



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Área de Físicoquímica de Superficies

**Generación y combustión de metano en
relleno sanitario: de la cinética química
global a la elemental**

TESIS QUE PRESENTA

M. en C. Claudia Aranda De la Teja

para obtener el grado de Doctora en Ciencias
(Química)

Asesor:

Dr. Armando Domínguez Ortiz

Sinodales:

Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín

Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado

Dr. Carlos Felipe Mendoza

Dr. Armando Domínguez Ortiz

13 de diciembre de 2019
Edificio R, salón 206



A la memoria de la
Dra. Rosa Laura Meraz
Cabrera



AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Posgrado en Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa, por haberme aceptado en el programa de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través de una beca de posgrado con registro 207214.

Al Área de Fisicoquímica de Superficies por la valiosa formación académica brindada.

Al Dr. Francisco Méndez Ruiz por su apreciable colaboración en este trabajo.

A los miembros del jurado por sus acertados comentarios para llevar a buen término esta tesis:

Dra. Concepción Keiko Shirai Matsumoto,

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín,

Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado,

Dr. Carlos Felipe Mendoza, y

Dr. Armando Domínguez Ortiz.



ÍNDICE

ESQUEMA DEL TRABAJO DE TESIS	1
RESUMEN	2
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Cinética química de primer orden en la estimación de la generación de metano en relleno sanitario	4
1.1.1 Modelo de Hoeks	6
1.2 Combustión de metano en relleno sanitario	9
1.3 Justificación del estudio	10
1.4 Planteamiento de las hipótesis y objetivos	11
1.5 Presentación del trabajo	13
CAPÍTULO 2. MODELO DINÁMICO SENCILLO PARA LA GENERACIÓN DE METANO EN RELLENO SANITARIO	15
2.1 Comportamiento químico del relleno sanitario	16
2.2 Digestión anaerobia en estado sólido por lote	19
2.3 Cinética química fractal	20
2.4 Distribución de humedad en el medio	26
2.5 Teoría de Percolación	27
2.6 El modelo dinámico sencillo, el modelo de Hoeks AG y el factor de percolación	30
2.6.1 Modelo MO	30
2.6.2 Modelo de Hoeks AG	33
2.7 Resultados y su análisis	34
2.8 Conclusiones	37
CAPÍTULO 3. MODELO DINÁMICO COMPLEJO PARA LA GENERACIÓN DE METANO EN RELLENO SANITARIO	39
3.1 Reacciones globales del modelo dinámico complejo	40
3.2 Incorporación de la inhibición en el modelo dinámico complejo	43

3.3 Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo dinámico complejo	45
3.3.1 Modelo MOA	45
3.3.2 Modelo MOAB	45
3.3.3 Modelo MOABM	46
3.4 Valores iniciales de las concentraciones de las especies y valores de otras constantes	47
3.5 Relación entre concentraciones iniciales de reactivos	47
3.6 Valores de las constantes cinéticas	50
CAPÍTULO 4. MODELO DINÁMICO COMPLEJO. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS	61
4.1 Modelo dinámico complejo en medio homogéneo	62
4.2 Inclusión del factor de percolación en el modelo dinámico complejo	66
4.3 Modelo MOA	68
4.4 Modelo MOAB	73
4.5 Modelo MOABM	76
4.6 Conclusiones	78
CAPÍTULO 5. APLICACIÓN DEL MODELO DINÁMICO COMPLEJO A DATOS DE REACTORES	80
5.1 Detalles de la experimentación	81
5.2 Consideraciones preliminares	83
5.3 Reacciones globales de los modelos	83
5.3.1 Modelo MOAe	83
5.3.2 Modelo MOABe	84
5.4 Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de los modelos	84
5.4.1 Modelo MOAe	84
5.4.2 Modelo MOABe	85
5.5 Valores de constantes cinéticas y concentraciones iniciales	88
5.6 Resultados y su análisis	89
5.6.1 Inclusión del factor de percolación en MOAe y MOABe	89
5.6.2 Modelo MOAe en el caso 1, $A_0 = R_0$	89

5.6.3 Modelo MOABe en el caso 1, $A_0 = R_0$	91
5.6.4 Modelo MOAe en el caso 2, $R_0 = ANH$ y $A_0 = AH$	92
5.6.5 Modelo MOABe en el caso 2, $R_0 = ANH$ y $A_0 = AH$	93
5.6.6 Modelo MOAe en el caso 3, $R_0 = ANH + AH$ y $A_0 = 0$	94
5.6.7 Modelo MOABe en el caso 3, $R_0 = ANH + AH$ y $A_0 = 0$	96
5.7 Discusión	97
5.8 Conclusiones	98
CAPÍTULO 6. AUTÓMATA CELULAR PARA LA GENERACIÓN DE METANO EN RELLENO SANITARIO. RESULTADOS PRELIMINARES	100
6.1 Autómata celular	101
6.2 Construcción del medio del autómata celular	101
6.3 Reglas del autómata celular	105
6.4 Planeación de los experimentos	108
6.5 Resultados	109
6.5.1 Red 1	110
6.5.2 Red 2	112
6.5.3 Red 3	115
6.6 Discusión	117
6.7 Conclusiones	119
CAPÍTULO 7. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA COMBUSTIÓN DE METANO	121
7.1 Combustión de metano	122
7.2 Teoría Convencional del Estado de Transición	124
7.3 Metodología	125
7.3.1 Energía de activación	125
7.3.2 Factor preexponencial	126
7.4 Resultados y su análisis	129
7.4.1 Energía de activación	129
7.4.2 Constante cinética	131
7.5 Conclusiones	138

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	140
BIBLIOGRAFÍA	145
GLOSARIO DE SIGLAS Y SÍMBOLOS	157
APÉNDICE A	I
APÉNDICE B	XIV

ESQUEMA DEL TRABAJO DE TESIS

GENERACIÓN Y COMBUSTIÓN DE METANO EN RELLENO SANITARIO: DE LA CINÉTICA QUÍMICA GLOBAL A LA ELEMENTAL

GENERACIÓN				COMBUSTIÓN	
Sistema dinámico		Autómata celular		Teoría Convencional del Estado de Transición	
Sencillo	Complejo	Medio de reacción	Condiciones de reacción	Energía de activación	Constante cinética
<ul style="list-style-type: none"> • Cinética Química Fractal • Inhibición ácida 	<ul style="list-style-type: none"> • Redes correlacionadas • Racimo de percolación infinito 	<ul style="list-style-type: none"> • Difusión de sustratos • Inhibición ácida 	Superficie de energía potencial	Geometría del estado de transición	

RESUMEN

La gestión del relleno sanitario implica la estimación de la generación de metano, así como la adecuada mitigación de las emisiones del mismo a la atmósfera mediante su combustión, por medio de antorchas o con la obtención de energía eléctrica. En este trabajo se abordaron ambas temáticas con enfoques cinéticos diferentes: para el estudio de la generación de metano se empleó una cinética química global y para su combustión, una elemental. Primero, para la generación de metano se propusieron modelos dinámicos, uno sencillo y otro complejo, que muestra la relevancia de la heterogeneidad del medio y la inhibición ácida (resultante de la biodegradación de la materia orgánica), para la obtención de bajos rendimientos y cinéticas erráticas, características propias del relleno sanitario y que no son capaces de reproducir los modelos comúnmente usados. Por otra parte, la combustión de metano se examinó por medio de la Teoría Convencional del Estado de Transición para obtener la constante cinética para la reacción elemental $\text{CH}_4 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CH}_3 (g) + \text{HO}_2 (g)$ cuyo resultado es semejante a lo obtenido por datos experimentales (tubo de choque) y teóricos (*coupled cluster method*).

CAPÍTULO 1

Introducción

La estimación de la producción de metano en relleno sanitario se hace necesaria y conveniente para cuantificar las emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera. El sistema es complejo, no sólo por la gran variedad de sustancias y procesos que allí se encuentran, sino también por la dificultad para hacer mediciones en el sitio debido a su gran tamaño. Actualmente, los modelos usados en campo consideran reacciones de biodegradación de la materia orgánica en medio homogéneo, cuyos rendimientos resultan demasiado altos y por lo que se calibran las constantes cinéticas de primer orden o se introducen factores empíricos. Por tales motivos, se realizó el planteamiento de un modelo dinámico que considere la heterogeneidad del medio de reacción, inherente al relleno sanitario, y la inhibición ácida, proveniente de la descomposición de la fracción orgánica de los residuos, para poder alcanzar los bajos rendimientos y producciones erráticas que se observan en campo. Por otra parte, la combustión del metano es una práctica habitual en el control de las emisiones de este gas, ya sea en antorchas o como una fuente alterna de energía, por lo que se propuso el estudio de la reacción $CH_4 (g) + O_2 (g) \rightarrow CH_3 (g) + HO_2 (g)$.

1.1 Cinética química de primer orden en la estimación de la generación de metano en relleno sanitario

Los residuos sólidos urbanos (RSU) compuestos mayoritariamente por residuos sólidos, son “los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que generen residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos, siempre que no sean considerados por esta Ley como residuos de otra índole” (LGPGIR, 2003). En México se estima una generación de RSU de 103 mil toneladas diariamente (SEMARNAT, 2017). La disposición final de estos residuos se realiza a nivel nacional en un sitio de disposición final (tiraderos a cielo abierto, tiraderos controlados y rellenos sanitarios), debido al bajo costo que implica su gestión, aunque se realizan importantes esfuerzos por realizar composta y reciclaje¹. En el país se tiene una alta presencia de rellenos sanitarios pues se contabilizaron 260 en total en el 2012, con una capacidad de 28 millones de toneladas de RSU (SEMARNAT, 2014).

El relleno sanitario (RS) es una obra de ingeniería donde se colocan diariamente los RSU, se compactan y se cubren al final de la jornada de trabajo con material terroso ya sea material del sitio o de tipo arcilloso como el tepetate. El RS debe contar con sistemas tanto de extracción de lixiviados como de biogás, para evitar la contaminación de los mantos freáticos y el suelo, en el caso de los primeros, y de la emisión a la atmósfera del segundo. Así, los modelos de estimación de metano (biogás) son una herramienta imprescindible en la gestión del RS, debido a que permiten:

- i) evaluar la viabilidad de un proyecto de recuperación de energía y su requisitos técnicos,
- ii) estimar la cantidad de metano recuperable en el tiempo,
- iii) diseñar tanto el sistema de recuperación como de mitigación de metano,
- iv) calcular los inventarios de gases de efecto invernadero,
- v) predecir los impactos postclausura (Aldana Espitia *et al.*, 2017; Andreottola *et al.*; 2019).

¹ El reciclaje a nivel nacional representa del 4.8% al 10% del total de los residuos generados en el año 2011.

La estimación de la producción de metano en RS se realiza principalmente por modelos de orden cero, de primer orden y los llamados *de multifase* que consideran materiales de diferente biodegradabilidad (Kamalan *et al.*, 2011; Amini *et al.*, 2012). En la Tabla 1 se presenta un listado de estos modelos, la cinética química que emplean y su respectiva formulación. Otra forma para clasificar estos modelos es con base a la forma de adquirir el conocimiento: los modelos empíricos muestran una gran dependencia de las condiciones del sitio a analizar y luego tienen una validez estrictamente local; en el otro extremo, los modelos fundamentales describen el proceso de fermentación por medio de un conjunto de reacciones microbianas que inician con un decremento en la actividad aerobia, seguido de las etapas de la degradación anaerobia, desde hidrólisis hasta metanogénesis, e incluyen la inhibición ácida (Lakshmikanthan *et al.*, 2017; Di Trapani *et al.*, 2018), si bien este es el enfoque formal del problema, en la práctica no se cuenta con suficiente respaldo experimental debido a que requieren una gran cantidad de mediciones y un alto nivel de análisis (Kamalan *et al.*, 2011). Así, los modelos semifundamentales², describen el proceso de fermentación en algunas etapas globales bajo una cinética química de primer orden; también suelen introducir factores arbitrarios y variables que dependen de las características del sitio (Krause *et al.*, 2016; Majdinasab *et al.*, 2017).

El tiempo de generación que emplean los modelos comúnmente usados en campo para estimar la generación de metano es de 30 años, aunque pueden ser lapsos entre 10, 15 y 20 años. La incertidumbre de estos modelos se considera aceptable, con una sobreestimación entre el 10 y 30%, lo que se atribuye al nivel de experiencia en su uso; su carácter empírico o semifundamental; la falta de datos a largo plazo para su calibración y las consideraciones específicas del sitio. Otros factores a tener en cuenta son la composición de los RSU, el pretratamiento de los residuos, la edad, la operación y localización del sitio, el manejo de los lixiviados, la humedad, el pH, la temperatura al interior de la celda, la eficiencia de recolección de metano y el tiempo lag. Este último factor es el tiempo que transcurre desde el depósito de

² Un modelo semifundamental en la ingeniería de los reactores es aquel que combina pocas suposiciones sobre el flujo y la cinética química del proceso, aunque la complejidad del modelo continua siendo substancial pero funcional (Nielsen *et al.*, 2002; Páez Lara, 2011). En general, es aquel que emplea pocas suposiciones bien fundadas y sencillas (Soderblom *et al.*, 2014).

los RSU hasta que inicia la generación de metano. En los modelos se considera entre seis meses a un año (Andreottola *et al.*; 2019).

Tabla 1. Clasificación de los modelos comúnmente usados en la predicción de la producción de metano en relleno sanitario.

