

MODELO MATEMÁTICO PARA UN SISTEMA EN CONTINUO DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO

Luis Daniel Blanco Cocom^{1,2*}, Andrés Guerrero Álvarez¹, Jorge Domínguez Maldonado¹, Eric Ávila Vales², Liliana Alzate Gaviria¹

¹ Centro de Investigación Científica de Yucatán. Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200 Mérida, Yucatán. México,

² Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Matemáticas, Anillo Periférico Norte, Tablaje Cat. 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, Mérida, Yucatán, México.

*Tel. (999) 940 94 07, E-mail: luis.blanco@cicy.mx

Modalidad: Oral

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo matemático aplicado a un sistema en continuo de generación de Hidrógeno, formado por un Fermentador Stirring conectado a una Celda ElectroBiocatalizada (CEB). La modelación contempla dos sistemas de ecuaciones diferenciales que describen la fase de adaptación y la fase en continuo entre el fermentador y la CEB. El modelo propuesto describe la dinámica de producción de hidrógeno, Ácidos Grasos Volátiles (AGV) y consumo de sustrato (glucosa para el Stirring y acetato en la CEB) a partir de una cinética bacteriana de tipo Tessier modificada, para simular la fase de latencia en las bacterias. La estimación de parámetros que permite la validación del modelo, como tasas de crecimiento, rendimientos de producción, se logra al obtener los volúmenes de hidrógeno generado, AGV producidos y densidad estadística de bacterias (mediante el método de Número Más Probable, NMP). Los equipos empleados fueron un cromatografo de gases con Detector de Conductividad Térmica (TCD) para gases permanentes, y con Detector de Ionización de Flama (FID) para AGV. Finalmente, se utiliza un híbrido de algoritmo evolutivo y método de mínimos cuadrados para estimar los parámetros.

Palabras claves: *Hidrógeno, Stirring, Celda Electrobiocatalizada, Algoritmo genético, Tessier.*

1.- Introducción

Durante las últimas dos décadas se ha incrementado en interés por obtener fuentes alternativas de energía, como es el caso de la obtención de hidrógeno, el cual es un elemento químico que contiene un rendimiento energético de 142.35 kJ/g, 2.75 veces más que cualquier hidrocarburo [1], se le conoce como una fuente limpia de energía renovable y es una de las alternativas energéticas al petróleo que posiblemente permita disminuir los problemas ambientales que plantea el actual uso de combustibles fósiles. El hidrógeno puede ser producido de ciertas formas de biomasa vía fermentación biológica [2,3], pero con rendimientos muy bajos. Teóricamente, de un mol de glucosa se puede obtener 12 mol de H_2 [3-5], sin embargo, la máxima producción de hidrógeno por medio de fermentación asumiendo sólo butirato y acetato a partir de glucosa es de, 4 mol H_2 /mol glucosa si sólo se produce acetato, pero sólo 2 mol H_2 /mol glucosa si se produce butirato. Las técnicas más recientes producen un máximo de 2-3 mol H_2 /mol glucosa y el remanente de materia orgánica se encuentra formada por una mezcla ácidos acético y butírico [4,5]. En las investigaciones actuales se ha tratado de incrementar el rendimiento de producción de H_2 utilizando métodos de fermentación y de electrólisis biocatalizada [6-9]. La electrólisis biocatalizada es un proceso biológico de producción de hidrógeno con el potencial de convertir eficientemente un amplio rango de materia orgánica disuelta en aguas residuales [5,8]. Este proceso utiliza microorganismos electroquímicamente activos, capaces de generar electricidad a partir de la oxidación de la materia orgánica, pero cuando este ánodo biológico es acoplado a un cátodo reductor de protones mediante una fuente de poder, se produce hidrógeno. La electrólisis biocatalizada de acetato requiere la aplicación de un voltaje que puede ser menor a 0.14V, mientras que la producción de hidrógeno por medio de la electrólisis de agua, requiere voltajes mayores a 1.6 V [3,7,8]. Es claro que la producción de hidrógeno tanto por los métodos de fermentación o electrolisis biocatalizada dependen en gran medida de los microorganismos, los cuales deben de tener condiciones óptimas de pH, sustrato, entre otros.

