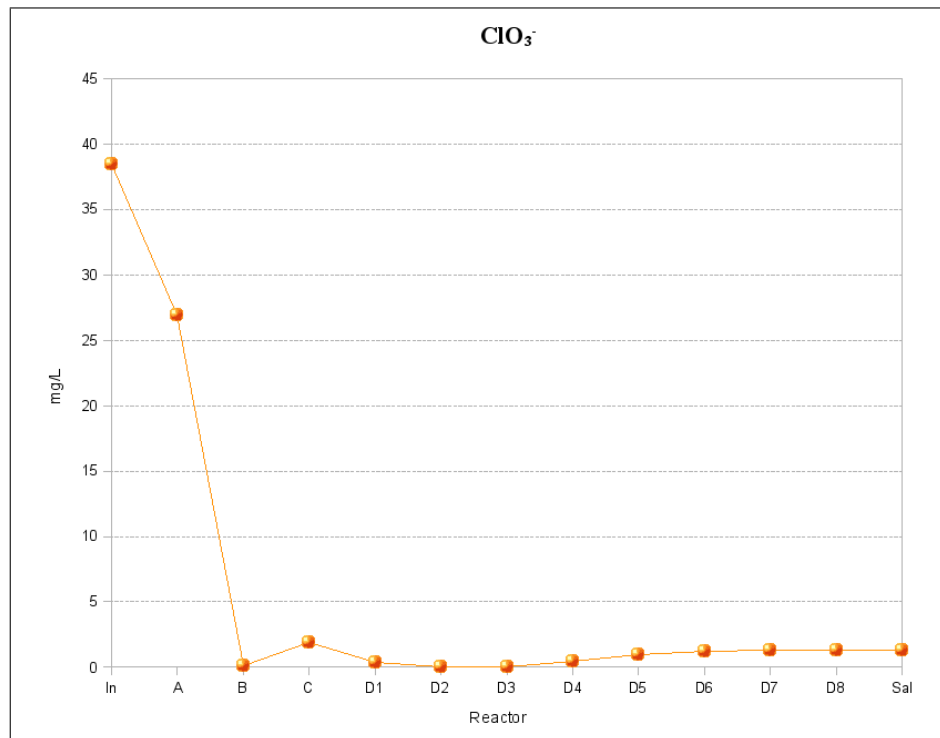


Figura 5.8: Perfil de ClO_3^-

La Figura 5.8 muestra el decaimiento del ion clorato a lo largo del reactor. La mayor reducción ocurre en el reactor B, bajo condiciones anaeróbicas. Luego, se mantiene estable, en un nivel bajo, hasta la salida del sistema.

5.3. Validación del Modelo

Para determinar la capacidad de predicción del modelo se escogió un periodo de 7 días con datos históricos de mediciones fisicoquímicas (Apéndice D). Tomando los datos entrada, se simuló el proceso usando el modelo. Las predicciones del modelo fueron comparadas con las mediciones efectuadas en el periodo correspondiente. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

DQO

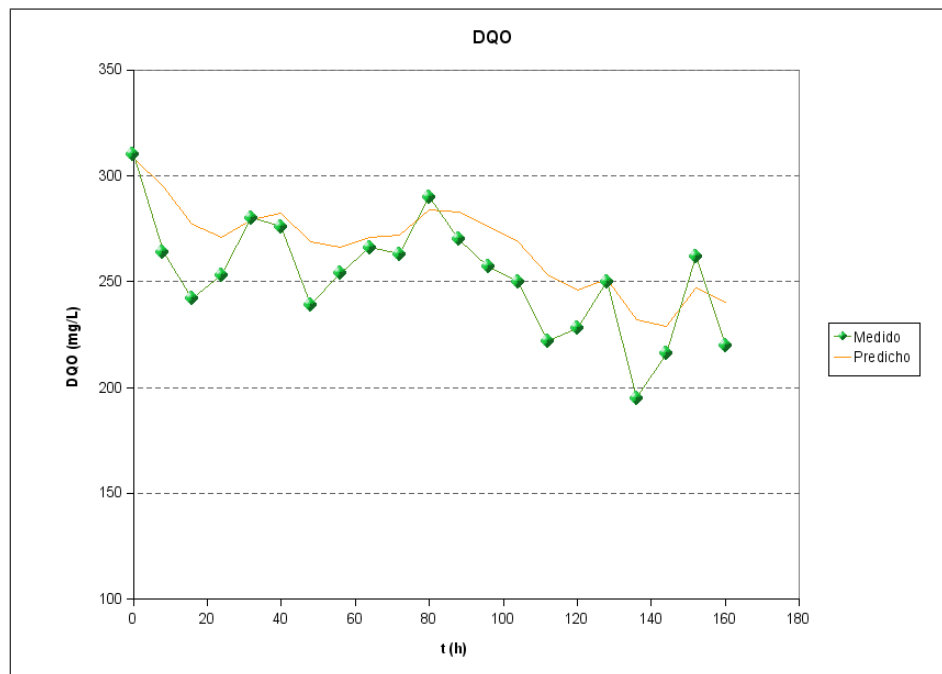


Figura 5.9: Validación de predicción de DQO a la salida del tratamiento biológico

La Figura 5.9 muestra la predicción hecha para la *DQO* a la salida del tratamiento biológico. El error medio es de $16,23 \text{ mg/L}$, es decir, una precisión superior al 93 % en la predicción.