NOMBRE DEL MODELO	ORDEN DE LA CINÉTICA	ECUACIÓN
EPER alemán ^a	Cero	$M_c = M(BDC)(BDCF)(F)(D)(C)$
SWANA ^a	Cero	$Q = \frac{ML_0}{t_0 - t_1}$
IPCC ^a	Cero	$Q = MSWT(MSWF)(MSF)(DOC)(DOCF)(F)(16/12R)(10X)$
LandGEM de la USEPA ^{a,b}	Primero	$Q_{CH_4} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0.1}^1 kL_0 \left(\frac{M_i}{10}\right) \exp(-kt_{ij})$
SWANA 2 ^a	Primero	$Q = ML_0 \exp(-kt)$
TNO ^a	Primero	$\alpha_t = \zeta 1.87AC_0 k_1 \exp(-k_1 t)$
Hoeks ^c	Primero de multifase	$Q_{CH_4} = L_0 \sum_j \sum_i M_{ij} k_i C_{ij}^0 \exp(-k_i t_j)$
Scholl Canyon ^d	Primero de multifase	$Q = MkL_0 \exp(-kt)$
EPER francés ^a	Primero de multifase	$FE_{CH_4} = \sum_x FE_0 \left(\sum_{1,2,3} A_i p_i k_i \exp(-k_i t) \right)$
GasSim ^a	Primero de multifase	No está disponible.
Afvalzorg ^a	Primero de multifase	$\alpha_t = \zeta \sum_{i=1}^3 1.87AC_{0,i} k_{1,i} \exp(-k_{1,i} t)$
México ^a	Primero de multifase	$Q_M = \sum_{i=1}^n 2kL_0 M_i \exp(-kt)$
LFGGEN ^a	Primero de multifase	$Q_S = L_0 \frac{2k}{k(t_p - t_0) + 2}$

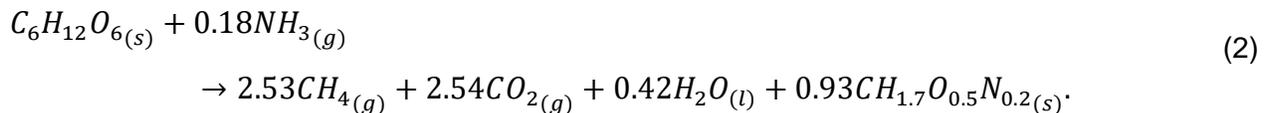
^aKamalan *et al.*, 2011; ^bUS EPA, 2005; ^cHoeks, 1983; ^dThompson *et al.*, 2009

1.1.1 Modelo de Hoeks. Un modelo de naturaleza semifundamental (considera de forma global la biodegradación de la materia orgánica a metano y dióxido de carbono), es el modelo

de Hoeks (1983), el cual divide a la fracción orgánica de los RSU en cuatro categorías cinéticas: i) rápidamente biodegradables, que son los desperdicios de comida y tienen una vida media de ~1 año, ii) moderadamente biodegradables, donde se agrupan los residuos de jardinería con una vida media de ~5 años, iii) lentamente biodegradable, que son los desechos de papel, madera y textiles, con una vida media de ~15 años, y iv) inertes, que son el plástico, el vidrio, las cenizas, las piedras y el polvo. La vida media de estos materiales fueron estimados bajo condiciones ideales de reacción, *i.e.* en un sistema con agitación, alto contenido hídrico, control de pH y temperatura. Las constantes cinéticas obtenidas bajo estas condiciones para dichos valores de vida media (asumiendo reacciones de primer orden) son $k_1=0.69\pm 0.23 \text{ año}^{-1}$, $k_2=0.14\pm 0.01 \text{ año}^{-1}$ y $k_3=0.05\pm 0.02 \text{ año}^{-1}$. Luego, M_{ij} es la masa de residuos de la categoría i depositada en el año j ; C_{ij}^0 es la concentración inicial de residuos de la categoría i depositada en el año j y t_j es el año en que fue depositada la masa de residuos. Así, la producción de metano debida a todas las categorías durante todos los años de la vida útil del sitio es

$$Q_{CH_4} = L_0 \sum_j \sum_i M_{ij} k_i C_{ij}^0 \exp(-k_i t_j). \quad (1)$$

La aplicación de esta cinética, ec. (1), requiere la obtención del potencial de metano (L_0). Al suponer que la glucosa es la fuente de carbono, ec. (2) (Meraz y Domínguez, 1998), se obtienen cantidades aproximadamente equimolares de metano y dióxido de carbono, además de agua y biomasa.



La producción de biomasa³ ($CH_{1.7}O_{0.5}N_{0.2}$) y de intermediarios del metabolismo microbiano (CO_2 , CH_4 y H_2O) en la ec. (2), una reacción global, son el resultado del consumo de la materia orgánica biodegradable ($C_6H_{12}O_6$) por las bacterias anaerobias. Esta es una ventaja sobre las reacciones del mismo tipo basadas en el contenido estequiométrico del contenido de carbono

³ Materia orgánica generada en la digestión anaerobia.

solamente (Krause *et al.*, 2016b). Además, la ec. (2) representa una mejor opción respecto a la metodología usada en campo que emplea valores del sitio y fórmulas empíricas (Krause *et al.*, 2016a). Para la composición mexicana (Tabla 2), por medio de la ec. (2), se obtienen 128.538 m³ de metano para una tonelada de RSU, en función sólo de los residuos biodegradables. Nótese que los mayores generadores de metano son los residuos de papel y alimentos.

Tabla 2. Indicadores promedio de los subproductos presentes en los RSU generados a nivel nacional (Meraz *et al.*, 2004).

SUBPRODUCTO	% m/m	% HUMEDAD	GENERACIÓN DE METANO (m ³ /ton)
Papel	22	6	71.112
Plástico	6	2	---
Metales	4	3	---
Textiles	2	10	6.190
Madera	1	20	2.751
Vidrio	8	2	---
Alimentos	39	70	40.233
Jardinería	6	60	8.253
Otros	12	8	---

Bogner y Spokas (1993) propusieron, a través de estudios en laboratorio, que la conversión de materia orgánica a metano se encuentra entre el 25% y 40% (o menos) en 30 años de vida útil del sitio. El rendimiento obtenido por medio de la ec. (1) a 30 años es de 85%, valor muy por arriba de mencionado intervalo, *i.e.* con este modelo de primer orden se tiene una sobreestimación del rendimiento, característica conocida de este tipo de modelos (Chakraborty *et al.*, 2011; Amini *et al.*, 2012; Mønster *et al.*, 2015). La Figura 1 muestra el comportamiento de la producción de metano obtenido con el modelo de Hoeks, ec. (1). En este ejercicio no se considera el tiempo de retraso, que es el periodo sin generación de metano debido a la instalación de la infraestructura de extracción de biogás, considerado de 1 año en el modelo de Hoeks.

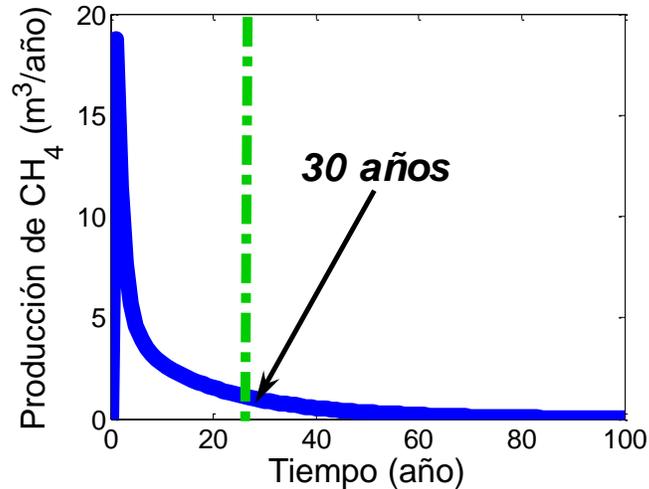


Figura 1. Comportamiento del modelo de Hoeks, ec. (1). La conversión a 30 años es 85%.

1.2 Combustión de metano en relleno sanitario

La Iniciativa Global del Metano o IGM, es un organismo internacional creado en 2004 bajo el nombre de Alianza de Mercados de Metano, y tomó su actual nombre en 2010. Esta red agrupa al sector gubernamental y la industria privada para facilitar el intercambio de experiencias técnicas, la difusión de información, así como las opciones de financiamiento y tecnología para capturar el metano y utilizarlo en la generación de energía o en la disminución de la contaminación ambiental (EPA-COCEF-ICMA, 2011). Uno de sus objetivos es fomentar el aprovechamiento del metano generado en los rellenos sanitarios como una fuente de energía eléctrica. Para tal fin, se requiere: i) la recolección del biogás por medio de un sistema de extracción, ii) eliminación de impurezas o sustancias indeseables como el ácido sulfhídrico en un filtro, iii) un motor de combustión interna en donde se produce la combustión del metano, iv) un generador eléctrico que recibe la energía mecánica del motor y la convierte en energía eléctrica, y por último, v) un transformador que alimenta a una red de distribución para que la energía eléctrica se suministre al usuario final (Arvizu y Huacuz, 2003). Así, la combustión del metano, que también se puede realizar en antorchas si no se realiza un proyecto para la generación de energía eléctrica, juega un papel importante en la gestión del RS para mitigar la emisión de este gas de efecto invernadero a la atmósfera.

1.3 Justificación del estudio

El RS es un medio heterogéneo compuesto por tres fases: i) una fase líquida, representada por el lixiviado; ii) otra fase sólida que son los residuos, con elementos permeables y biodegradables (materia orgánica) y, a la vez, con la presencia de elementos impermeables (materia inerte); iii) por último, la fase gaseosa: el biogás, compuesto de metano y dióxido de carbono, mayoritariamente. Además, el manejo actual del RS que impone una alta compactación de los residuos y la reducción de lixiviado en el sistema, propicia la tortuosidad en el medio (Sanchez *et al.*, 2007). Estas condiciones del medio inciden directamente sobre su geometría y provocan restricciones en el transporte tanto de los reactivos (sustratos⁴) como de los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica, y de forma simultánea, propician condiciones para la inhibición o no de la actividad metanógena (Martin, 2001). La Figura 2 ilustra los factores del medio de reacción que en este trabajo se han manifestado como relevantes en la generación de metano en el RS.



Figura 2. Factores relevantes del medio de reacción en la generación de metano en relleno sanitario.

Así, con el modelo de Hoeks (cinética de primer orden), resulta imposible obtener los bajos rendimientos y el comportamiento errático⁵ que se observan en campo (Martin, 1999b), debido a que ha sido conformado bajo conceptos químicos para sistemas gaseosos o en dilución (ver Apéndice A), es decir, sistemas homogéneos, en donde no existen dificultades en el transporte

⁴ Un sustrato es un nutriente esencial.

⁵ La producción de metano no está descrita por una curva de una forma geométrica regular sino por varias de ellas.

de los reactivos. Las limitaciones a las que está sometida la generación de metano, por la inherente heterogeneidad del medio, es un problema abierto de la ingeniería del RS (Krause *et al.*, 2016). Existen antecedentes sobre la fractalidad aplicada al modelo de Hoeks (Meraz *et al.*, 2004) y a sistemas dinámicos (Aranda, 2009), con lo que se considera la heterogeneidad del medio, así como las principales etapas en la generación de metano, en el segundo caso. No obstante, aún se requiere un modelo simple y comprensible, capaz de generar dinámicas complejas al considerar los procesos significativos y sus interacciones⁶. Bajo esta idea, el modelo debe considerar, además de la fractalidad, la inhibición ácida y contar con un número de variables reducido. Por otra parte, la combustión del metano es un tema que, a pesar de ser estudiado de forma exhaustiva experimental y teóricamente, aún plantea incógnitas como el retraso en la ignición (Zhang *et al.*, 2019), por lo que aportaciones a su conocimiento con metodologías diferentes son de interés. Puesto que la combustión de metano implica un sistema complejo de reacciones elementales, el estudio de la reacción $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{HO}_2(\text{g})$, que forma parte de las reacciones iniciales de dicho fenómeno, es la reacción de interés al contener la oxidación del metano.

1.4 Planteamiento de las hipótesis y objetivos

Las hipótesis planteadas para este trabajo fueron:

1. Al interior del relleno sanitario, existen zonas húmedas en las que percuela el lixiviado y otras en donde no. En esas primeras zonas, se realiza la mayor conversión de materia orgánica a metano.
2. La inhibición ácida de las zonas metanógenas provoca la producción errática de metano.
3. La heterogeneidad del medio (*i.e.* interior del relleno sanitario) propicia la difusión de los sustratos (ácido acético) hacia las zonas húmedas reactivas (metanógenas).
4. La reacción $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{HO}_2(\text{g})$ es una interacción de tres cuerpos.

⁶ Que son las propiedades que debe cumplir un modelo matemático para sistemas biológicos según Demongeot *et al.*, 2009.

El objetivo general del presente trabajo, en consecuencia, fue:

Aplicar reacciones químicas globales a la generación de metano en RS y una reacción elemental a la combustión del mismo, para conocer los comportamientos temporal y espacial de las especies participantes. Para alcanzar este objetivo se propuso analizar la generación de metano por medio de un sistema dinámico con especies tanto químicas como microbiológicas bajo inhibición ácida, en un medio heterogéneo bajo conceptos de medios complejos y desordenados, como son la Cinética Química Fractal y la Teoría de Percolación. El primer concepto impone la difusión en el medio heterogéneo de los sustratos hacia las zonas metanógenas. Luego, la Teoría de Percolación permite relacionar dichas zonas con los racimos de percolación incluido el infinito. Además, la formulación de un autómata celular complementó la generación de metano continua, dada por el sistema dinámico, con una generación discreta y, sumado a esto, permitió relacionar dicha generación con la variación de la distribución espacial de los RSU. Por su parte, la combustión de metano, al realizarse en un medio homogéneo (fase gaseosa), se planteó estudiarla mediante la Teoría Convencional del Estado de Transición para determinar su constante cinética sin el uso explícito de la Química Cuántica.

De lo anterior, los objetivos específicos planteados fueron:

1. Modificar la ecuación de Hoeks para introducir la participación de los racimos de percolación incluido el infinito en la generación de metano, además de la cinética química fractal.
2. Plantear un sistema dinámico que involucre las principales especies participantes en las etapas globales de generación de metano, mediante reacciones bimoleculares en lote e incorporar la inhibición ácida, la cinética química fractal, así como la presencia de los racimos de percolación incluido el infinito.
3. Construir redes numéricas aleatorias y obtener el racimo de percolación infinito correspondiente, para conformar el medio del autómata celular.
4. Distribuir en dichas redes, con base en la composición promedio nacional, tres tipos de RSU: residuos rápida y lentamente biodegradables, y residuos inertes.
5. Colocar zonas metanógenas sobre el racimo de percolación infinito asociado (zona húmeda y reactiva).