Debido a que los experimentos pueden tomar un tiempo relativamente largo, es importante aplicar métodos que puedan describir o simular los resultados deseados, la modelación de

procesos biológicos es un instrumento para describir y verificar los procesos cinéticos que intervienen en este tipo de sistemas y es una herramienta aplicable al diseño, evaluación y control en los procesos de producción. Sin embargo, uno de los principales problemas que surgen al hacer modelación es el hecho de no conocer algunos parámetros (aunque a veces los valores pueden ser obtenidos de la literatura), este problema se incrementa con el posible hecho de no contar con la suficiente información sobre las variables de estado (bacterias, sustrato, producción de algún compuesto, etc.), lo que ocasiona que se caiga en un problema de estimación de parámetros a partir de los, posiblemente, escasos datos que se puedan obtener de manera experimental. Los métodos de mínimos cuadrados no lineales como el método de Newton, método de Gauss, Gradiente conjugado, Descenso Más Rápido, Direcciones Conjugadas, Levenberg-Marquardt o Método de Gauss Newton Regularizado Local, se basan en el uso de gradientes para hallar las direcciones de más rápido descenso para llegar a un mínimo, que por lo general es un mínimo local y no Global [10]. Por ello, se han creado nuevos métodos que no quedan atrapados en mínimos locales y tratan de llegar a una solución más general, es decir, algoritmos que tratan de llegar al mínimo absoluto sobre una región determinada. Uno de estos métodos son los denominados algoritmos genéticos [11].

Este trabajo se divide de la siguiente manera, en la Sección 2 se presentan los materiales y métodos que se utilizaron en este trabajo. Se presenta el modelo matemático propuesto considerando dos fases, adaptación y continuo, en la sección 3. En la sección 4 se presentan los resultados de las simulaciones. En la sección 5 se dan las conclusiones.

2.- Materiales y Métodos

2.1.- Medio

Se utilizó un medio líquido de agua residual sintética (ARS) con 80 g de DQO/L utilizando como fuente de carbono glucosa, con elementos principales (g/L), ácido acético glacial, 0.5, $NaHCO_3$, 1, Na_2CO_3 , 1, KH_2PO_4 , 0.2, NH_4Cl , 0.1, y fuente de minerales (en mg/L), $ZnCl_2$, 10, $CaCl_2$, 10 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 10, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 5, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 5, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 20, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 20. El inóculo fue preparado con un consorcio microbiano mixto no anaerobio que consistió en 30 g/L de suelo profundo, 300 g/L de excreta vacuna, 150 g/L

de excreta de cerdo, 1.5 g/L de carbonato de sodio y 1 L de agua [12]. El inóculo estuvo sujeto a un pretratamiento, el cual consistió en calentar a 100 °C durante 15 minutos para inhibir el crecimiento de bacterias metanogénicas.

2.1.- El Stirring y la CEB

El Stirring está hecho de vidrio y acero inoxidable, con un volumen de 7 litros, 40 cm de altura, 15 cm de diámetro, 7 puertos de entrada-salida en la parte superior y 7 en la parte inferior, de las cuales una es para un termopar que censa temperatura y otra es una resistencia, cuya finalidad es calentar el contenido del reactor, tiene controladores de pH, temperatura y revoluciones por minuto. La Celda Electrobiocatalizada (CEB) tiene un volumen de 4 litros, está hecha de acrílico con 2 cámaras (anódica y catódica), separadas por una membrana de Nafion[®]. El ánodo consiste en carbón granular contenido en una bolsa de acero inoxidable, el cual sirve como soporte para el complejo bacterial. El cátodo está construido de tela de carbón con platino como catalizador.

2.3.- Mediciones de H₂ y AGV.

Las composiciones del gas producido fueron analizadas utilizando un cromatografo de gases permanentes (CIRUS 500) con Detector de Conductividad Térmica (TCD), con las siguientes condiciones de operación, un programa isotérmico a 30°C durante 10 minutos; gas a acarreador, nitrógeno; flujo de gas 20 ml/min; temperatura de inyección 70 °C; temperatura del detector 200 °C; columna Etil-GC GS Molsieve.