SST salida tratamiento biológico

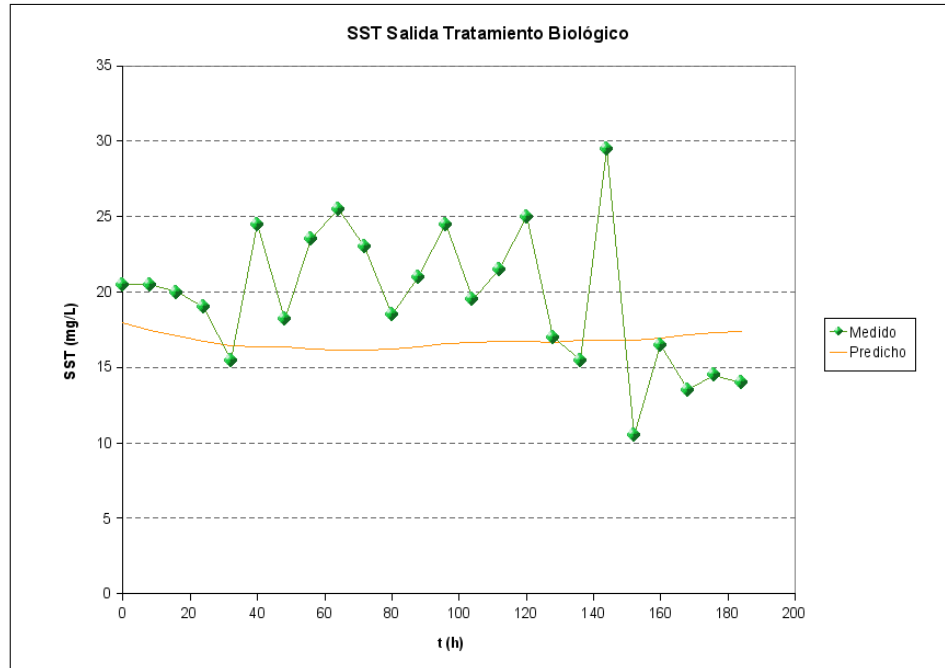


Figura 5.10: Validación de predicción de SST en la salida del tratamiento biológico

La predicción de los sólidos suspendidos totales (Figura 5.10), en la salida del tratamiento, está en el orden de magnitud de las mediciones, sin embargo, las formas de las curvas son bastante distintas. La curva predicha muestra un comportamiento más estable que la medida, esto se debe a que, en la predicción, se supone que el balance de flujos en el clarificador es tal que el volumen permanece constante. La curva medida está sometida a más perturbaciones, ya que el operador tiene la opción de manejar los flujos de purga y recirculación en forma independiente, haciendo variar el volumen del manto de lodos en el clarificador.

De la predicción del modelo se obtiene una posible optimización de la operación. Si se eliminara un grado de libertad en los flujos, es decir, si se perturbara sólo la recirculación o la purga y el otro se ajustara en función del primero, la salida de los sólidos suspendidos del tratamiento sería más estable, con lo que la turbidez a la entrada del tratamiento químico también lo sería. Luego, la dosificación óptima de agente coagulante permanecería más estable.

SST salida reactor D

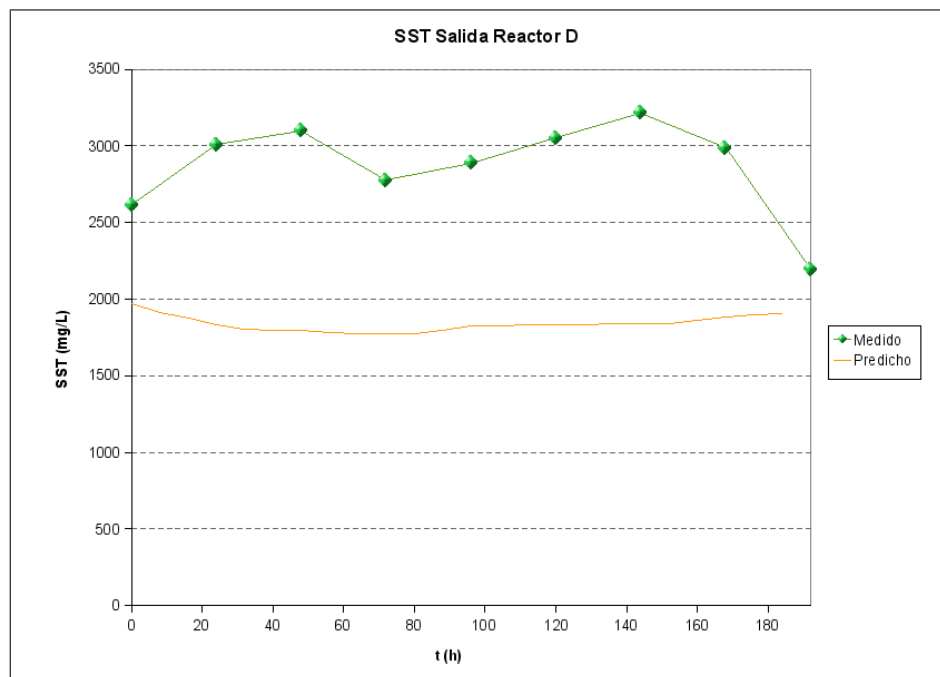
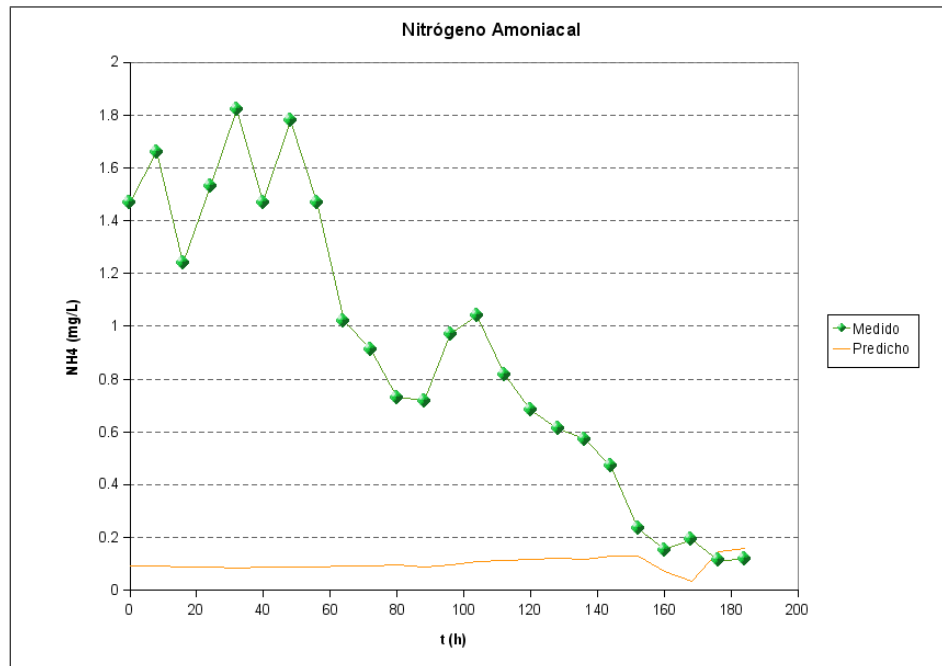