6. Considerar la difusión de los sustratos hacia las zonas metanógenas y la inhibición ácida de las mismas en el autómata celular.
7. Comparar los resultados obtenidos del sistema dinámico con la experimentación de Martin *et al.* (1997).
8. Elaborar la superficie de energía potencial para la reacción $\text{CH}_4(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3(g) + \text{HO}_2(g)$ por medio de la ecuación de London, Eyring, Polangi y Sato para determinar la energía de activación y compararla con el resultado experimental.
9. Encontrar la constante cinética en función de la temperatura por medio de las funciones de partición de rotación, translación y vibración para la reacción $\text{CH}_4(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3(g) + \text{HO}_2(g)$ y compararla con resultados teóricos y experimentales.

1.5 Presentación del trabajo

La secuencia de este trabajo de tesis sigue dos líneas temáticas: i) la generación de metano, y ii) la combustión del mismo. Debido a los objetivos de este trabajo, el primer tema se estudió bajo dos categorías: la cinética continua y la cinética discreta. En la cinética continua se desarrollaron dos modelos: uno sencillo y otro complejo. A este modelo sencillo (modelo MO) se agregó la fractalidad para representar la dificultad del transporte de los sustratos hacia las zonas metanógenas y, además, de forma indirecta, la inhibición ácida a través del factor de percolación. Dicho factor también fue incorporado en el modelo de Hoeks fractal (Meraz *et al.*, 2004), cuyos resultados se confrontaron con los obtenidos con el modelo dinámico sencillo y se presentan en el Capítulo 2. El modelo dinámico complejo cuenta con tres versiones: MOA, MOAB y MOABM de acuerdo con la cantidad de especies participantes y la inclusión de una cinética microbológica (Monod). Estos modelos de igual forma incluyen la fractalidad. Además, admiten de forma explícita la inhibición ácida a través de un nivel de acidez crítico. El planteamiento del modelo dinámico complejo se encuentra en el Capítulo 3; los resultados bajo dicho nivel de acidez crítica y su comparación con los obtenidos al aplicar el factor de percolación se exponen en el Capítulo 4. También se presentan resultados previos realizados en medio homogéneo en el mismo capítulo (en más detalle en el Apéndice B), que permitieron un mejor entendimiento del comportamiento del sistema en medio heterogéneo. La aplicación numérica del modelo dinámico complejo (modelos MOA y MOAB) a los datos experimentales de

Martin *et al.* (1997), se encuentra en el Capítulo 5. El Capítulo 6 está dedicado a la cinética discreta de la generación de metano, para lo cual se construyó un autómatas celular que involucró la conformación del medio de reacción con el uso de redes correlacionadas, donde se distribuyeron residuos rápida y lentamente biodegradables, asimismo residuos inertes, bajo la composición nacional. La puesta en marcha del autómatas celular involucró la difusión de los sustratos, la colocación de una zona generadora de metano en el racimo de percolación infinito y la inhibición ácida de la generación de metano. Por otra parte, el estudio de la reacción $\text{CH}_4 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CH}_3 (g) + \text{HO}_2 (g)$ bajo la Teoría Convencional del Estado de Transición abarcó la determinación de la energía de activación por medio de la construcción de la superficie de energía potencial de London, Eyring y Polangy con la modificación de Sato y, el comportamiento de la constante cinética respecto a la temperatura para tres geometrías del estado de transición, dos obtenidas bajo diferentes niveles de teoría: CCSD(T) y B3LYP, y una sencilla sugerida por experiencia química, lo cual está contenido en el Capítulo 7. Por último, el Capítulo 8, comprende las conclusiones y las perspectivas generales.

CAPÍTULO 2

Modelo dinámico sencillo para la generación de metano en relleno sanitario

El modelo de Hoeks (1988) es sencillo y práctico para la estimación de la producción de metano en relleno sanitario. Sin embargo, está formulado para un medio homogéneo (en solución o gaseoso) que se contrapone a las características propias del sitio: bajo contenido hídrico, sin agitación y con heterogeneidad. Así, la interacción entre la microbiota y los sustratos en un medio tortuoso, dominado por la difusión de éstos entre zonas impermeables e inertes y, zonas permeables y reactivas, pone de manifiesto la importancia de la heterogeneidad del medio. En un modelo dinámico sencillo nombrado MO, se introdujeron la heterogeneidad y la inhibición ácida del medio a través de la química fractal y el factor de percolación, respectivamente. De esta forma, el rendimiento alcanza el intervalo encontrado en sitio por Bogner y Spokas (1993), i.e. 25-40% o menos a 30 años de cerrado el sitio. Luego, el modelo MO respalda fisicoquímicamente el rendimiento encontrado con el modelo Hoeks AG (una modificación al modelo de Hoeks) en el mismo periodo: 12-31%.

2.1 Comportamiento químico del relleno sanitario

La experiencia acumulada establece que la digestión anaerobia de los RSU es realizada por una serie de procesos microbiológicos bien conocidos que se puede resumir en cuatro etapas (Vavilin *et al.*, 2003; Vavilin *et al.*, 2005):

- i) la hidrólisis, en la cual los polímeros que conforman la fracción orgánica de los residuos son reducidos a moléculas más pequeñas (monómeros);
- ii) la acidogénesis, etapa en que las bacterias acidógenas usan los monómeros producidos en la hidrólisis para formar ácidos grasos volátiles (AGV);
- iii) la acetogénesis, cuando las bacterias acetógenas utilizan los AGV y producen ácido acético;
- iv) la metanogénesis, último proceso donde las bacterias metanógenas utilizan los AGV para generar metano. Algunos autores han considerado en una sola etapa la hidrólisis y la acidogénesis, y en otra la acetogénesis y la metanogénesis (Martin, 2001; Vavilin *et al.*, 2005; Vavilin *et al.*, 2006), lo cual es conveniente, ya que sin perder su esencia, el problema se simplifica.

Tchobanoglous *et al.* (1993) esbozaron en cinco fases el comportamiento de las características del lixiviado y la composición del biogás de un RS, *cf.* Figura 3:

- I) Fase aerobia: etapa corta de unas semanas, ocurre durante el llenado de la celda y su clausura. Los organismos aerobios metabolizan una parte de la fracción orgánica de los RSU para formar hidratos de carbono sencillos, CO_2 , H_2O , NO_3^- , NO_2^- y calor. La temperatura al interior de la celda va desde 70 a 90°C.
- II) Fase de acidogénesis: tiene una duración de unos meses. Después del agotamiento del oxígeno disponible, aumenta la presencia de microorganismos anaerobios. Sustancias provenientes de la primera fase, como son carbohidratos, proteínas y lípidos son hidrolizados a azúcares y después a dióxido de carbono, hidrógeno, amoníaco y AGV. La temperatura oscila entre los 30 y 50°C.
- III) Fase acetógena: prevalece unos años. Durante esta etapa los microorganismos acetógenos transforman los AGV en ácido acético y sus

derivados, dióxido de carbono y agua, bajo condiciones anaerobias. Otros tipos de microorganismos convierten los carbohidratos directamente a ácido acético en la presencia de dióxido de carbono e hidrógeno. El valor del pH es bajo y la solubilidad de los iones de metales pesados se incrementa. Nótese en la Figura 3 que el comportamiento de los AGV presenta un máximo.

- IV) Fase metanógena: la composición del biogás es de aproximadamente 60% de metano y 40% de dióxido de carbono. Un bajo nivel de hidrógeno es necesario para permitir que los metanógenos crezcan y asimilen el ácido acético. El metano también puede ser generado a partir de hidrógeno y dióxido de carbono. Dos tipos de bacterias se encuentran presentes en esta fase: las mesófilas (30 a 35°C), y las termófilas (45 a 60°C). El pH se encuentra entre los valores 6 a 8. Es la fase más larga de la biodegradación de la materia orgánica de los RSU y puede alcanzar varias décadas.
- V) Fase de oxidación: es el final de la etapa de biodegradación, en la cual surge una nueva etapa aerobia, las bacterias metanotrofas se desarrollan y convierten el metano residual en dióxido de carbono y agua.

Debido al carácter heterogéneo de los RSU, estas fases pueden surgir en diferentes tiempos hasta que poco a poco la estabilización del sitio es alcanzada (Meraz, 1997; Stepniewski *et al.*, 2014).

Los microorganismos involucrados en la degradación de la fracción orgánica de los RSU conforman un mecanismo de simbiosis, por el cual todos se ven beneficiados de las actividades de cada uno de los grupos interactuantes: las bacterias celulolíticas degradan los polímeros complejos (celulosa, otros polisacáridos y proteínas) a monómeros (azúcares y aminoácidos), lo que se nombra como hidrólisis. Luego las bacterias acidógenas, transforman estos compuestos en ácidos grasos volátiles (también en otros ácidos carboxílicos, alcoholes, H_2 y CO_2), en el proceso de acidogénesis, para después ser estos los sustratos de las bacterias acetógenas que producen ácido acético (asimismo H_2 y CO_2), y que las bacterias metanógenas aprovechan para generar metano en la metanogénesis, aunque estas últimas son susceptibles a ser inhibidas por los productos de la acidogénesis y la acetogénesis (Aranda, 2003; Aranda, 2009).

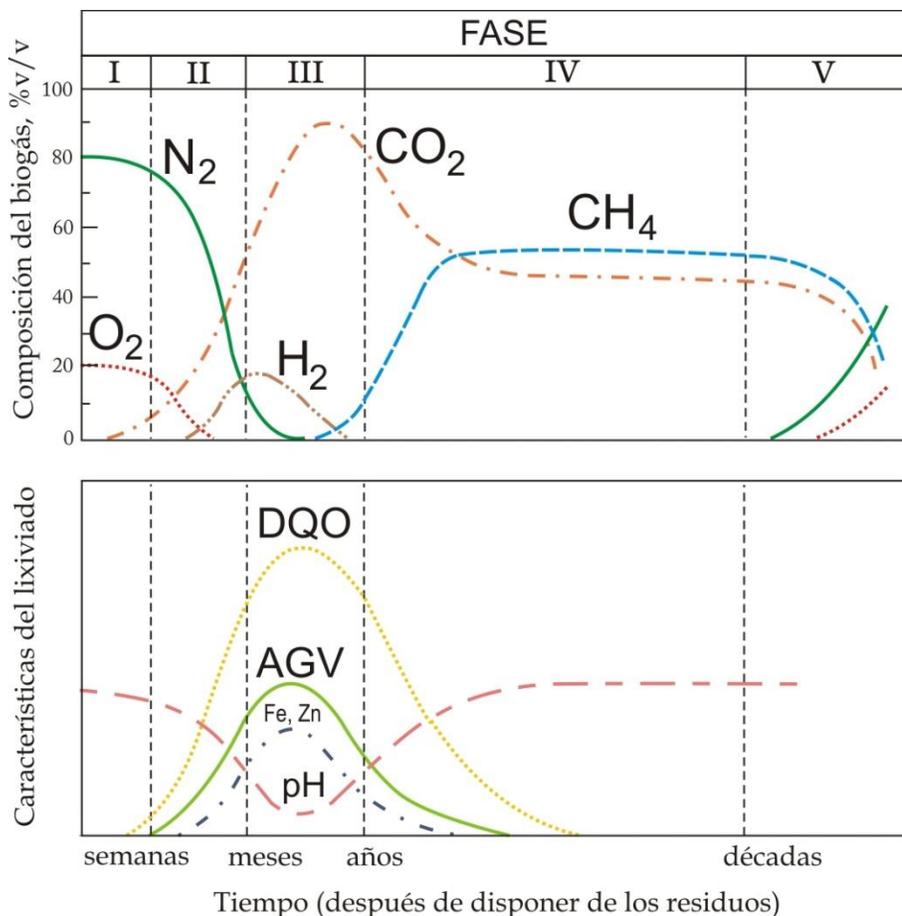


Figura 3. Esquema del comportamiento de diferentes factores y compuestos presentes en el biogás y el lixiviado durante las fases del RS: I) aerobia, II) acidógena, III) acetógena, IV) metanógena, V) oxidante. DQO = demanda química de oxígeno. Modificado de Tchobanoglous *et al.*, 1993.

Pohland (1987) considera que en el RS el periodo de tiempo asociado a cada fase, así como la calidad y la cantidad de lixiviado y biogás, varía de acuerdo a la ingeniería de cada sitio, la composición de los residuos, la cantidad de humedad retenida por el relleno, los métodos de clausura y el mantenimiento después de ésta. Además, menciona que un análisis cuidadoso del lixiviado y el biogás generados en un sitio pueden dar a conocer la fase en la que en ese momento se encuentra el RS. Por último, a través de observaciones tanto en reactores como en campo, se sabe que la producción de metano es errática (Halvadakis *et al.*, 1988; El-Fadel *et al.*, 1989; Eleazer *et al.*, 1997; Martin, 1999b; Mehta *et al.*, 2002; De Giannis *et al.*, 2009; Tintner *et al.*, 2012; Sel *et al.*, 2017).

2.2 Digestión anaerobia en estado sólido por lote

Martin *et al.* (1997) encontraron en reactores anaerobios con bajo contenido hídrico, sin agitación ni control de pH, altos rendimientos de metano (94%) (Martin, 2000). Dicho estudio fue realizado con el objetivo de entender la degradación de la materia orgánica en el RS con una sencilla carga de materia orgánica basada en alimentos y papel, adición de inóculo (bacterias metanógenas) y nutrientes. Martin (1999a) identifica las características del medio en donde ocurre el mismo:

- i) zonas ricas, presentes alrededor de residuos de comida o jardín,
- ii) zonas magras, que incluyen materiales lentamente biodegradables o inertes,
- iii) bajo contenido de humedad,
- iv) sin agitación y,
- v) sin control de pH.

Martin explica que la acidogénesis es relevante, sobre todo en las zonas con residuos rápidamente biodegradables, e incluso puede alcanzar niveles inhibitorios para la metanogénesis. En el resto de los materiales la acidogénesis es lenta y los niveles de ácido menores. Entonces, la metanogénesis puede proceder donde la población de bacterias metanógenas sea la adecuada y el sustrato esté disponible. Además menciona que:

Donde hay muy poca o no existe la hidrólisis local, el proceso de transferencia de masa puede entonces ser un factor limitante de la cinética química, al efectuarse el transporte de los sustratos ácidos desde las zonas ricas (con altas concentraciones de estos sustratos).⁷

⁷ Where there is little or no local hydrolysis, a mass transfer process may thus be rate-limiting: inward transport of the substrate acids from the rich zones.