La composición de los ácidos grasos en fase líquida fué analizada con el mismo cromatografo de gases pero con un Detector de Ionización de flama (FID), las condiciones de operación fueron, un programa isotérmico a 160°C durante 20 minutos; temperatura del inyector 240 °C; temperatura del detector, 250 °C; split 20:1; velocidad lineal de 24 cm/s; gas acarreador, nitrógeno; columna S-Mil.

2.4.- Método de NMP.

Se utilizó una variante del Método de Número Más Probable (NMP), para obtener una estimación de la cantidad de bacterias presentes en el medio (Stirring y CEB). La variación

al método se dio de la siguiente manera: el método de NMP se realizó tomando una muestra de inóculo de 1 ml tanto del Stirring como de la CEB y se realizaron por triplicado 6 diluciones de 1 ml en 9 ml de ARS. Las muestras diluidas se incubaron a 39° C durante 24 hrs siguiendo las especificaciones del Standard Methods [13]. Luego se procedió a dar positivo o negativo mediante cromatografía del gas producido en cada frasco (debido a que las bacterias involucradas en la modelación son productoras de H_2), siendo esta designación el resultado presuntivo y por medio de las áreas generadas en los cromatogramas se dio el resultado confirmativo.

2.5.- Algoritmo genético

El algoritmo genético implementado para la búsqueda de la mejor solución que minimiza los errores de los parámetros en las ecuaciones diferenciales con respecto a los datos experimentales se presenta en **algoritmo**. Para la implementación de este código se utilizó el software *Matlab*®, utilizando la rutinas *lscurvefit*, *Ode23*, *Ode23s* y *Ode45*.

Algoritmo. Pseudocódigo para la estimación de parámetros.

Inicializar aleatoriamente la población θ y [Nind, Ngen, Ngenes, Longitud, Pc, Pm, Rango]

Leer sistema de ecuaciones diferenciales $dy/dt=f(t,y, \theta)$

Leer la tabla T de datos Experimentales

FOR iter=1 **hasta** Ngen

FOR i=1 **hasta** Nind

 Tomar θ_i como valor inicial para optimizar el sistema de EDO's

 Hacer [θ_i , residual] \leftarrow optimización(EDO's, T, θ_i)

 Hacer rank(i)=1/residual

END FOR

 aptitud(iter)=suma(rank)

 Asignar n \leftarrow genotipo(θ)

 Seleccionar y Mutar a la población n con probabilidad Pc y Pm

 Asignar $\theta \leftarrow$ fenotipo(n)

END FOR

Tomar θ_i como valor inicial para optimizar el sistema de EDO's

Hacer $[\theta_i, \text{residual}] \leftarrow \text{optimización}(\text{EDO's}, T, \theta_i)$
 Seleccionar la θ^* con menor residual entre la población θ
 Graficar el resultado comparado con T
FIN

Donde, N_{gen} , es el número de generaciones deseadas, N_{ind} , el número de individuos en la población θ , N_{genes} , es el número de genes de cada cromosoma, $Longitud$, es la longitud de los genes, $Rango$, es una matriz de $2 \times N_{genes}$ que contiene los intervalos de búsqueda de los parámetros a estimar, P_c y P_m , son la probabilidad de cruce y la probabilidad de mutación, θ^* , la mejor aproximación entre la población final.

3.- Modelo Matemático

El modelo matemático se realizó siguiendo el proceso en continuo para la obtención de H_2 , Una corrida experimental en continuo considera dos fases: *Adaptación* y *Continuo*. La primera fase tiene el objetivo de adaptar a las bacterias para que las condiciones de producción sean óptimas en el proceso en continuo entre el Stirring y la CEB. Tiene una duración de 12 horas. En esta primera fase el Stirring y la CEB son independientes. El Stirring es alimentado con 0.5 litros de inoculo y 5 litros de ARS. Se ajusta el pH a 5.5, temperatura a 39°C y revoluciones por minuto a 190. Pasadas las 12 hrs. el Stirring es alimentado con ARS por un caudal de 0.916 L/h y se abre un caudal efluente a la misma razón. La CEB es alimentada con el líquido del efluente del Stirring por un caudal de 0.791 L/h y también se le abre un caudal efluente a la misma razón. La modelación matemática contempla estas dos fases y está formada por dos sistemas de ecuaciones diferenciales.