Figura 5.11: Validación de la predicción de los sólidos suspendidos a la salida del reactor D

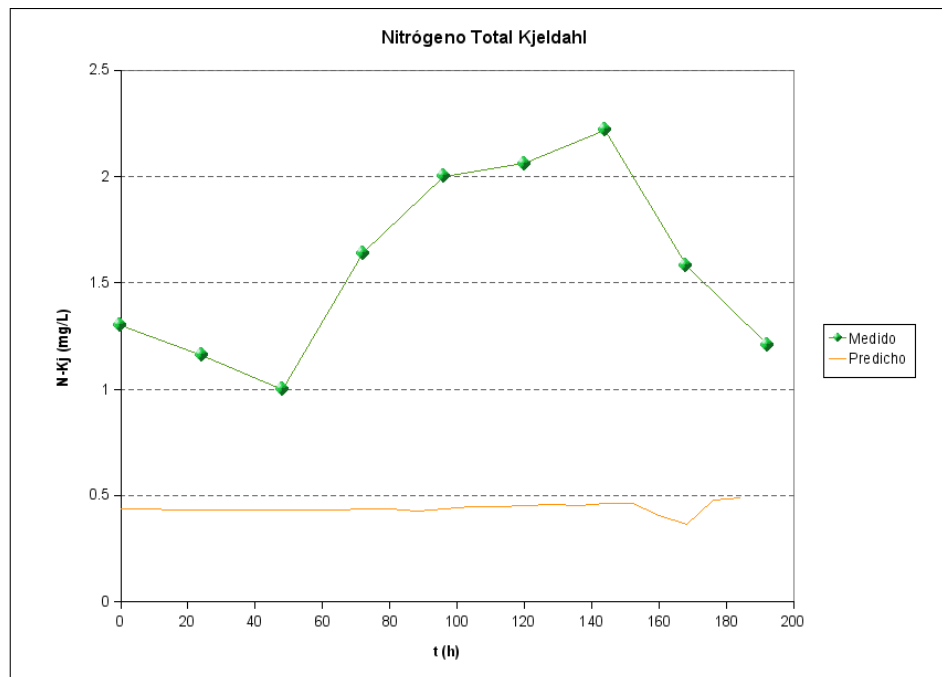
Los sólidos suspendidos totales a la salida del reactor D (Figura 5.11, fueron subestimados, probablemente por un error en la estimación de un parámetro. Los parámetros que, posiblemente, más afectan esta predicción son: Y_H , f_p y b_H .

Variables nitrogenadas

La predicción de las variables nitrogenadas se presenta en la Figura 5.12. La baja efectividad en la predicción puede deberse a errores en la estimación de algún parámetro relacionado o errores en la formulación del proceso. El cualquier caso, dada la complejidad del comportamiento de las variables nitrogenadas en el reactor, se requiere de mediciones adicionales a lo largo del sistema de reacción para determinar la causa del problema y corregirla.



(a) Nitrógeno amoniacal



(b) Nitrógeno total Kjeldahl

Figura 5.12: Validación de la predicción de variables nitrogenadas a la salida del tratamiento biológico

Clorato

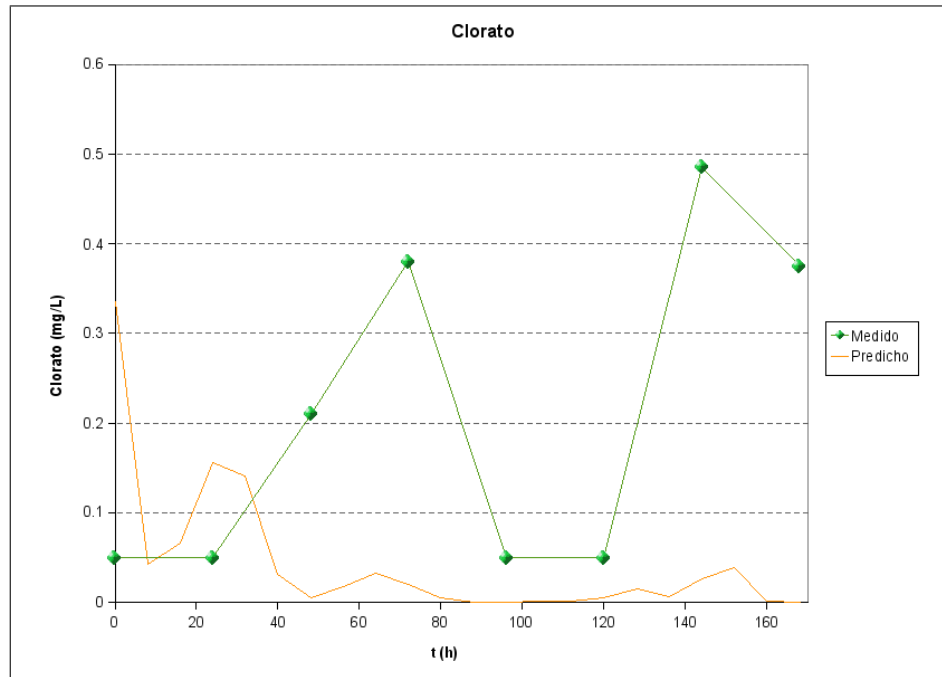


Figura 5.13: Validación de la predicción del ion clorato a la salida de tratamiento biológico