Más adelante agrega:

Cualquier flujo podría acelerar el transporte de masa substancialmente, al adicionar mecanismos de transporte convectivo a la difusión molecular.⁸

Martin (2001) enfatiza la relación entre la reacción, la inhibición, la heterogeneidad y la transferencia de masa por difusión en la digestión en estado sólido por lote (término recomendado por él), es decir, las características del propio medio de reacción provoca problemas de transporte, lo cual limita la generación de metano.

2.3 Cinética química fractal

Los fractales son estructuras geométricas donde las propiedades de sus partes son iguales al todo, es decir, poseen autosimilitud o invarianza ante escala. Los fractales se construyen mediante algoritmos sencillos, ya sean deterministas o aleatorios. En el caso de los fractales deterministas, la construcción se puede realizar dividiendo un todo en partes (*outside inwards*), como se muestra en la Figura 4.a, o por partes hasta constituir un todo (*inside outwards*), ver Figura 4.b. La Figura 5 muestra el tapete triangular de Sierpinski después de cinco iteraciones (Ben-Abraham y Havlin, 2000).

⁸ *Any flow would accelerate mass transfer substantially, by adding convective transport mechanisms to molecular diffusion.*

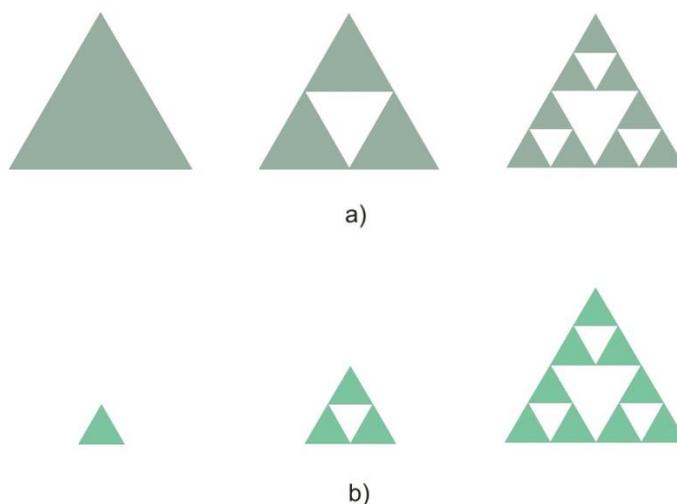


Figura 4. Construcción del tapete triangular de Sierpinski: a) a partir de un todo donde se requiere ir cortando en piezas pequeñas el generador, b) con un generador pequeño, las piezas construyen el todo (figura modificada de Ben-Abraham y Havlin, 2000).

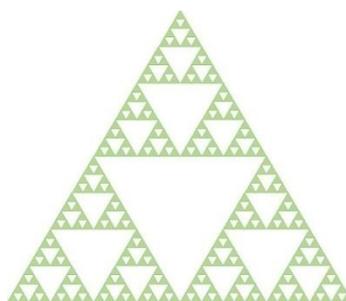


Figura 5. El tapete triangular de Sierpinski, un fractal determinista, después de 5 iteraciones (figura modificada de Ben-Abraham y Havlin, 2000).

Los fractales deterministas se construyen bajo reglas recursivas, en cambio los fractales aleatorios son autosimilares desde un punto de vista estadístico. Mandelbrot (1997) fue el primero en asociar este tipo de fractales con varios objetos de la Naturaleza: polímeros, costas, nubes, las formas en la superficie de la Luna. Los modelos fractales aleatorios se han aplicado a problemas físicos: los agregados limitados por difusión, la ruptura dieléctrica, patrones en medios porosos (*viscous fingering and snowflakes*), la gelación, las fracturas en suelo y polímeros (Havlin y Ben-Avraham, 2002). Los racimos o cúmulos de percolación infinitos son un ejemplo tradicional de un fractal aleatorio (Kopelman, 1988), véase la Figura 6.

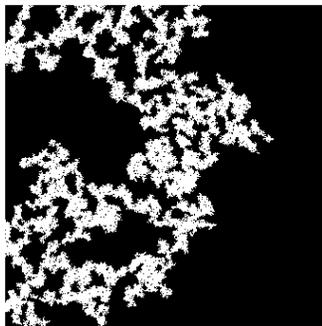


Figura 6. Ejemplo de un racimo de percolación infinito, un fractal aleatorio (figura tomada del Capítulo 6).

La cuantificación de los fractales implica la medición de diferentes dimensiones como son:

- i) la dimensión fractal, d_f ,
- ii) la dimensión espectral, d_s ,
- iii) la dimensión del caminante aleatorio, d_w (Ben-Abraham y Havlin, 2000).

Otras medidas de utilidad son la lagunaridad (Λ) y la longitud de correlación (ξ) en los fractales aleatorios (Cruz *et al.*, 2011).

La longitud de correlación se refiere al número de vecinos, a lo largo y ancho de una zona, con valores semejantes de cierta propiedad del medio, por ejemplos: tamaño del poro o energía potencial. Un medio correlacionado contiene zonas con elementos semejantes entre sí bien diferenciadas unas de otras. Cruz *et al.* (2011) encontraron que en medios correlacionados con $\xi = (0, 12)$, d_s se encuentra en el intervalo (1.2, 1.6). En la cinética clásica no existen problemas de transporte y el medio es conexo (está bien conectado y sin tortuosidad), por lo que $d_s = 2$.

La cinética química fractal (Kopelman, 1988) es una alternativa para el estudio de los medios complejos como es el RS, en los cuales la heterogeneidad y la no conexidad hacen que la cinética sea controlada por la difusión, por lo que es difícil la aplicación de teorías convencionales (Pensin y Climenhaga, 2009; Rothschild, 1998).

En 1984, Anaker, Kopelman⁹ y Newhouse realizaron simulaciones en fractales deterministas (tapete triangular de Sierpinski) y en aleatorios (racimos de percolación) para reacciones

⁹ Raoul Kopelman (n. ca. 1931, Israel) es Profesor Distinguido de la Universidad de Michigan (Ann Arbor), EUA, inscrito al Centro de Nanotecnología Biológica; es miembro de la *American Physical Society* y de la *American*

binarias de caminantes aleatorios ($A + A \rightarrow A$) en dos y tres dimensiones y encontraron la relación $(\rho^{-1} - \rho_0^{-1}) \propto t^f$ donde ρ es la densidad instantánea del caminante y ρ_0 es la densidad inicial. Hacia finales del mismo año, Anacker y Kopelman publican una carta al editor de la revista *Journal of Chemical Physics* donde exponen con evidencia numérica y experimental, la relación de f con d_s . Luego Kopelman en 1986 publica en *Journal of Statistical Physics* donde menciona:

La cinética química fractal está descrita aquí, con argumentos de escalamiento, simulaciones y experimentos en la fusión de excitones¹⁰. Nosotros creemos que esto representa una nueva percepción que puede ser la clave para entender fenómenos en medios de baja dimensionalidad, i.e. el transporte heterogéneo y la química cinética.¹¹

Sus conclusiones sobre las observaciones experimentales son:

La relación de los aspectos energéticos y la heterogeneidad geométrica conforma la cinética química fractal, que es relevante en los experimentos de fusión excitativa sobre membranas porosas, películas y lentes poliméricos. Sin embargo, en mezclas de cristales isotrópicos, la naturaleza fractal de la geometría (los racimos de percolación) domina.¹²

Association for the Advancement of Science. Su trabajo incluye además de la cinética fractal, el transporte de excitones en cables moleculares, el algoritmo computacional de identificación de cúmulos llamado Hoshen Kopelman, el desarrollo de los sensores optoquímicos ultrapequeños y los solenoides para uso médico.

¹⁰ La absorción óptica de la radiación electromagnética sobre un semiconductor puede ocurrir por la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y dejar huecos en dicha banda. Los electrones y los huecos creados, cuando el semiconductor absorbe fotones, forman interacciones que se conocen como excitones (UV, 2009).

¹¹ *A fractal-like kinetics is described here, including scaling arguments, simulations, and experiments on exciton fusion. We believe that these represent a new insight which may be the key to understanding low-dimensional, e.g. heterogeneous transport and chemical kinetics.*

¹² *The interplay of energetic and geometric heterogeneity results in fractal-like kinetics and is relevant to excitation fusion experiments in porous membranes, films, and polymeric glasses. However, in isotropic mixed crystals, the geometric fractal nature (percolation clusters) dominates.*

En 1988 Kopelman publica en *Science* más evidencia numérica y experimental, además extiende su teoría a la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$. Kopelman menciona que en la cinética clásica no se espera que la constante de velocidad sea dependiente del tiempo, sin embargo, para reacciones limitadas por difusión esta característica cambia. Añade que en estudios experimentales sobre la cinética de excitones en macrorracimos moleculares (mezclas isotrópicas de cristales¹³ de naftaleno) que fueron preparados como fractales, se observó que en $p \leq p_c$, donde p_c es el umbral de percolación (véase la sección 2.6), la constante depende del tiempo en la forma:

$$K(t) = k_1 t^{-h}, \quad 0 \leq h \leq 1. \quad (3)$$

Kopelman menciona que un fractal no sólo se caracteriza por la dimensión fractal, d_f . La dimensión espectral está definida por la probabilidad de que un caminante aleatorio regrese a su punto de origen después de un tiempo t : $P \sim t^{-d_s/2}$. Para los espacios euclidianos, $d_s = d_f = d$, lo cual no sucede para los espacios fractales donde $d_s < d_f < d$. Kopelman establece que $h = 1 - d_s/2$. De acuerdo a la conjetura de Alexander y Orbach (1982), la dimensión espectral para un espacio fractal es $d_s = 4/3$, *i.e.* $h = 1/3$, valor que es usado en las simulaciones de Kopelman (1988)¹⁴. Hace una década, se estableció matemáticamente la validez de $d_s = 4/3$ (Kozma y Nachmias, 2009). No obstante, para medios correlacionados donde $d_s = (1.2, 1.6)$ (Cruz *et al.*, 2011), si $d_s = 1.2$, entonces $h = 2/5$. Luego, para $d_s = 1.6$, $h = 1/5$. Así, $h = (1/5, 2/5)$ es el intervalo encontrado por métodos numéricos para medios correlacionados. Luego, si $h > 0$ se tiene un medio con un nivel inferior de conectividad (no conexo) que con $h = 0$, donde $d_s = 2$.

Por otra parte, si $p > p_c$, k no depende del tiempo y su comportamiento responde a la cinética clásica. Kopelman también menciona que la ec. (3)¹⁵ es una aproximación que falla a tiempos muy cortos, por lo que en la ec. (3) considera $t \geq 1$. Al respecto, en este trabajo se propone que esta conducta *anómala* es característica de la difusión en medios no conexos, *i.e.* donde

¹³ Cristal isotrópico: un cristal que presenta las mismas propiedades en cualquier dirección, específicamente, de conformación cúbica.

¹⁴ Encontró $h = 0.32 \pm 0.03$ a través de sus experimentos.

¹⁵ Para la cual, en este trabajo, se considera $t > 0$ en vez de $t \geq 1$, excepto en el caso de los modelos MO y Hoeks AG, como se explica en la sección 2.7.

existen restricciones dimensionales (reacciones en superficies) o restricciones topológicas (reacciones en estado sólido). Kopelman también expresa que para la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$ el efecto del autoordenamiento (segregación) es más prominente de acuerdo a simulaciones hechas con el método de Monte Carlo.

De acuerdo a lo expuesto, la cinética química fractal no cuenta con el respaldo de una teoría como la de colisiones o la mecánica estadística, sino de una observación geométrica del medio, que incorpora a la cinética química las características del medio de reacción.

Con la finalidad de comprender la actuación de $K(t)$, ec. (3), en la cinética química, se presenta un análisis de sus unidades. El análisis dimensional de dicha ecuación, requiere su reacomodo en la forma:

$$k = \frac{K(t)}{t^{-h}}, \quad (4)$$

con lo cual

$$\dim(k) = \dim\left(\frac{K(t)}{t^{-h}}\right) = \frac{1}{T^{-h}} = \frac{1}{T^{1-h}} = T^{-1+h}. \quad (5)$$

Nótese que en la ec. (5) la cantidad base es el tiempo, t es el símbolo para su cantidad y T es el símbolo para su dimensión. Luego, para cinéticas de primer y segundo orden, k debe expresarse con unidades de t^{-1+h} y $(\text{unidades de concentración})^{-1}t^{-1+h}$, respectivamente. Si $h = 0$, entonces $K(t)$ es la constante de velocidad en un medio conexo, *i.e.* una cinética clásica.

2.4 Distribución de humedad en el medio

En el RS interactúan tres fases:

- i) una sólida, representada por los residuos y material terroso de cubierta para la conformación de las celdas;
- ii) una líquida, aportada por los lixiviados que son generados por la descomposición de la materia orgánica de los RSU o por la entrada de agua al sistema; y
- iii) una fase gaseosa, conformada por aire y biogás.

Las cuales conforman la zona insaturada (Tindall *et al.*, 1999).

La operación actual del RS involucra la minimización de la entrada de los lixiviados hacia el subsuelo, por lo que se coloca una membrana impermeable al fondo de la celda, se reduce la entrada de agua al sistema, y se practica una alta compactación de los residuos que reduce su espacio poroso; todo esto afecta el transporte de agua (lixiviado) en el sistema y producen condiciones de flujo insaturado donde los poros contendrán tanto una fase líquida como una gaseosa (Tindall *et al.*, 1999). Bajo dichas condiciones, cada una de las categorías de los RSU actúa de forma significativa en la generación de metano:

- i) los residuos rápidamente biodegradables (residuos de alimentos) son susceptibles a una rápida acidogénesis (De la Cruz and Barlaz, 2010; Eleazer *et al.*, 1997; Fei *et al.*, 2016),
- ii) los residuos moderadamente biodegradables (residuos de jardinería) son los responsables junto con los residuos de alimentos, de la cantidad de bacterias y la disponibilidad de nutrientes (Barlaz, 2000),
- iii) los residuos lentamente biodegradables (papel, madera y textiles) son la fuente de metano a largo plazo (Aranda *et al.*, 2008), y
- iv) los residuos inertes determinan la tortuosidad del medio (Sanchez *et al.*, 2007).