3.1.- Fase de Adaptación

Las bacterias X producen H_2 , y Ácidos Grasos Volátiles V. Las bacterias Y producen H_2 y no se consideran los posibles productos secundarios. El sistema es,

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - k_1 X \quad (1)$$

$$\frac{dG}{dt} = -\frac{\mu X}{Y_{xG}} \quad (2)$$

$$\frac{dV}{dt} = Y_{XV} \mu X \quad (3)$$

$$\frac{dH_x}{dt} = Y_{XH} \mu X \quad (4)$$

Donde,

$$\mu = \mu_x \left(1 - \exp \left(- \frac{G}{k_g} \right) \right) f_{lag}(t) \quad (5)$$

$$f_{lag} = \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{k(t - t_1)}{t_{lag}} \right) + \frac{1}{2} \quad (6)$$

Con X, G, V, H_x, representan las concentraciones de bacterias, glucosa, AGV e Hidrógeno, $\mu_x, k_g, k_1, Y_{XG}, Y_{XV}, Y_{XH}$, son la tasa máxima de crecimiento (h⁻¹), coeficiente de saturación media (g), factor de muerte endógena (h⁻¹), rendimientos de consumo de glucosa (10⁷ bacterias / g), producción de AGV (g/10⁷ bacterias) y H₂ (L/10⁷ bacterias.), respectivamente. k y t_1 son constantes de ajuste. Nótese que f_{lag} es una función que limita el crecimiento de la cinética de Tessier [14], por medio de la cual se puede estimar el valor del tiempo de latencia en las bacterias.

3.2.- Fase en continuo

Pasadas las 12 horas el Stirring y la CEB se conectan, por tanto el modelo matemático siguiendo un esquema general de balance de masas es el siguiente,

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - k_1 X - D_1 X \quad (7)$$

$$\frac{dG}{dt} = D_1 (G_0 - G) - \frac{\mu X}{Y_{XG}} \quad (8)$$

$$\frac{dV}{dt} = Y_{XV} \mu X - D_1 V \quad (9)$$

$$\frac{dH_x}{dt} = Y_{XH} \mu X \quad (10)$$

$$\frac{dY}{dt} = D_2 (\varepsilon_1 X - Y) + \eta Y - k_2 Y \quad (11)$$

$$\frac{dA}{dt} = D_2(\varepsilon_2 V - A) - \frac{\eta Y}{Y_{YA}} \quad (12)$$

$$\frac{dH_Y}{dt} = Y_{YH} \eta Y \quad (13)$$

Con
$$\mu = \mu_x \left(1 - \exp \left(- \frac{G}{k_g} \right) \right), \quad \eta = \eta_y \left(1 - \exp \left(- \frac{A}{k_a} \right) \right) \quad (14)$$

Donde, X, G, V, H_x, representan las concentraciones de bacterias, glucosa, AGV e Hidrógeno, $\mu_x, k_g, k_1, Y_{XG}, Y_{XV}, Y_{XH}$, son la tasa máxima de crecimiento (h⁻¹), coeficiente de saturación media (g), factor de muerte endógena (h⁻¹), rendimientos de consumo de glucosa (10⁷ bacterias/ g), producción de AGV (g/10⁷ bacterias.) y H₂ (L/10⁷ bacterias), respectivamente en el Stirring. Y, A, H_y, son la concentración de bacterias, acetato e hidrógeno en la CEB, $\eta_y, k_a, k_2, Y_{YA}, Y_{YH}$, son la tasa máxima de crecimiento (h⁻¹), coeficiente de saturación media (g), factor de muerte endógena (h⁻¹), y rendimientos de consumo de acetato (10⁷ bacterias/mol) y producción de H₂ (L/10⁷ bacterias), respectivamente. ε_1 , es la proporción de microorganismos X que se convierten en Y y ε_2 proporción de acetato producido entre los AGV generados. En este caso, la tasa de crecimiento de los microorganismos no considera la función de peso f_{lag} .