La curva de predicción de clorato en la salida del tratamiento biológico (Figura 5.13), tiene un orden de magnitud muy cercano a las mediciones (menor a $0,5 \text{ mg/L}$), por lo que, a pesar que las curvas presenten distinta evolución, el error de estimación es muy bajo (aproximadamente $0,15 \text{ mg/L}$). Además, los valores expresados como $0,5 \text{ mg/L}$ en la curva de valores medidos podrían ser incluso más bajos, ya que un valor reportado de $0,5 \text{ mg/L}$ indica que la muestra está bajo el umbral de detección del cromatógrafo.

Para obtener esta predicción se ajustó el parámetro $Y_{\text{ClO}_3^-}$ a un valor de 0,8, minimizando el error de estimación.

Capítulo 6

Discusiones

El capítulo trata los aspectos más relevantes del trabajo. Para favorecer la claridad de los elementos presentados, se han agrupado por etapa del trabajo.

6.1. Estructuración del Modelo

La elección del ASM1 como modelo base, resulta conveniente para hacer una lectura de los principios de operación del proceso, a partir de las ecuaciones del modelo, sin embargo, la exclusión de variables fosforadas, es una limitante del modelo propuesto. En esta ocasión, variables relacionadas con fósforo no fueron consideradas, por no existir suficientes datos de planta para realizar una descripción adecuada de ellas, no obstante, se considera de gran importancia, incluirlas en estudios futuros.

Para el desarrollo del presente modelo, se han adoptado las mismas variables que en el modelo base para describir la materia orgánica. La partición de materia orgánica debe ser sometida a revisión realizando análisis más detallados de la composición de los RILES.

La expresión propuesta para caracterizar la remoción de clorato recoge los principales elementos de la fenomenología del proceso, por lo tanto, puede ser llevada a otras aplicaciones de reactores anaeróbicos donde participen los mismos aceptores de electrones. Para ello, sólo se requiere ajustar los parámetros relacionados.

Un mérito del modelo es que usa un mismo sistema de ecuaciones diferenciales para describir cada reactor, aún cuando estos tengan distintas características de

diseño y operación. Esta ventaja, propia de los modelos fenomenológicos, demuestra la capacidad del modelo para ser aplicado en variadas condiciones de operación.

Un supuesto fuerte del modelo es la asunción de mezcla completa para cada unidad considerada. Esto concuerda con los principios del diseño del reactor biológico, no obstante, debe cuidarse que la aireación en cada reactor sea, efectivamente, lo más homogénea posible. Debe realizarse, entonces, una adecuada mantención periódica de mangueras de aire, difusores y compresores.

La reconstrucción de las curvas de distribución de tiempo de residencia (Figura 2.2), es un claro ejemplo de la información que puede ser obtenida del proceso, solamente analizando los datos disponibles. Es importante estudiar los datos acumulados y llevar un adecuado control de los parámetros más importantes.

Aunque el modelo considerado para el clarificador es el más simple posible, resulta adecuado para el equipo en estudio, ya que su eficiencia de remoción de sólidos es bastante estable. La adopción de este modelo conlleva la responsabilidad de monitorear constantemente la eficiencia de remoción de sólidos y la partición entre purga y recirculación.

El modelo propuesto describe un considerable número de elementos del sistema, a pesar de ser resultante de la primera aproximación al tema. Por esta razón, es bastante probable que modificaciones futuras no requieran de cambios muy profundos a su estructura.

6.2. Determinación de Parámetros y Condiciones Iniciales

La función de partición de materia orgánica resalta la importancia de la medición de la *DQO* soluble para caracterizar el RIL, se recomienda que la medición de esta variable sea incorporada como parte de la rutina de análisis. Para realizar una adecuada caracterización de la materia orgánica de entrada, resulta necesario formalizar los conocimientos referentes a las relaciones existentes entre las condiciones de proceso aguas arriba y la composición del RIL.

Las condiciones iniciales estimadas pueden tener bastante error, al no haber contado con mediciones a lo largo del sistema de reacción, sin embargo, esto no afecta los resultados de la simulación, ya que como la tasa de dilución en los primeros reactores es alta (del orden de 10), la influencia del flujo de entrada es mucho mayor que los valores a tiempo cero.

La mayoría de los parámetros estimados se han obtenido de fuentes bibliográficas. Se ha puesto mayor énfasis en determinar aquellos que tienen relación con la materia orgánica, por ser la composición del RIL, la principal diferencia con un sistema de aguas servidas, el sistema donde se han determinado originalmente los parámetros publicados.

Se debe tener en cuenta que los parámetros del modelo presentan valores en un intervalo que contiene el valor escogido. Se debe poner énfasis en determinar correctamente los parámetros que más influyen en las predicciones del modelo, es decir, μ_H , μ_A , Y_H , Y_A , b_H , b_A , k_a y k_a ; de lo contrario se pueden obtener grandes errores en la predicción. Otros parámetros, como f_p , i_{XB} , i_{XE} , η_h y η_g , tienen menor influencia en la dinámica del modelo, por lo que, valores obtenidos de la literatura, son suficientemente confiables para un amplio rango de aplicación. Las constantes de media saturación tienen un amplio rango de valores posibles, la modificación de sus valores puede ser empleada para aumentar o disminuir la influencia de un sustrato en el proceso.