Así, la composición de los RSU básicamente se compone de una fracción orgánica biodegradable, permeable y reactiva y, otra inerte, impermeable, tortuosa y no reactiva. Debido a esta dualidad del sistema y las condiciones de flujo insaturado, se propone la aplicación de la Teoría de Percolación al medio de reacción del RS.

2.5 Teoría de Percolación

La percolación es una teoría matemática estocástica que modela las transiciones de fase crítica a través de una formulación sencilla de conceptos geométricos (Ben Avraham y Havlin, 2000; Isichenko, 1992; Sahimi, 1993; Stauffer, 1985), dicha teoría toma su nombre por el paso de un fluido a través de un medio poroso, *i.e.* el movimiento de un fluido en un medio aleatorio (Daccord, 1987; Lenormand y Daccord, 1988). Un espacio poroso es un arreglo de cavidades angostas y anchas, las primeras llamadas enlaces y las otras sitios (ver Figura 7), que se puede representar a través de una red numérica. Cada sitio y enlace de la red tienen un tamaño elegido a través de una distribución aleatoria con una restricción importante: el tamaño de los sitios será mayor que el de los enlaces que lo conectan a otros sitios (Mayagoitia *et al.*, 1989; Riccardo *et al.*, 1993). Supóngase que cada sitio está desconectado y que contienen un fluido. Si se van conectando al azar los sitios bajo una probabilidad p (ver Figuras 8a y 8b) llegará un momento en que el fluido pueda atravesar de arriba a abajo la red (Figura 8c), y se habrá formado un racimo de percolación infinito junto con otros racimos de percolación que no estarán conectados al racimo infinito (Figura 8d). La probabilidad en la que un arreglo de sitios o enlaces alcanza este cambio de condición del medio se conoce como umbral de percolación (p_c). Para redes en dos dimensiones (2D), ver la Tabla 3, el valor de $p_c \sim 0.6$, esto es, 0.6 es la fracción de sitios que deben estar conectados para que emerja el racimo de percolación infinito. Obsérvese que para $p = 0$ todos los sitios están desconectados y para $p = 1$ todos los sitios están conectados. Los racimos de percolación infinitos son un ejemplo tradicional de un fractal aleatorio (Kopelman, 1988).

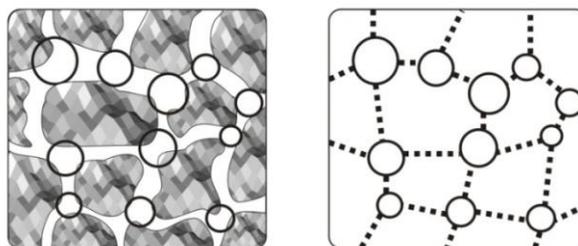


Figura 7. Representación esquemática de un medio poroso. Los sitios (círculos) se unen por medio de los enlaces (líneas punteadas).

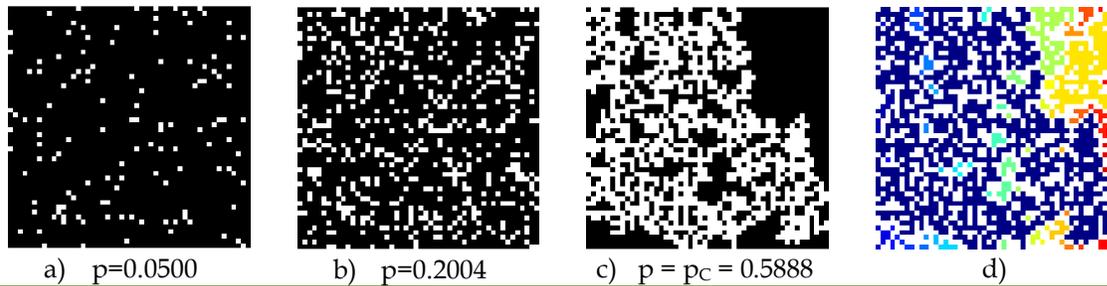


Figura 8. a) y b) Se conectan al azar los sitios en una red cuadrada de 50x50 elementos. c) Racimo de percolación de sitios obtenido por percolación clásica. d) Se forman racimos (se muestran en colores) que no forman parte del racimo de percolación infinito (azul oscuro).

Tabla 3. Umbral de percolación para redes de sitios en 2D.

RED	P_c
Triangular (3 enlaces por sitio)	0.5
Cuadrada (4 enlaces por sitio)	0.593
Panal (5 enlaces por sitio)	0.607

En la composición mexicana de los RSU, el 70% es materia orgánica, por lo que en este trabajo se propone que en el RS el racimo de percolación infinito debe formarse bajo una conformación en 2D ya que se necesita por lo menos que un 60% de los RSU sea permeable¹⁶.

Para el estudio del RS, se propone que el racimo de percolación infinito represente la ruta preferente a través de una zona permeable (entre materia orgánica e inerte), ruta que provoca la percolación de los lixiviados. En esta zona permeable, se realiza la mayor conversión de materia orgánica a metano, pues se propicia el transporte de nutrientes, microbiota y la dilución de inhibidores. Nótese en la Figura 8d que existen zonas que no forman parte del racimo de percolación infinito pero que se formaron a la par de este, es decir, también son zonas permeables y reactivas. Luego, se asume que un racimo de percolación infinito (un fractal aleatorio) representa una zona permeable y reactiva al interior del sitio, donde los sustratos son asequibles para las bacterias metanógenas, las cuales allí se desarrollan y maduran (Bereither *et al.*, 2003), y a su vez, lo que no forma parte de este racimo es una zona impermeable y no reactiva. Entonces, la zona permeable y reactiva (ZP) provee la humedad necesaria para la

¹⁶ En una red cúbica se requiere que $< 1/3$ de los RSU sea permeable.

difusión de los sustratos y la difusión de las bacterias metanógenas (Stanley *et al.*, 2011). Por otro lado, la zona impermeable (ZI) previene la inhibición de las zonas metanógenas por los productos de la acidogénesis (Martin *et al.*, 1997), ver Figura 9.

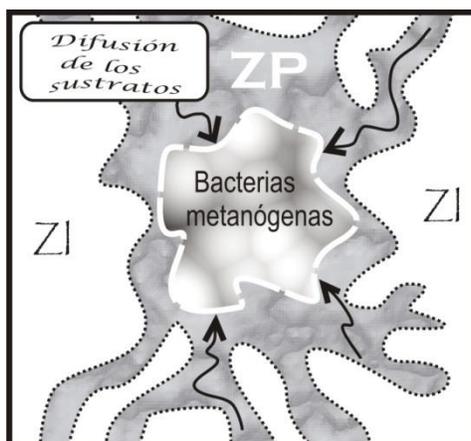


Figura 9. Modelo de distribución dual de la metanogénesis en el relleno sanitario. Existen dos zonas diferentes en el espacio ocupado por los RSU: i) una zona permeable (ZP) y ii) otra zona impermeable (ZI) (Aranda *et al.*, 2020).

Hidalgo-Olguín *et al.* (2015) encontraron que la fracción ocupada por el racimo de percolación infinito (φ) para una red cuadrada aleatoria es ≈ 0.25 , con lo cual $\varphi < \rho_c$. Al ser la fracción orgánica de los RSU más grande que el umbral de percolación de una red cuadrada ($\rho_c = 0.593$), esto es 0.7 (ver la Tabla 2), φ puede alcanzar fácilmente el valor $\sim 2/3$. Luego, si se considera que en el RS las zonas permeables y reactivas (Staley *et al.*, 2011) son las zonas ocupadas en la percolación clásica, entonces una significativa generación de metano puede ser atribuida a un cuarto de la materia orgánica presente, con lo que $\varphi \approx 1/4$ (0.25). Además, aunque es importante la generación de metano que se atribuye al racimo de percolación infinito, no se deben ignorar las otras zonas permeables y reactivas existentes cuando $\varphi \approx 2/3$ (0.67), lo que significa que 5/12 (0.42) de las zonas permeables no pertenecen al racimo de percolación infinito. Luego, en un medio homogéneo $\varphi = 1$.

Una implicación importante de φ es su relación indirecta con la inhibición ácida del sistema, pues dentro de los racimos de percolación existen zonas metanógenas *protegidas* de ésta, mientras el resto de la materia orgánica no es capaz de generar metano. Así, cuando $\varphi \approx 1/4$ las

demás zonas permeables y reactivas, *i.e.* si $\varphi \approx 2/3$, están inhibidas, y sólo se genera metano en el racimo de percolación infinito.

En la siguiente sección se muestra la aplicación de las ideas hasta aquí expuestas a modelos de estructuración sencilla (de primer orden) donde sólo interactúan la materia orgánica y el metano: uno aquí desarrollado, el modelo MO, y el modelo de Hoeks modificado y nombrado Hoeks AG.

2.6 El modelo dinámico sencillo, el modelo de Hoeks AG y el factor de percolación

2.6.1 Modelo MO. El modelo de Hoeks, *ec.* (1) del Capítulo 1, emplea tres tipos de materia orgánica: rápida (*R*), moderada (*M*) y lentamente (*L*) biodegradable. Así, a partir de la fracción orgánica de los RSU se genera directamente metano. Debido a esto, las constantes cinéticas que emplea (obtenidas para reactores) consideran de forma global la hidrólisis, la acidogénesis, la acetogénesis y la metanogénesis. Al introducir la cinética química fractal (fractalidad), ya que el RS presenta dificultades en el transporte, ésta debe considerarse en todo el sistema como se muestra en la Figura 10. A este modelo propuesto se le nombra MO. Nótese que sólo interactúan cuatro especies: los tres tipos de materia orgánica y el metano, materia orgánica que puede producir la inhibición ácida del sistema.

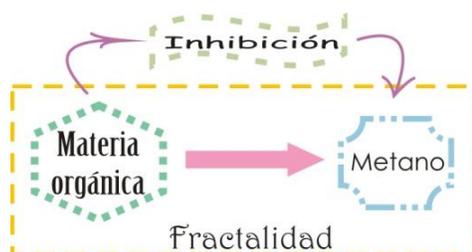


Figura 10. Esquema del modelo MO. Nótese la sencilla interacción entre la materia orgánica y el metano.

Las interacciones químicas dadas entre las especies del modelo MO pueden expresarse de la siguiente forma, donde el factor t^{-h} representa a la fractalidad:



Debido a la sencillez de este modelo, el producto (CH_4) lleva el coeficiente 2.53 en correspondencia con la ec. (2) de la sección 1.1.1.

Como se mencionó en la sección 2.6, la fracción que ocupa el racimo de percolación infinito (φ) representa una importante zona generadora de metano. Si se propone como un factor que incorpore a la cinética la geométrica de esta significativa zona metanógena, que de aquí en adelante se nombrara como el factor de percolación (β), y que indirectamente se relaciona con la acidez del sistema¹⁷, para el cual $\beta = \{1/4, 2/3\}$, entonces el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) del modelo MO queda en la forma:

$$\frac{dR}{dt} = -k_1 t^{-h} R, \quad (9)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_2 t^{-h} M, \quad (10)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_3 t^{-h} L, \quad (11)$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = 2.53(k_1 t^{-h} R + k_2 t^{-h} M + k_3 t^{-h} L), \quad (12)$$

¹⁷ En el Capítulo 3 se desarrollan modelos dinámicos que consideran directamente en su conformación la inhibición ácida del sistema.

donde β debe afectar a la concentración inicial de reactivos cuando $h \neq 0$. Nótese que todas las ecuaciones contienen el factor t^{-h} , cuya solución analítica, a diferencia de su versión en medio homogéneo ($h = 0$), queda fuera del alcance de este trabajo. Sin embargo, al considerar el modelo MO en un medio homogéneo ($h = 0$ y $\beta=1$), el sistema de EDO es:

$$\frac{dR}{dt} = -k_1R, \quad (13)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_2M, \quad (14)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_3L, \quad (15)$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = 2.53k_1R + 2.53k_2M + 2.53k_3L. \quad (16)$$

Las soluciones analíticas de las ec. (13-16), respectivamente, son:

$$R = R_0 \exp(-k_1t), \quad (17)$$

$$M = M_0 \exp(-k_2t), \quad (18)$$

$$L = L_0 \exp(-k_3t), \quad (19)$$

$$CH_4 = 2.53R_0[1 - \exp(-k_1t)] + 2.53M_0[1 - \exp(-k_2t)] + 2.53L_0[1 - \exp(-k_3t)]. \quad (20)$$

Nótese que la solución del modelo MO en medio homogéneo está en función del decaimiento exponencial de los reactivos. Al sustituir las soluciones de las ec. (17-20), en la ec. (16), se obtiene:

$$\frac{dCH_4}{dt} = 2.53R_0k_1 \exp(-k_1t) + 2.53M_0k_2 \exp(-k_2t) + 2.53L_0k_3 \exp(-k_3t), \quad (21)$$

que tiene la misma forma de la ec. (1) de la sección 1.1.1, *i.e.* el modelo de Hoeks es un modelo integral que no depender de variables específicas del sitio. Así, queda demostrado el carácter semifundamental de dicho modelo.

2.6.2 Modelo de Hoeks AG. Meraz *et al.* (2004) hicieron una modificación al modelo de Hoeks, ec. (1), para introducir la fractalidad:

$$Q_{CH_4} = L_0 \sum_j \sum_i M_j C_{ij}^0 k_i \exp(-k_i t_j) t_j^{-h}, \quad (22)$$

Luego, al incluir β en el modelo de Hoeks fractal, la ec. (22) sencillamente queda como:

$$Q_{CH_4} = \beta L_0 \sum_j \sum_i M_j C_{ij}^0 k_i \exp(-k_i t_j) t_j^{-h}, \quad (23)$$

que será nombrado como modelo de Hoeks AG (acidogeométrico).

A continuación se muestran los resultados al comparar el comportamiento numérico del modelo MO, ecs. (9-12), con el modelo Hoeks AG, ec. (23). En la Tabla 4 se presenta un resumen de las ecuaciones de los dos modelos aquí presentados, así como los valores empleados para su solución numérica.

Tabla 4. Compilación de los modelos MO y Hoeks AG con sus reacciones globales y su representación matemática, así como los valores iniciales de las variables, los valores de las constantes cinéticas (k_i), los valores de las constantes y el tiempo inicial (t_0). También se muestra el *software* utilizado para la solución de cada uno.