4.- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos mediante experimentación utilizando los diferentes métodos antes mencionados se presentan en las tablas *I, II* y *III*.

Tabla I. Resultados obtenidos del Stirring.

Tiempo (h)	Hidrógeno (ml)	AGV (g)
0	0	0
12	3588.194007	7309.83
13:12	4803.117497	15937.57
14:24	5776.704469	25100.63
15:36	6871.334297	35399.73
16:48	7951.809428	43782.07

Tabla II. Resultados de NMP para el Stirring a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	Combinación de Tubos	NMP
0	1-3-1	9.9534×10^5
12	2-2-1	1.5195×10^7
13:12	3-0-2	3.4955×10^7
14:24	3-2-2	1.1806×10^8
15:36	3-2-1	8.2146×10^7
16:48	3-1-3	8.7332×10^7

Tabla III. Resultados de NMP para la CEB a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	Combinación de Tubos	NMP
12	3-2-2	6.8704×10^7
13:12	3-3-2	3.5266×10^8
14:24	3-2-3	9.3344×10^7
15:36	3-2-2	6.8704×10^7
16:48	3-3-1	1.4787×10^8

Los resultados en las simulaciones utilizando el algoritmo genético presentado en la sección 2.5 se muestran a continuación,

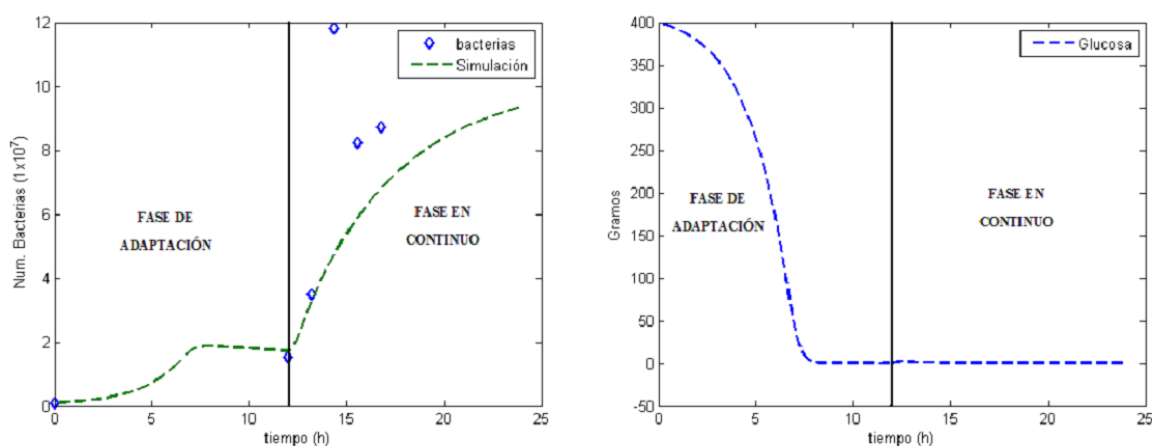


Figura 1. Resultados de la simulación para el Stirring, bacterias y glucosa.