El set de parámetros y condiciones utilizados asegura la convergencia de la simulación del modelo en el rango de aplicación, sin embargo, una elección inadecuada de parámetros de alta influencia dinámica podría llevar al sistema a inestabilidades que imposibiliten obtener predicciones del modelo.

El montaje experimental diseñado constituye una herramienta útil para la caracterización de los RILES, determinación de otros parámetros que se desee estudiar o realizar otro tipo de estudios relacionados con la biología del proceso. Este diseño ha sido concebido para cumplir con las intenciones de la empresa de montar una unidad de investigación en el tema de tratamiento de RILES, en un futuro cercano.

6.3. Plataforma de Simulación

Se ha logrado implementar una plataforma de simulación, simple y eficiente, para la aplicación del modelo. La eficiencia de la implementación ha sido demostrada comparando frente a otras opciones. Los resultados obtenidos muestran que la inclusión de código compilado permite disminuir en, aproximadamente, 20 veces el tiempo de ejecución. Lo anterior, sirve como recomendación para cualquier trabajo ingenieril que sea intensivo en cálculos computacionales.

El bajo tiempo de ejecución de la plataforma de simulación hizo factible la utilización de algoritmos de prueba y error para el ajuste de parámetros. Esto

también facilitó la depuración del programa durante el desarrollo de la plataforma.

6.4. Resultados de la Simulación

A partir de los perfiles obtenidos para cada variable analizada, se puede hacer una lectura de los principios de operación del sistema, sin embargo, para apoyar la veracidad de las inferencias hechas a partir de los resultados del modelo, se requiere tener una referencia de la evolución de las variables involucradas en cada punto del sistema de reacción. Para estos efectos, la realización de una campaña de mediciones estaba prevista. Lamentablemente, al término del periodo destinado para el trabajo, esta campaña no se había concretado. La comprobación de las predicciones hechas a la salida de cada reactor queda pendiente en espera de las mediciones necesarias.

La validación de las predicciones del modelo fue realizada con limitados datos disponibles, aun así, los resultados obtenidos son muy alentadores para profundizar en el ajuste de los parámetros del modelo.

Se logró predecir la *DQO* a la salida del tratamiento biológico con una precisión superior al 93%. Este resultado podría ser incluso más preciso, en la medida que se mejore la caracterización del RIL a la entrada del tratamiento.

De la predicción de los *SST* a la salida del tratamiento biológico (Figura 5.5), se obtuvo una posible optimización, fácilmente aplicable, a la operación. La reducción de un grado de libertad en el manejo de los flujos del clarificador podría traducirse en una entrada más estable al tratamiento químico y una mejora en el control de la dosificación de agente coagulante en el tratamiento químico.

La predicción de las variables nitrogenadas se acerca a las mediciones en orden de magnitud, sin embargo, la forma de las curvas no pudo ser imitada. Las posibles causales de esta situación podrían ser: un valor erróneo para algún parámetro relacionado o problemas estructurales de las expresiones del modelo que se relacionan con la evolución de las variables nitrogenadas en el proceso. Para determinar el factor responsable de este problema, y corregirlo, se requiere de mediciones adicionales a lo largo de sistema de reacción.

La remoción de ion clorato fue predicha exitosamente con un error medio de $0,17 \text{ mg/L}$, la diferencia entre las curvas de la Figura 5.8 puede deberse a que las mediciones tienen un límite de detección de $0,5 \text{ mg/L}$, por lo tanto, cualquier medición reportada como ese valor puede corresponder a una concentración entre 0 y $0,5 \text{ mg/L}$.

En general, el modelo fue capaz de predecir las concentraciones de salida de las variables del modelo con una alta precisión. Para mejorar aun más la fidelidad de la representación del sistema se requiere realizar mejores estimaciones de algunos parámetros. El trabajo realizado está en condiciones de servir como una herramienta para realizar otros estudios en la senda de la optimización del proceso.

Capítulo 7

Conclusiones

El desarrollo del presente trabajo hizo posible la formulación de un modelo matemático de carácter predictivo y dinámico para el tratamiento biológico de RILES en una planta de celulosa nacional. En el modelo propuesto se describe la reducción materia orgánica, especies nitrogenadas y ion clorato.

Para el reactor de flujo pistón, se ajustó un modelo de ocho tanques en serie de 4.500 m^3 cada uno. El clarificador fue descrito como dos separadores puntuales consecutivos de 97 y 86 % de eficiencia respectivamente.

Se implementó una plataforma de simulación, simple y eficiente, basada en software libre. La plataforma diseñada, hizo posible la obtención de las concentraciones de las distintas variables del modelo a lo largo del sistema de reacción, en estado estacionario y dinámico.

El modelo fue validado aplicándolo a un set de datos históricos, alcanzando una eficiencia de predicción superior al 93 % para la *DQO* en la salida del tratamiento biológico. Las predicciones para *SST* y ion clorato tuvieron correspondencia en orden de magnitud con los valores de referencia, y precisiones de estimación de 78,2 %, para los *SST* a la salida del tratamiento biológico; 62,4 %, para los *SST* a la salida de los reactores, y 4 %, para el clorato. Por otro lado, las estimaciones hechas para las variables nitrogenadas (nitrógeno amoniacal y nitrógeno total Kjeldahl), presentaron las mayores desviaciones frente a las mediciones referenciales, es decir, precisiones de estimación de 8,2 y 28,6 % respectivamente.

El modelo desarrollado fue validado exitosamente y, aunque se requiere profundizar más en la precisión de las estimaciones de algunos de sus parámetros, ya se encuentra en condiciones de ser utilizado para aplicaciones de optimización de

la planta de tratamiento de RILES.