MODELO	REACCIONES GLOBALES	SISTEMA DE EDO	k_i Y VALORES INICIALES
MO	$R \xrightarrow{k_1 t^{-h}} 2.53 CH_4$	$\frac{dR}{dt} = -k_1 t^{-h} R$	$k_1 = 0.69 \text{ año}^{-1+h}$
	$M \xrightarrow{k_2 t^{-h}} 2.53 CH_4$	$\frac{dM}{dt} = -k_2 t^{-h} M$	$k_2 = 0.14 \text{ año}^{-1+h}$
	$L \xrightarrow{k_3 t^{-h}} 2.53 CH_4$	$\frac{dL}{dt} = -k_3 t^{-h} L$	$k_3 = 0.05 \text{ año}^{-1+h}$
		$\frac{dCH_4}{dt} = 2.53(k_1 t^{-h} R + k_2 t^{-h} M + k_3 t^{-h} L)$	$R_0 = 117 \text{ kg/ton}$ $M_0 = 24 \text{ kg/ton}$ $L_0 = 232.8 \text{ kg/ton}$ $CH_{4,0} = 0 \text{ m}^3/\text{ton}$ $h = \{0, 1/3\}$ $\beta = \{1/4, 2/3, 1\}$ $t_0 = 1 \text{ año}$ Matlab, ode45
HOEKS AG	---	$Q_{CH_4} = \beta L_0 \sum_j \sum_i M_j C_{ij}^0 k_i \exp(-k_i t_j) t_j^{-h}$	$k_1 = 0.69 \text{ año}^{-1+h}$ $k_2 = 0.14 \text{ año}^{-1+h}$ $k_3 = 0.05 \text{ año}^{-1+h}$ $C_{11}^0 = 0.313 \text{ kg/ton}$ $C_{21}^0 = 0.064 \text{ kg/ton}$ $C_{31}^0 = 0.623 \text{ kg/ton}$ $L_0 = 128.538 \text{ m}^3/\text{ton}$ $M_1 = 1 \text{ ton}$ $h = \{0, 1/3\}$ $\beta = \{1/4, 2/3, 1\}$ $t_0 = 1 \text{ año}$ Excel

2.7 Resultados y su análisis

Los resultados numéricos del modelo MO se obtuvieron con la función *ode45* de Matlab versión 7 con un error relativo de 1×10^{-3} , un error absoluto de 1×10^{-6} y $t_0 = 1$ año. El rendimiento es de 86% a 30 años tanto para el modelo MO, ecs. (9-12), como en el modelo Hoeks AG, ec. (23), cuando ambos se encuentran en medio homogéneo, *i.e.* $h = 0$ y $\beta = 1$, véase la Tabla 5. En la Figura 11, se presenta el comportamiento de las especies involucradas en el modelo MO, de donde, por inspección de la gráfica, se pueden obtener los valores de vida media ($t_{1/2}$)

determinados por Hoeks (sección 1.1.1), para los diferentes tipos de materia orgánica: i) 1.0 año para R , ii) 5.0 años para M , y iii) 13.9 años para L (Hoeks determinó ~ 15 años). Nótese la curva no errática que describe la especie CH_4 . El comportamiento de la producción de metano de los dos modelos es el mismo. En la Figura 12 se muestra la producción de metano del modelo MO. Los modelos MO y Hoeks AG en medio homogéneo muestran que las cinéticas se han completado a los 50 años de iniciada la cinética y que $\sim 70\%$ de la conversión se alcanza a los 14 años (Tabla 5), *i.e.* prácticamente se han consumido R (99.9%), M (85.9%) y la mitad de L (50.3%), situación que cambia al considerar la reacción en un medio heterogéneo.

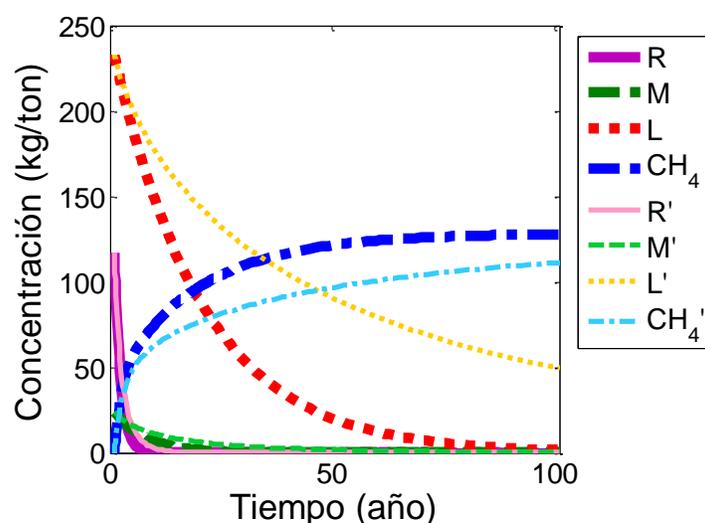


Figura 11. Comportamiento del modelo MO, ecs. (9-12), en medio homogéneo ($h = 0$), y en medio heterogéneo ($h = 1/3$, especies con comilla), ambos sin acidez ($\beta = 1$). Nótese las curvas no erráticas que describe la especie CH_4 (en m^3/ton).

Como se mencionó en la sección pasada, el modelo Hoeks AG tiene una solución analítica cuando $h = 0$ y $\beta = 0$, que se muestra en la Tabla 5 marcada con un asterisco. Sin embargo, las demás soluciones (ya que se realizaron en Excel) se realizaron con la integración del área bajo la curva, por lo que también en la Tabla 5 se muestra la solución en medio homogéneo con este método. Las soluciones así obtenidas subestiman el rendimiento con diferencias entre 5 a 12%.

El modelo MO en medio heterogéneo y sin acidez, *i.e.* $h = 1/3$ y $\beta = 1$, ecs. (9-12), alcanza un rendimiento de 67% a 30 años de iniciada la cinética (ver Tabla 5). Obsérvese en la Figura 11,

que la cinética de todas las especies se aletarga en relación a su comportamiento en medio homogéneo y que los valores de vida media aumentan: i) 1.2 años para R , ii) 7.9 años para M , iii) 31.8 años L , lo cual reduce el rendimiento, ver Tabla 5. Estos valores de vida media difieren de los encontrados tanto por Hoeks como por el modelo MO en medio homogéneo ($h = 0$), ya que la biodegradación de la materia orgánica está directamente influenciada por la fractalidad ($h = 1/3$). En la Figuras 11 y 12 se muestran el comportamiento de CH_4 y la producción de metano, respectivamente, en donde se observa que no son curvas erráticas.

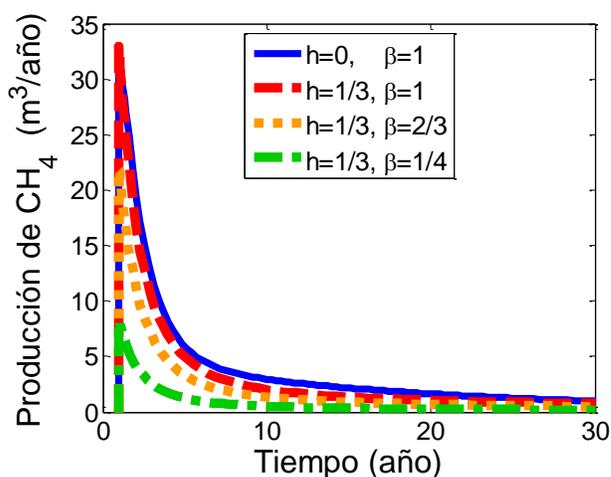


Figura 12. Comportamiento de la producción de metano del modelo MO, ecs. (9-12), bajo $h = \{0, 1/3\}$ y $\beta = \{1/4, 2/3, 1\}$. Nótese que las curvas no son erráticas y la significativa disminución de la producción al emplear $h = 1/3$ y $\beta = \{1/4, 2/3\}$.

Al considerar en el modelo MO la inhibición ácida, ecs. (9-12), *i.e.* el factor de percolación, se observa que con $\beta = 2/3$ (0.67) el rendimiento se reduce significativamente (Tabla 5): a 30 años de iniciada la cinética es del 45% y con $\beta = 1/4$ es de 17%. Además, a 50 años, la reducción en el rendimiento es igual o menor al 50% y a 100 años es del 22% para $\beta = 1/4$. Nótese que con $\beta = 1/4$ (0.25) la degradación se vuelve demasiado lenta desde los 14 años. En la Figura 12 se expone el comportamiento de la producción de metano bajo estas condiciones. De nuevo, las curvas no son erráticas.

Para alcanzar las estimaciones de Bogner y Spokas (1993) en el modelo MO en medio heterogéneo, se requiere que $\beta < 2/3$ para un rendimiento de 40% a 30 años, es decir, no todas

las zonas permeables y reactivas que no forman parte del racimo de percolación infinito se encuentran inhibidas. Por inspección numérica del sistema se obtiene que este valor es $\beta = 3/5$ (0.6). Luego, con $\beta = 3/8$ (0.375) se alcanza el 25% de rendimiento a 30 años. Nótese que el modelo de Hoeks AG consigue holgadamente dicho intervalo (25 a 40%) a 30 años, bajo $\beta = \{1/4, 2/3\}$ con un rendimiento de 12 a 31%.

Tabla 5. Comparación de los rendimientos obtenidos de los modelos MO, ecs. (9-12), y Hoeks AG, ec. (23), con $h = \{0, 1/3\}$ y $\beta = \{1/4, 2/3, 1\}$, a diferentes años de iniciada la cinética para 1 ton de RSU bajo la composición nacional.

MODELO	h	β	% RENDIMIENTO				
			1 AÑO	14 AÑOS	30 AÑOS	50 AÑOS	100 AÑOS
MO	0	1	20	68	86	95	99
	1/3	1	18	55	67	75	87
	1/3	2/3	12	37	45	50	58
	1/3	1/4	4	14	17	19	22
Hoeks AG	0	1	20*	68*	86*	95*	100*
	0	1	15	57	75	84	88
	1/3	1	15	40	47	49	50
	1/3	2/3	10	27	31	33	34
	1/3	1/4	4	10	12	12	13

*Solución analítica

2.8 Conclusiones

Al interior del RS, existen zonas en las que percuela el lixiviado y otras en donde no, que son zonas no reactivas por ser impermeables. En las zonas permeables reactivas, se realiza la mayor conversión de materia orgánica a metano, pues se propicia el transporte de nutrientes, microbiota y la dilución de inhibidores, aunque no necesariamente la totalidad de estas zonas tiene estas condiciones. La fractalidad, como han expuesto trabajos anteriores, considera la heterogeneidad del medio debido a los problemas de transporte de los reactivos y, por ende, su conexión estrecha con el mecanismo de la metanogénesis en el RS. Luego, la Teoría de Percolación permite reforzar este concepto de heterogeneidad del medio y relacionarla

directamente con la inhibición ácida, para reducir el error de las estimaciones de metano en el sitio. Así, el factor de percolación (β) implica la degradación de la materia orgánica en zonas metanógenas, las cuales se proponen inmersas en los racimos de percolación (incluido el racimo de percolación infinito) y que a su vez están expuestas a la inhibición ácida, por lo que $\beta = \{1/4, 2/3\}$.

El modelo MO con $h = 1/3$ y $\beta = \{1/4, 2/3\}$ alcanza rendimientos entre el 17-45% a 30 años de iniciada la cinética, intervalo que se encuentran cercano a lo estimado por Bogner y Spokas (1993), *i.e.* 25-40% de conversión dentro del mismo periodo. Se encontró numéricamente en este modelo que al usar $\beta = \{3/8, 3/5\}$ se obtiene dicho intervalo. El modelo Hoeks AG subestima los rendimientos al compararlos con los obtenidos con el modelo MO. A pesar de ello, tanto el modelo MO como el Hoeks AG evidencian que es posible alcanzar los rendimientos observados en sitio al relacionar la difusión de los sustratos en un medio heterogéneo (fractalidad) con la inhibición ácida (factor de percolación) de forma sencilla y con base en la fisicoquímica del problema para obtener los rendimientos observados en el sitio.

Respecto a la practicidad de los modelos, el modelo Hoeks AG permite una solución sencilla, no sólo por poder recurrir a una hoja de Excel, sino también por la facilidad con la que se pueden hacer cálculos con varias capas de RSU (Aranda *et al.*, 2020), que es la condición habitual en la ingeniería del sitio.

En el siguiente capítulo se plantea un modelo dinámico complejo, debido al incremento de las especies participantes.

CAPÍTULO 3

Modelo dinámico complejo para la generación de metano en relleno sanitario

El relleno sanitario exige para su modelación un sistema químico con una gran cantidad de variables: materia orgánica (rápida, moderada y lentamente biodegradables), materia inerte, así como de intermediarios y varios tipos de bacterias. De este amplio número de especies químicas participantes (las bacterias bajo la misma categoría), se consideraron las más significativas para construir el modelo dinámico complejo; tres variantes fueron conformadas de acuerdo al número de especies interactuantes y una cinética microbiana. Luego, se incluyó la heterogeneidad del medio y la inhibición ácida de las bacterias metanógenas. Por otra parte, se eligieron por revisión bibliográfica o numérica, el valor inicial de la concentración de las bacterias metanógenas y los valores de las constantes cinéticas de metanogénesis e inhibición.

3.1 Reacciones globales del modelo dinámico complejo

Se asumió que R (restos de comida) al momento de iniciar la cinética ya se encuentran listos para ser asimilados por las bacterias metanógenas (B), *i.e.* están disponibles como ácido acético inicial (A_0). Los residuos M y L aportan la microbiota y los nutrientes necesarios para la digestión anaerobia (Barlaz, 2000), por lo que sus cinéticas deben ser consideradas. Los procesos de hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis fueron incluidos en una sola etapa llamada hidrólisis, en la cual hay dos constantes cinéticas, una corresponde a M y otra a L . Un factor relevante en el sistema es la inhibición producida por los productos de la acidogénesis sobre B a altas concentraciones de ácido acético (A) ($\text{pH} < 6.5$): en reactores anaerobios bajo condiciones controladas, el intervalo óptimo de pH para acidogénesis es 4.5 a 7.0, y para la metanogénesis es 6.2 a 7.8 (Verma *et al.*, 2005). La Figura 13 muestra un esquema del sistema bajo estudio que incluyó la degradación de la fracción orgánica a A , que funciona tanto como sustrato de B para producir metano y como un inhibidor de la actividad metanógena. La cinética química fractal (fractalidad) fue situada en el proceso de metanogénesis, *i.e.* en la asimilación de A por B para producir metano.