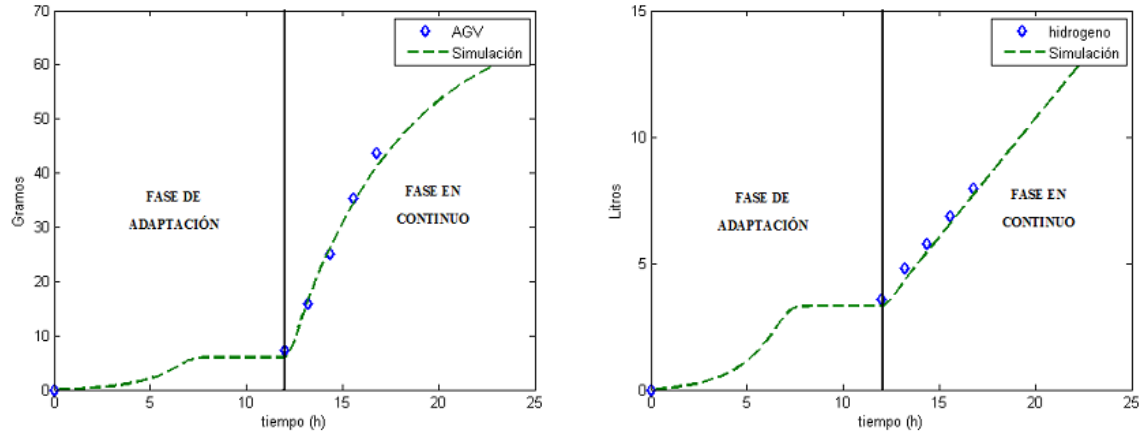


Figura 2. Resultados de la simulación para el Stirring, AGV e hidrógeno.

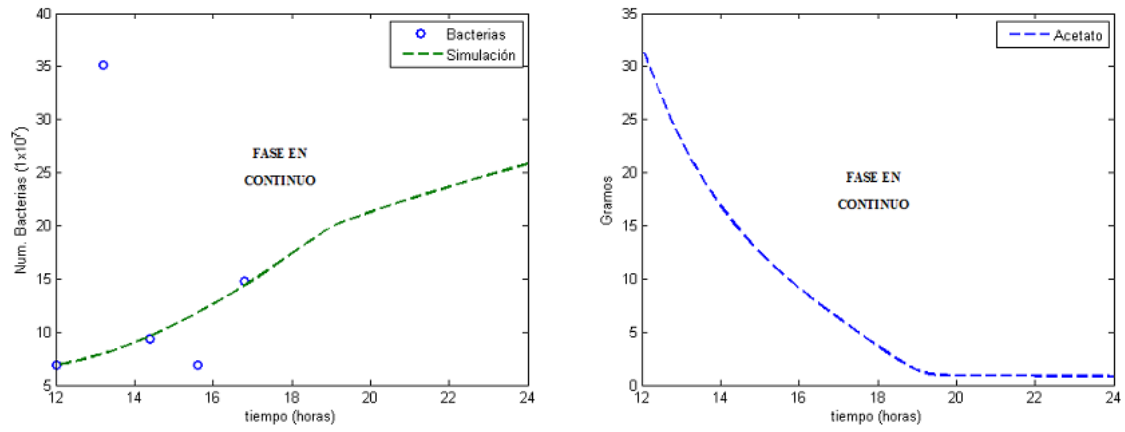


Figura 3. Resultados obtenidos de la CEB, bacterias y acetato.

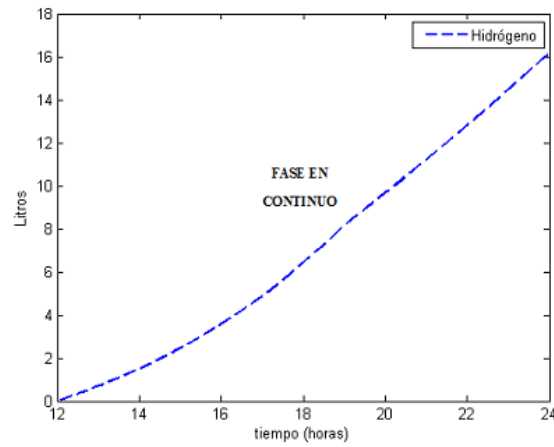


Figura 4. Resultado de la producción de H_2 en la CEB

Los valores estimados después de varias simulaciones se presentan en las tablas IV, V y VI.

Tabla IV . Parámetros estimados para el sistema de adaptación.

μ_x	k_s	k_1	Y_{xs}	Y_{xv}	Y_{xh}	t_{lag}
0.7261	53.213	0.02139	0.004776	3.1499	1.735	0.71119

Tabla V . Parámetros estimados para el Stirring en la fase en continuo.