Bibliografía

- [1] ACHENBACH, L.A.; BENDER, K.S.; SUN, Y. y COATES, J.D.: «The Biochemistry and Genetics of Microbial Perchlorate Reduction». *Perchlorate: Environmental Occurrence, Interactions And Treatment*, 2006.
- [2] ACHENBACH, L.A.; MICHAELIDOU, U.; BRUCE, R.A.; FRYMAN, J. y COATES, J.D.: «Dechloromonas agitata gen. nov., sp. nov. and Dechlorosoma suillum gen. nov., sp. nov., two novel environmentally dominant (per)chlorate-reducing bacteria and their phylogenetic position». *International Journal Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2000, **51**, pp. 527–533.
- [3] ÅSLANDER, A.: *Experiments on the Eradication of Canada Thistle, Cirsium Arvense, with Chlorates and Other Herbicides...* Tesis doctoral, US Govt. Print. Off, 1928.
- [4] BENDER, K.S.; RICE, M.R.; FUGATE, W.H.; COATES, J.D. y ACHENBACH, L.A.: «Metabolic Primers for Detection of (Per) chlorate-Reducing Bacteria in the Environment and Phylogenetic Analysis of cld Gene Sequences». *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, **70(9)**, p. 5651.
- [5] BOLMSTEDT, JON: *Dynamic Modelling of an Activated Sludge Process at a Pulp and Paper Mill*. Tesina o Proyecto, Lund Institute of Technology, Suecia, 2000.
- [6] CHAMBERS, B.: «Design methodology for optimisation of aeration efficiency in activated sludge plants». En: *Proceedings 6th Forum Applied Biotechnology*, pp. 1631–1642. University of Gent, 1992.
- [7] CHAUDHURI, S.K.; O’CONNOR, S.M.; GUSTAVSON, R.L.; ACHENBACH, L.A. y COATES, J.D.: «Environmental Factors That Control Microbial Perchlorate Reduction». *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, **68(9)**, p. 4425.
- [8] COATES, J.D. y ACHENBACH, L.A.: «Microbial Perchlorate Reduction: Rocket-Fuelled Metabolism». *Nature Reviews: Microbiology*, 2004, **2(7)**, pp. 569–580.
- [9] —: «The Microbiology of Perchlorate and its Bioremediative Application». *Perchlorate, Environmental Occurrence, Interactions, and Treatment*, 2006.

- [10] COATES, J.D.; MICHAELIDOU, U.; O'CONNOR, S.M.; BRUCE, R.A. y ACHENBACH, L.A.: «The diverse microbiology of (per) chlorate reduction». *Perchlorate in the Environment*, 2000, pp. 257–70.
- [11] EATON, JOHN W.: «Octave Manual», 2007.
<http://www.gnu.org/software/octave/doc/interpreter/>
- [12] FRANSON, M.A.H. y EATON, A.D.: *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, 2005.
- [13] GUILLISCHEN, J. y FOGHELHOLM, C.J.: «Chemical Pulping». En: *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, 2000.
- [14] HENZE, MOGENS; GUJER, WILLI; MINO, TAKASHI y VAN LOOSDRECHT, MARK: *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Technical Report. IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, 2000.
- [15] HULSBEEK, JJW; KRUIT, J.; ROELEVELD, PJ y VAN LOOSDRECHT, MCM: «A practical protocol for dynamic modelling of activated sludge systems». *Water Science & Technology*, 2002, **45(6)**, pp. 127–136.
- [16] IACOPOZZI, I.; INNOCENTI, V.; MARSILI-LIBELLI, S. y GIUSTI, E.: «A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification–denitrification». *Environmental Modelling and Software*, 2007, **22(6)**, pp. 847–861.
- [17] KJELLSTRAND, ROBERT: *Hydraulic Behaviour in an Activated Sludge Tank. From Tracer Test through Hydraulic Modelling to Full-Scale Implementation*. Tesina o Proyecto, Chalmers University of Technology, Goteborg, Suecia, 2006.
- [18] LEVENSPIEL, OCTAVE: *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Reverté, 1989.
- [19] LIBERTI, P. y STANBURY, JB: «The Pharmacology of Substances Affecting the Thyroid Gland». *Annual Reviews in Pharmacology*, 1971, **11(1)**, pp. 113–142.
- [20] LOGAN, B.E.; ZHANG, H.; MULVANEY, P.; MILNER, M.G.; HEAD, I.M. y UNZ, R.F.: «Kinetics of Perchlorate-and Chlorate-Respiring Bacteria». *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, **67(6)**, p. 2499.
- [21] METCALF AND EDDY, INC.: *Ingeniería de Aguas Residuales*. McGraw-Hill, 1996.
- [22] O'CONNOR, S.M. y COATES, J.D.: «Universal Immunoprobe for (Per) Chlorate-Reducing Bacteria». *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, **68(6)**, p. 3108.