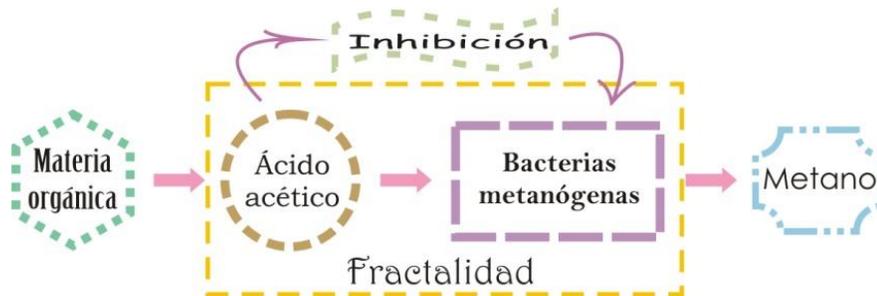


Figura 13. Representación esquemática de la conformación general del modelo dinámico complejo.

Un avance progresivo en la conformación del modelo dinámico complejo es el siguiente:

- i) Un sistema que incluya a la materia orgánica y, además, A como un intermediario, nombrado modelo MOA;
- ii) otro sistema con las mismas especies del modelo MOA pero que cuente con B , que será el modelo MOAB,

- iii) y un último con las mismas características del modelo MOAB que utilice el modelo de Monod (1949) para el crecimiento bacteriano: el modelo MOABM.

Las combinaciones entre las especies incluidas en el modelo dinámico complejo se muestran en la Figura 14.

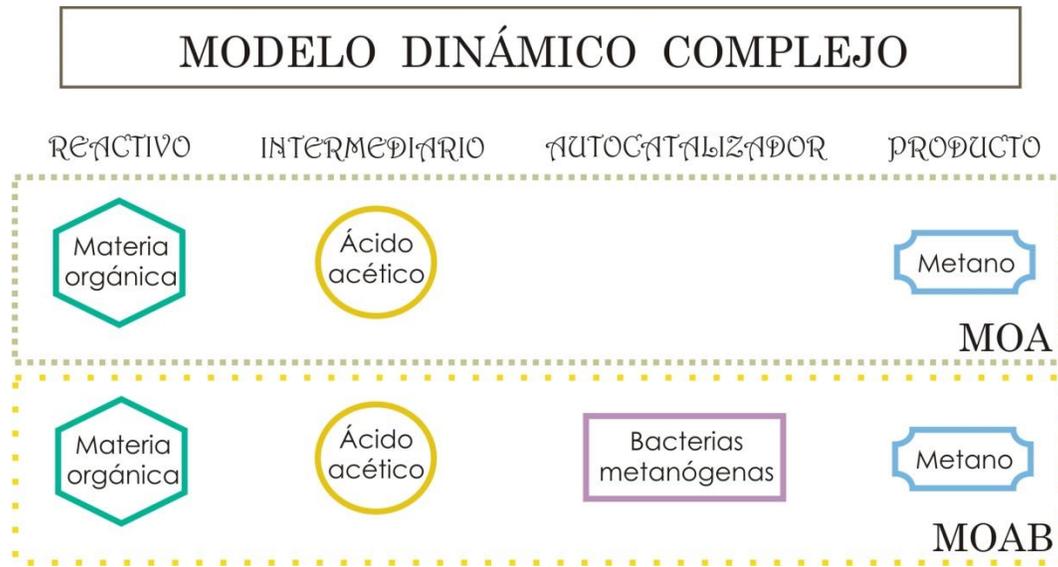


Figura 14. Cuadro sinóptico de la conformación de los modelos dinámicos de acuerdo a las especies participantes. El modelo MOABM incluye las mismas especies del modelo MOAB pero con cinética de Monod.

Si como materia orgánica se entiende un conjunto conformado por R , M y L , entonces el modelo MOA contiene cinco especies, y los modelos MOAB y MOABM, seis. Este número de especies se reduce al considerar (como se había dicho) a R en $t = 0$ como la concentración inicial de A .

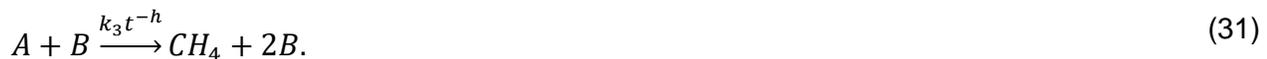
Así, las reacciones globales para el modelo MOA son:





R es la concentración inicial de ácido acético y queda fuera de la cinética, ec. (24). M y L son transformados a A , ecs. (25-26), que a su vez es convertido en metano (CH_4) bajo condiciones del medio heterogéneo, ec. (27), *i.e.* con dificultad en el transporte de los sustratos hacia las zonas metanógenas, por lo que para esta ecuación se considera el factor $k_3 t^{-h}$, y de esta forma, se introduce la fractalidad en el sistema. Más adelante se explica la procedencia de los coeficientes de la especie A en las ecs. (25-26).

Los modelos MOAB y MOABM están representados por las siguientes reacciones globales:



Aquí se tienen las mismas características que en el modelo MOA respecto a la materia orgánica, ec. (28-30). Este modelo incluye a B , por lo que al ser A su sustrato, se construyó la ec. (31) que considera ambas especies como reactivos para generar CH_4 . En esta ecuación también se introdujo la *reproducción* de las B con el término $2B$ en el lado derecho de la ecuación, además de la generación de CH_4 . A esta característica de la especie B se le conoce como autocatálisis, que se emplea de forma obvia en los procesos biológicos, aunque existen pocos ejemplos en los sistemas químicos¹⁸ (King, 1978; Plasson *et al.*, 2011). En consecuencia, la especie B , estrictamente, es un autocatalizador en la ec. (31).

¹⁸ El ejemplo más antiguo de un sistema químico con autocatálisis data de 1909 publicado por Alfred J. Lotka en *The Journal of Physical Chemistry* (vol.14, núm.3) con el título *Contribution to the theory of periodic reactions*.

Para los modelos en los que el ácido acético actúa como intermediario, bajo la estequiometría de la ec. (2) de la sección 1.1.1, se dedujo que se requieren 2.5 moles para producir 2.5 moles de metano como se muestra en la Figura 15: 1 mol de glucosa (una molécula con 6 carbonos), es degradada a ~2.5 moles de ácido acético (una molécula con 2 carbonos), lo que genera ~5 moles de gases: ~2.5 moles de metano y ~2.5 moles de dióxido de carbono, ambas moléculas conformadas por un solo carbono. El sexto carbono de la glucosa participa en la estructura de ~1 mol de biomasa.

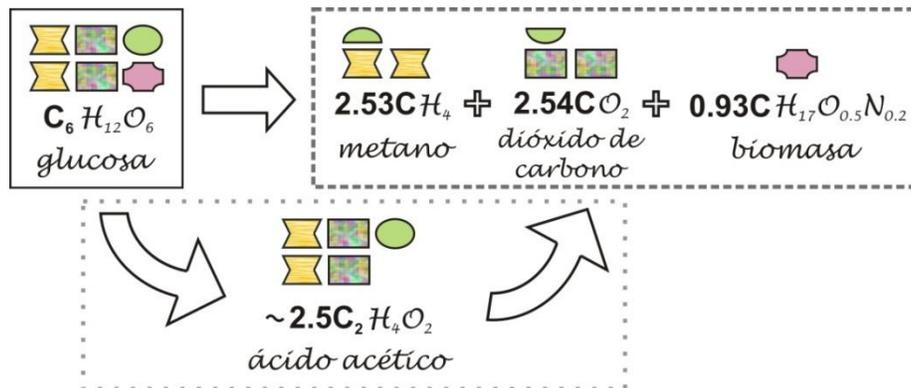


Figura 15. Deducción del coeficiente estequiométrico del ácido acético como intermediario a partir de la reacción global de la digestión anaerobia, ec. (2).

3.2 Incorporación de la inhibición en el modelo dinámico complejo

Una vez conformados los sistemas globales de reacción, se procedió a introducir la condición de inhibición ácida del sistema (ver Figura 13), por medio de un nivel de acidez crítica (A_C) relacionado directamente con la cinética del ácido acético (*cf.* Rada *et al.*, 2015, en donde se relaciona A con la temperatura). Así, las reacciones globales con inhibición para el modelo MOA son:





Si $A < A_C$, entonces



En caso contrario,



Luego, para el modelo MOAB:



Si $A < A_C$, entonces



En caso contrario,



Este último sistema de reacciones globales es el mismo para el modelo MOABM. A continuación se presentan los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) asociados a cada modelo.

3.3 Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo dinámico complejo

3.3.1 Modelo MOA. Luego, para las reacciones globales de este modelo, ecs. (32-36), el factor t^{-h} se asocia al transporte del ácido acético en el medio heterogéneo y tortuoso. En este sistema de EDO se omite la reacción (32), pues $A_0 = R_0$:

$$\frac{dM}{dt} = -k_1M, \quad (42)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2L, \quad (43)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1M + 2.5k_2L - k_3t^{-h}A, \quad (44)$$

Si $A < A_c$, entonces

$$\frac{dCH_4}{dt} = k_3t^{-h}A. \quad (45)$$

En caso contrario,

$$\frac{dCH_4}{dt} = 0. \quad (46)$$

3.3.2 Modelo MOAB. En las reacciones globales de este modelo, ecs. (37-41), también el factor t^{-h} está asociado a la difusión anómala de A y en consecuencia, afecta a B . La EDO para R , ec. (37), está ausente debido a que se considera $A_0 = R_0$:

$$\frac{dM}{dt} = -k_1M, \quad (47)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2L, \quad (48)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1M + 2.5k_2L - k_3t^{-h}AB, \quad (49)$$

Si $A < A_c$, entonces

$$\frac{dB}{dt} = 2k_3 t^{-h} AB. \quad (50)$$

En caso contrario,

$$\frac{dB}{dt} = -k_4 AB. \quad (51)$$

En ambos casos,

$$\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} AB. \quad (52)$$

3.3.3 Modelo MOABM. La cinética de Monod para el crecimiento bacteriano es ampliamente usada en el campo de la Microbiología (Liu, 2007; Kamalan *et al.*, 2011), por lo que en este modelo es incorporada. El sistema de EDO es en esencia el mismo que el sistema del modelo MOAB, ecs. (37-41), excepto por la interacción entre A y B que es controlada por mencionada cinética microbiana. En este modelo tampoco se encuentra la EDO para R pues $A_0 = R_0$:

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M, \quad (53)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2 L, \quad (54)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1 M + 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} \frac{AB}{K_S + A}, \quad (55)$$

Si $A < A_c$, entonces

$$\frac{dB}{dt} = 2k_3 t^{-h} \frac{AB}{K_S + A}. \quad (56)$$

En caso contrario,

$$\frac{dB}{dt} = -k_4 \frac{AB}{K_S + A}. \quad (57)$$

En ambos casos,

$$\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} \frac{AB}{K_S + A}. \quad (58)$$

3.4 Valores iniciales de las concentraciones de las especies y valores de otras constantes

Mediante datos experimentales se ha encontrado que la cantidad inicial de bacterias metanógenas es un factor importante en la degradación de los RSU (Boulanger *et al.*, 2012), ya que a menor cantidad de bacterias la producción de metano presenta un retraso al iniciar su producción. La elección del valor inicial de la concentración de bacterias se realizó después de una revisión bibliográfica, ver la Tabla 6, donde se observa la gran variación de valores entre experimentos, aunque 1 kg/ton es un valor aceptable para B al obtenerse de una muestra de RS (Reichel *et al.*, 2007), mas un estudio de sensibilidad se realizó previamente en los modelos MOAB y MOABM, véase el Apéndice B, con lo que se reafirmo que este valor es el adecuado. La concentración inicial de la materia orgánica es $R_0 = 117$ kg/ton, $M_0 = 24$ kg/ton, $L_0 = 232.8$ kg/ton, para R , M y L , respectivamente. Luego, como se mostro en la sección anterior, para reducir el número de variables a utilizar, se propuso en los tres modelos que la concentración inicial de R es la concentración inicial de A , es decir, $A_0 = R_0$. Además, $CH_{4,0} = 0$ m³ y $t_0 = 1$ d, esto último, por el tiempo que tarda una jornada de depósito de los residuos, compactación y recubrimiento de los mismos. Las soluciones son para el intervalo $t = [t_0, t_f]$ años, donde $t_f = \{100, 200, 300, 400\}$ años según se requirió.

3.5 Relación entre concentraciones iniciales de reactivos

Para entender mejor la evolución del sistema, se analizó la sensibilidad del sistema a A_0 (concentración inicial de ácido acético). Para tal efecto, se consideró el coeficiente $\alpha = R_0/L_0$ donde un aumento de R_0 implica una disminución de L_0 y viceversa (para conservar la proporción), respecto a la media nacional. Esto se hace sin variar las cantidades de los M y los I , en términos de la cantidad de materia seca. Luego, se propusieron tres valores de α :

- i) 0.16, con una baja cantidad de R ,
- ii) 0.50, es la proporción media de los residuos nacionales,
- iii) 1.14, con una alta proporción de R .

Véanse las Tablas 7, 8 y 9.

Tabla 6. Concentraciones inicial y final de bacterias acidógenas y metanógenas en simulaciones numéricas y reactores anaerobios realizadas por varios autores.