μ_x	k_s	k_1	Y_{xs}	Y_{xv}	Y_{xh}
1.0795	1.3232	0.02662	0.1617	5.9614	0.4782

Tabla VI. Parámetros estimados para la CEB en la fase en continuo.

μ_y	k_a	ε_1	k_2	ε_2	Y_{ya}	Y_{yh}
0.3157	0.6785	1	0.0245	0.6	0.6364	0.3038

El tiempo de latencia estimado fue de $t_{lag}=0.71119$ h= 42.67 minutos, lo cual se explica debido a que cuando inicia el experimento el Stirring comienza con el ajuste de pH, temperatura y rpm, este valor cae en el rango de valores presentado en [6]. Las tasas de crecimiento obtenidas se asemejan a las presentadas en [6,15]. Las simulaciones fueron coherentes a lo esperado para el valor de ε_1 , ya que se considera que todas las bacterias provenientes del Stirring son capaces de adaptarse a las condiciones de la CEB. Es importante mencionar que los valores obtenidos se hallaron considerando los volúmenes del Stirring y la CEB.

5.- Conclusiones

El modelo matemático propuesto describe de manera correcta el crecimiento bacteriano, consumo de sustratos (glucosa y acetato), producción de AGV y H_2 . El algoritmo genético ayudó a la búsqueda del conjunto de parámetros que hacía que el sistema de ecuaciones diferenciales ajustara a los datos experimentales. Cabe aclarar que los valores estimados no son únicos, y los presentados en este trabajo se obtuvieron después de varias simulaciones, considerando información recolectada en la literatura.

6.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Sectorial CONAFOVI-CONACYT por el apoyo financiero otorgado para este trabajo a través del proyecto CONAFOVI-2008-C01-101284.

7.- Referencias

- [1] M. Cai, J. Liu, Y. Wei, *Environ. Sci. Technol*, 38, 3195, (2004).
- [2] K. Nath, D. Das, *Appl. Microbial. Biotechnol.*, 65, 520, (2004).
- [3] R. Rozendal, *Hydrogen Production through biocatalysed Electrolysis.*, PhD thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands (2007).
- [4] I. Valdéz-Vazquez, E. Ríos-Leal, F. Esparza-Gacía, F. Cecchi, H. Poggi, *Int. Jour. Hydrogen Energy*.
- [5] H. Liu, S. Grot, B. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 39, 4317, (2005).
- [6] B. Logan, *Microbial Fuel Cells*, 127, John Wiley & Sons, Inc., Publications. Hoboken, New Jersey (2008).
- [7] R. Rozendal, T. Sleutels, H. Hamelers, C. Buisman, *Water Science and Technology*, 57, 1757, (2008).
- [8] R. Rozendal, H. Hamelers, G. Euverink, S. Metz, C. Buisman, *International Journal Of Hydrogen Energy*. 31, 1632, (2006).
- [9] L. Lu, N. Ren, D. Xing, B. Logan, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 3055, (2009).
- [10] J. Alavéz, L. López, *Estimación de Parámetros en EDO's y sus aplicaciones a Medicina*, II Coloquio de Ecuaciones Diferenciales y sus Aplicaciones, Universidad Autónoma de Yucatán (2009).
- [11] D. Goldberg, *Genetic Algorithms*, 27, Addison Wesley Longman, Inc., Publications. USA (1989).
- [12] L. Alzate-Gaviria, P. Sebastian, A. Pérez-Hernández, D. Eapen *International. Journal. Hydrogen. Energy*, 32, 3141 (2007).
- [13] *Standard Methods for Examination of Water Wastewater. Tomo 2. Parte 9000*, Edicion 21, (2005).
- [14] K. Khleifat, R. Halasah, K. Tarawneh, Z. Halasah, R. Shawabkeh, M. Wedyan, Logan, *Int. Jour. Agric. Biol.*, 12(1), 17, (2010).
- [15] C. Drapcho, N. Nhuan, T. Walker, *Biofuels Engineering Process Technology.*, 59, McGraw-Hill Companies, Inc. (2008)