- [23] PETERSEN, BRITTA: *Calibration, Identifiability and Optimal Experimental Design of Activated Sludge Models*. Tesis doctoral, Universiteit Gent, 2000.
- [24] SKINNER, F.; JAMES, W.; DAVIES, S. y ROODSELAAR, A.: «Chlorate Removal in a Lab-Scale Simulation of an Effluent Treatment Lagoon». En: *Environmental Conference*, , 1992.
- [25] SOLOMON, K.R.: «Chlorine in the bleaching of pulp and paper». *Pure Appl. Chem*, 1996, **68(9)**, pp. 1721–1730.
- [26] SONG, Y. y LOGAN, B.E.: «Effect of O₂ exposure on perchlorate reduction by *Dechlorosoma* sp. KJ». *Water Research*, 2004, **38(6)**, pp. 1626–1632.
- [27] SPANJERS, H.: *Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles*. IWA Publishing, 1998.
- [28] SPIEL, CHRISTOPH L.: «Da Coda Al Fine. Pushing Octave's Limits». <http://octave.sourceforge.net/coda/index.html>
- [29] URBANSKY, E.: «Perchlorate as an Environmental Contaminant». *Environmental Science and Regulation International*, 2002, **9(3)**, pp. 187–192.
- [30] URBANSKY, E.T.: «Perchlorate Chemistry: Implications for Analysis and Remediation». *Bioremediation Journal*, 1998, **2(2)**, pp. 81–95.
- [31] VANROLLEGHEM, P.A.: «Principles of respirometry in activated sludge wastewater treatment». En: *International Workshop on Recent Development in Respirometry for Wastewater Treatment Plant Monitoring and Control*, pp. 1–20. Taipei, Taiwan, 2002.
- [32] VANROLLEGHEM, P.A.; INSEL, G.; PETERSEN, B.; SIN, G.; DE PAUW, D.; NOPENS, I.; WEIJERS, S. y GERNAEY, K.: «A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models». *Proceedings of the 76th Annual WEF Conference and Exposition. Los Angeles, USA, October, 2003*, pp. 11–15.
- [33] WITTEBORG, A.; VAN DER LAST, A.; HAMMING, R. y HEMMERS, I.: «Respirometry for determination of the influents SS-concentration». *Water Science and Technology*, 1996, **33(1)**, pp. 311–323.
- [34] WRIGHT'S, TRAINING.: «Operator's Notebook. Understanding aerobic selectors». <http://www.wrights-trainingsite.com/>.
- [35] XU, J.; TRIMBLE, J.J.; STEINBERG, L. y LOGAN, B.E.: «Chlorate and nitrate reduction pathways are separately induced in the perchlorate-respiring bacterium *Dechlorosoma* sp. KJ and the chlorate-respiring bacterium *Pseudomonas* sp. PDA». *Water Research*, 2004, **38(3)**, pp. 673–680.

Apéndice A

Aproximación Geométrica del Reactor para la Aplicación de la Fórmula de Chambers

Para poder aplicar la fórmula de Chalmers se aproximó la geometría de cada reactor a un paralelepípedo, según muestra la Figura A.1.

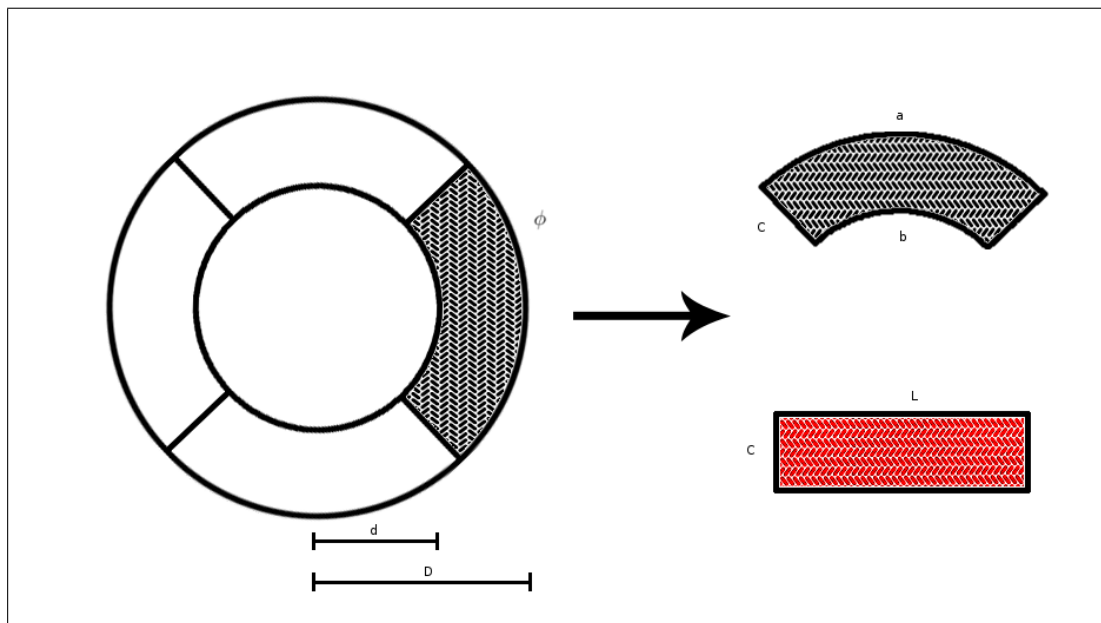


Figura A.1: Aproximación geométrica de los reactores para la aplicación de la fórmula de Chalmers. D representa el diámetro del sistema de reacción completo, d el diámetro del clarificador y ϕ el ángulo de un reactor

Los datos generales del sistema, referidos a la figura anterior son:

$$d = 62m$$

$$D = 107,7m$$

$$Altura = 8m$$

Los resultados de la aproximación se muestran en la Tabla A.1.

Reactor	ϕ	a	b	C	L
A	34,3	18,6	32,2	21,8	25,4
B	42	22,7	39,5	21,3	31,1
C	18,7	10,1	17,6	22,5	13,8
D	265	143,4	249,1	22,0	196,2

Tabla A.1: Datos de la aproximación geométrica realizada para la aplicación de la fórmula de Chalmers

Apéndice B

Determinación de Y_H

Objetivo

Determinar el rendimiento heterotrófico, es decir, la cantidad de material celular que se produce por unidad de materia orgánica degradada.

Materiales

- Vaso de precipitado de 1 L
- Matraz kitasato de 250 mL
- Bomba de vacío
- Filtro con papel de $1,2\mu m$
- Agitador magnético
- Pipeta de 5mL
- Propipeta
- Probeta de 250mL

Reactivos

- Muestra puntual de 500mL de a la entreda del reactor D (muestra A)
- Muestra puntual de 150mL de entrada del reactor A (muestra B)

Procedimiento

1. Se colocan 500mL de la muestra A en el reactor
2. Se filtran 100mL de la muestra B
3. Se agrega el filtrado de la muestra B al reactor
4. Se extraen alícuotas de 5mL cada 20 minutos durante 1 hora
5. A las alícuotas se les mide DQO_{total} y $DQO_{soluble}$, de acuerdo a Método 5220D de los métodos estándar para el análisis de aguas[12]

Interpretación de los resultados

El rendimiento heterotrófico se calcula de acuerdo a la Ecuación B.1

$$Y_H = \frac{\Delta(DQO_t - DQO_s)}{\Delta DQO_s} \quad (\text{B.1})$$

Resultados

tiempo (min)	DQO (mg/L)	DQO_s (mg/L)
0	894	804
20	877	791
40	863	780
60	851	771

Tabla B.1: Resultados de la medición de DQO en las alícuotas

De la Tabla B.1 se obtiene un valor medio de 0,3046 para Y_H

Apéndice C

Ventajas del uso de Software Libre

El software libre, también conocido como de Código Abierto, es aquel que se distribuye en forma gratuita y que otorga al usuario la facultad de modificarlo o redistribuirlo, de acuerdo a sus necesidades. Su mecanismo de desarrollo es distinto al de los softwares comerciales, donde hay compañías lucrando con la venta del producto. El desarrollo de software libre se hace a través de comunidades de voluntarios que trabajan con el fin de hacer un mejor programa.

Como cada programa se distribuye con su código fuente, el usuario tiene la libertad de extenderlo o modificarlo a su antojo. Normalmente, cuando las empresas compran software de código cerrado, adquieren una dependencia con su proveedor para realizar cualquier modificación al programa, para que se ajuste a sus necesidades.

El presente trabajo se realizó casi enteramente usando software libre. Algunos de los programas utilizados se presentan a continuación:

Kubuntu Linux Sistema operativo altamente personalizable, orientado a la facilidad de uso (www.ubuntulinux.org)

Octave Software de cálculo numérico compatible con Matlab, escrito en C++ (www.octave.org)

GNU Emacs Editor de textos multipropósito (www.gnu.org/software/emacs)

OpenOffice Suite ofimática compatible con Microsoft Office (www.openoffice.org)

Gimp Editor de imágenes (www.gimp.org)

Dia Editor de diagramas (dia.sourceforge.net)

Kile Editor de textos \LaTeX (kile.sourceforge.net)

Apéndice D

Valores del Flujo de Entrada Considerados para la Validación del Modelo

Los datos de entrada considerados para la validación del modelo se muestran en la Tabla D.1.

t (h)	S_I	S_S	X_I	X_S	X_{BH}	X_{BA}	O_2	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	ClO_3^-	Cl^-
0	258	791.4	11.66	27.21	56.15	6.24	1	0.9	0.01	2.37	0.15	46.2	238.1
8	278	638.5	9.75	22.75	31.38	3.49	1	1.47	0	2.49	0.16	60.8	278.3
16	321	394.34	7.61	17.76	36	4	1	1.17	0	4.42	0.28	43.4	235.3
24	310	382.78	7.37	17.2	42.94	4.77	1	0.88	0.03	2.77	0.18	45.7	250.2
32	264	499.28	8.12	18.95	36.33	4.04	1	0.55	0	1.7	0.11	43.6	281.9
40	242	723.38	10.27	23.96	37.32	4.15	1	1.95	0	2.02	0.13	40.6	311.4
48	253	658.8	9.7	22.63	36.33	4.04	1	1.14	0	2.08	0.13	36.6	304.6
56	280	487.04	8.16	19.04	31.05	3.45	1	0.61	0	1.69	0.11	36.7	292.5
64	276	518.3	8.45	19.72	48.55	5.39	1	0.91	0	2.17	0.14	32.9	265.9
72	239	569.4	8.6	20.07	46.57	5.17	1	1.25	0.02	2.23	0.14	26.8	275.4
80	254	632.42	9.43	22	39.31	4.37	1	0.66	0	2.28	0.15	24.5	285.3
88	266	750.14	10.81	25.22	68.7	7.63	1	1.02	0	2.59	0.17	25.6	305.1
96	263	634.7	9.55	22.28	85.55	9.51	1	0.88	0	2	0.13	21	298.8
104	290	514.64	8.56	19.97	31.05	3.45	1	0.32	0.02	2.01	0.13	21.8	267.2
112	270	604.2	9.3	21.7	51.2	5.69	1	1.45	0.03	2.63	0.17	11.9	271.5
120	257	495.94	8.01	18.69	52.52	5.84	1	0.68	0.37	2.69	0.17	14	205
128	250	487.9	7.85	18.32	32.7	3.63	1	0.82	0.05	2.02	0.13	20.9	292.5
136	222	652.2	9.3	21.7	55.82	6.2	1	0.75	0.03	4.04	0.26	21	307.4
144	228	360.44	6.26	14.61	62.43	6.94	1	0.98	0.52	2.8	0.18	16.3	254.8
152	250	494.48	7.92	18.48	39.31	4.37	1	0.97	0.01	1.96	0.12	21.4	256.7
160	195	789.18	10.47	24.43	45.58	5.06	1	0.4	0	2.49	0.16	38.3	302.3
168	216	756.9	10.35	24.15	58.13	6.46	1	1.21	0.01	2.51	0.16	54.4	264.8
176	262	493.76	8.04	18.76	51.99	5.78	1	0.66	0.02	1.39	0.09	51.6	258
184	220	528.24	7.96	18.57	61.77	6.86	1	0.53	0	2.18	0.14	34.8	200
192	247	608.4	9.1	21.23	53.84	5.98	1	1.13	0.02	2.5	0.16	28.6	242.5

Tabla D.1: Datos considerados para la validación del modelo