REFERENCIA	TIPOS DE REACTOR Y MUESTRA	VALORES INICIALES		VALORES FINALES	
		BA	BM	BA	BM
Fang y Kwong, 1995	Reactor de flujo ascendente con muestra de lodo de un digester anaerobio ($\varnothing=84$ mm, $h=1550$ mm) de una planta de tratamiento de agua residual con $TSS=6.7$ kg m^{-3} .		VSS=5.0-6.0 kg m^{-3} ≈ 1 kg/t	VSS=41-55 kg m^{-3} \approx 1×10^2 kg/t 4.5 $\times 10^8$ NMP	4.5 $\times 10^8$ NMP (a partir de acetato)
Reichel et al., 2007	Simulación <i>in silico</i> de 12 reacciones de los procesos de degradación biológica, formación de compuestos orgánicos solubles y gases, así como del crecimiento bacteriano. También montaron un reactor anaerobio ($\varnothing=480$ mm, $h=900$ mm) con muestra de RSU de un relleno sanitario, la cual tenía una edad de 15 años, compuesta de 9.60% de papel, 16.67% de plástico, 3.86% de textiles, 3.78% de madera, 3.65% de vidrio, 1.78% de metales y 60.66% de otros materiales.	----	1 kg/ m^3 de agua ≈ 1 kg/t	----	~ 0.9 kg/ m^3 de agua ² $\approx 1 \times 10^{-1}$ kg/t
Shelley et al., 2001	Simulación <i>in silico</i> de 19 reacciones que incluyen la cinética microbiana de Monod y la difusión de los gases producidos.	1×10^6 kg	1×10^4 - 10^5 kg	1×10^6 kg o mucho menor	1×10^4 - 10^5 kg o mucho menor
Solera et al., 2001	Reactores anaerobios de una y dos fases ($\varnothing=10$ cm, $h=25$ cm) con recirculación de lixiviado.	Imperceptible	Imperceptible	1×10^8 - 10^9 células/mL, 84% VSS=0.87 g/L $\approx 1 \times 10^{-1}$ kg/t	1×10^7 - 10^8 células/mL, 16%
Stroot et al., 2005	Simulación y puesta en marcha de un reactores anaerobios de lotes secuenciales de 3 L.		Biomasa total= 5 mg/L $\approx 1 \times 10^{-3}$ kg/t		Biomasa total=5 mg/L $\approx 1 \times 10^{-3}$ kg/t
Verma et al., 2005	Reactores de lecho fluido de 0.55, 10 y 16 L.		Total de sólidos de 3-4 g/L con base seca 5% v/v =0.15-0.2 g/L $\approx < 1 \times 10^{-1}$ kg/t	10% v/v =0.15-0.2 g/L $\approx < 1 \times 10^{-1}$ kg/t	----

BA: bacterias acidógenas, BM: bacterias metanógenas, VSS: sólidos suspendidos volátiles, NMP: número más probable.

Tabla 7. Cantidad de materia orgánica inicial con $\alpha=R_0/L_0=0.16$, *i.e.* con una baja cantidad de R. La generación total de metano de una tonelada de RSU es 161 m³.

TIPO DE RESIDUOS	% m/m	MATERIA TOTAL (kg/ton)	FRACCIÓN SECA	MATERIA SECA (kg/ton)
R	20	200	0.3	60
M	6	60	0.4	24
L	41	410	0.94*	385.4

*Se toma el papel como la única fuente de L.

Tabla 8. Cantidad de materia orgánica inicial con $\alpha=R_0/L_0=0.50$, *i.e.* con la media de los residuos nacionales. La generación total de metano es 128 m³ a partir de una tonelada de RSU

TIPO DE RESIDUOS	% m/m	MATERIA TOTAL (kg/ton)	FRACCIÓN SECA	MATERIA SECA (kg/ton)
R	39	390	0.3	117
M	6	60	0.4	24
L				
Papel	22	220	0.94	206.8
Textiles	2	20	0.9	18
Madera	1	10	0.8	8*

*Total de materia de L=232.8 kg.

Tabla 9. Cantidad de materia orgánica inicial para $\alpha=R_0/L_0=1.14$, *i.e.* con una mayor proporción de R. La generación total de metano de una tonelada de RSU es 105 m³.

TIPO DE RESIDUOS	% m/m	MATERIA TOTAL (kg/ton)	FRACCIÓN SECA	MATERIA SECA (kg/ton)
R	50	500	0.3	150
M	6	60	0.4	24
L	14	140	0.94*	131.6

*Se toma el papel como la única fuente de L.

3.6 Valores de las constantes cinéticas

Primero, se considero como una única fase la hidrólisis, la acidogénesis, la acetogénesis y la metanogénesis, por lo que las constantes cinéticas de la degradación de la fracción orgánica

son las constantes cinéticas de Hoeks. Después, para R , M y L , las constantes $k_1 = 0.69 \text{ año}^{-1+h}$, $k_2 = 0.14 \text{ año}^{-1+h}$, y $k_3 = 0.05 \text{ año}^{-1+h}$, respectivamente, en el caso del modelo MO. En el modelo MOA se usaron $k_1 = 0.14 \text{ año}^{-1}$ y $k_2 = 0.05 \text{ año}^{-1}$ para M y L , respectivamente. Para los modelos MOAB y MOABM se emplearon los mismos valores. Sin embargo, se realizó una revisión bibliográfica de los valores de las constantes cinéticas encontradas experimental y numéricamente (véase la Tabla 10) en la hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis, y se observó que para dichas fases las constantes cinéticas se encuentran en un orden de magnitud de 10^2 año^{-1} , que resultan muy por encima de los valores encontrados por Hoeks, es decir, son cinéticas que predicen un decaimiento bastante rápido de los residuos. Dichos valores fueron para cada fase, además no consideraron los tres tipos de materia orgánica antes mencionados. En la misma tabla se observa que para la constante de metanogénesis, los valores encontrados en laboratorio muestran un intervalo de valores entre 1×10^1 y $1 \times 10^3 \text{ año}^{-1}$, que fueron valores muy altos para el modelo MOA, por lo que se realizó una inspección numérica de la sensibilidad del modelo a esta constante cinética (k_3). Para tal efecto, se utilizó el modelo MOA en medio homogéneo ($h = 0$) y sin inhibición, ecs. (42-45). Se buscó que la evolución de la especie A fuera como el encontrado por Tchobanoglous *et al.* (1993) de la Figura 3 (sección 2.1, curva AGV), por lo que de aquí en adelante se nombrará como el comportamiento esperado. La Figura 16 muestra que con $k_3 = 1 \text{ año}^{-1}$ (A^1 , en la figura), la especie A decae exponencialmente; en $k_3 = 1 \times 10^{-1} \text{ año}^{-1}$ (A^2) cambia el comportamiento, y para $k_3 = 1 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$ (A^3) se observa el comportamiento esperado, no obstante temporalmente se vuelve demasiado largo. También se observa que con $k_3 = 1 \text{ año}^{-1}$, la producción de metano (Q^1) es muy rápida con un pico en $48 \text{ m}^3/\text{año}$, y en contraste, $k_3 = 1 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$ (Q^3) se vuelve demasiado lenta. Estos resultados se obtuvieron con la función *ode45* de Matlab 7 para Windows. Los rendimientos a 30 años para $k_3 = \{1, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}\} \text{ año}^{-1}$ son 91%, 78% y 19%, respectivamente. Así, resultó conveniente escoger $k_3 = 1 \times 10^{-1} \text{ año}^{-1+h}$ para el modelo MOA.

Tabla 10. Revisión bibliográfica de factores cinéticos de las principales fases de la digestión anaerobia de materia orgánica en laboratorio y simulación numérica.

REFERENCIA	FUENTE DE DATOS	HIDRÓLISIS	ACIDOGÉNESIS	ACETOGÉNESIS
Pavlostathis et al., 1991	Digestores a escala de laboratorio con cultivos enriquecidos de agua y lodos residuales.	Para carbohidratos, pH=6.67; $k=0.58 \text{ d}^{-1}=2.1 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ Para celulosa: $k=0.04-0.13 \text{ d}^{-1}=1.5 \times 10^1-4.7 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$ Para hemicelulosa: $k=0.54 \text{ d}^{-1}=2.0 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ Para lípidos: $k=0.08-1.7 \text{ d}^{-1}=2.9 \times 10^1-6.2 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ Para proteínas: $k=0.02-0.03 \text{ d}^{-1}=7.3 \times 10^0-1.1 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$	Valor representativo a 35°C: $\mu_{MÁX}=2 \text{ d}^{-1}=7.2 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_s=200 \text{ mgCOD/L}=2 \times 10^{-1} \text{ g/L}$ $k=13 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1}=4.74 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$ Ácidos grasos de cadena larga, a) 20°C: $\mu_{MÁX}=0.139 \text{ d}^{-1}=5.07 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$, $K_s=4.620 \text{ mgCOD/L}=4.6 \times 10^{-3} \text{ gCOD/L}$, $k=3.85 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1}=1.4 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$; b) 25°C: $\mu_{MÁX}=0.171 \text{ d}^{-1}=6.2 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$, $K_s=3.720 \text{ mgCOD/L}=3.72 \times 10^{-3} \text{ gCOD/L}$, $k=4.65 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1}=1.7 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$; c) 35°C: $\mu_{MÁX}=0.252 \text{ d}^{-1}=9.20 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$, $K_s=2.000 \text{ mgCOD/L}=2.0 \times 10^{-3} \text{ gCOD/L}$, $k=6.67 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1}=2.4 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$	Ácidos grasos de cadena corta: $\mu_{MÁX}=0.13-1.2 \text{ d}^{-1}=4.7 \times 10^1-4.4 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_s=12-500 \text{ mgCOD/L}=1.2 \times 10^{-2}-5.0 \times 10^{-1} \text{ g/L}$ $k=6.2-17.1 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1}=2.3 \times 10^3-6.2 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$
El-Fadel et al., 1996	Estudios experimentales en agua residual y residuos sólidos.	----	Valores medios: $\mu_{MÁX}=10 \text{ d}^{-1}=3.6 \times 10^3 \text{ a}^{-1}$ $K_s=50 \text{ mgCOD/L}=5.0 \times 10^{-2} \text{ mgCOD/L}$ $K_d=0.05 \text{ d}^{-1}=1.8 \times 10 \text{ a}^{-1}$	----
El-Fadel et al., 1997	Estudios experimentales bajo condiciones óptimas.	$K_{h1}=0.00002 \text{ d}^{-1}=7.3 \times 10^{-3} \text{ a}^{-1}$ $K_{h2}=0.000003 \text{ d}^{-1}=1.1 \times 10^{-3} \text{ a}^{-1}$ $K_{h3}=0.0000006 \text{ d}^{-1}=2.2 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$	$\mu_M=0.5 \text{ d}^{-1}=1.8 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_s=0.05 \text{ kg/m}^3=5.0 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ $K_{\text{decaimiento}}=0.05 \text{ d}^{-1}=1.8 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$	----
Aceves-Lara et al., 2005	Método numérico SQP.	----	$\mu_{MÁX}=1.0723 \text{ d}^{-1}=3.9 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_s=5.09920 \text{ g/L}=5.1 \times 10^0 \text{ g/L}$	$\mu_{MÁX}=0.9172 \text{ d}^{-1}=3.4 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_s=6.7568 \text{ mmol/L}=6.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
Reichel et al., 2007	Modelo numérico y pruebas experimentales en reactores con residuos de un relleno sanitario.	$k=0.00001-0.7 \text{ d}^{-1}=3.6 \times 10^{-3}-2.5 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$	----	$\mu_{MÁX}=0.5-6 \text{ d}^{-1}=1.8 \times 10^2-2.2 \times 10^3 \text{ a}^{-1}$ $K_s=0.01-0.7 \text{ g/L}=1 \times 10^{-2}-7 \times 10^{-1} \text{ g/L}$

k, constante cinética de primer orden; $\mu_{MÁX}$, constante de máxima saturación y K_s , constante de saturación, ambos empleados en la cinética de Monod.

Continuación Tabla 10. Revisión bibliográfica de factores cinéticos de las principales fases de la digestión anaerobia de materia orgánica en laboratorio y simulación numérica.

REFERENCIA	FUENTE DE DATOS	METANOGENÉISIS
Pavlostathis et al., 1991	Digestores a escala de laboratorio con cultivos enriquecidos de agua y lodos residuales.	<p>Acetoclástica entre 25 y 60°C: $\mu_{MÁX}=0.08-0.7 \text{ d}^{-1} = 2.9 \times 10^1 - 2.6 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_S=11-930 \text{ mgCOD/L} = 1.1 \times 10^{-2}-9.3 \times 10^{-1} \text{ gCOD/L}$ $k=4.4-26 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1} = 1.6 \times 10^3-9.5 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$</p> <p>Valores representativos a 35°C: $\mu_{MÁX}=0.4 \text{ d}^{-1} = 1.4 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_S=50 \text{ mgCOD/L}=5.0 \times 10^{-2} \text{ g/L}$ $k=13 \text{ mgCOD/mgVSS d}^{-1} = 4.7 \times 10^3 \text{ mgCOD/mgVSS a}^{-1}$</p> <p>Coefficiente de difusión de Fick para el acetato en agregados metanógenos a 35°C: $D = 1.71 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} = 5.39 \times 10^{-7} \text{ ha/a}$</p> <p>Constante cinética de difusión: $K_D=5.39 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$</p>
El-Fadel et al., 1996	Estudios experimentales en agua residual y residuos sólidos.	<p>Valores medios: $\mu_{MÁX}=0.25 \text{ d}^{-1}=9.1 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$ $K_S=500 \text{ mgCOD/L}=5.0 \times 10^{-1} \text{ gCOD/L}$ $K_{\text{decaimiento}}=0.03 \text{ d}^{-1}=1.1 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$</p>
El-Fadel et al., 1997	Estudios experimentales bajo condiciones óptimas.	<p>$\mu_M = 0.25 \text{ d}^{-1}=9.1 \times 10^1 \text{ a}^{-1}$ $K_S=0.6 \text{ kg/m}^3=6.0 \times 10^{-1} \text{ kg/m}^3$ $K_{\text{decaimiento}}=0.005 \text{ d}^{-1}=1.8 \times 10^0 \text{ a}^{-1}$</p>
Aceves-Lara et al., 2005	Método numérico SQP.	<p>$\mu_{MÁX}=0.5548 \text{ d}^{-1}= 2.0 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_S=1.1503 \text{ mmol/L}=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$</p>
Reichel et al., 2007	Modelo numérico y pruebas experimentales en reactores con residuos de un relleno sanitario.	<p>$\mu_{MÁX}= 0.1-0.6 \text{ d}^{-1}$ $=3.6 \times 10^1-2.2 \times 10^2 \text{ a}^{-1}$ $K_S= 0.002-0.6 \text{ g/L} = 2 \times 10^{-3}-6 \times 10^{-1} \text{ g/L}$</p>

k , constante cinética de primer orden; $\mu_{MÁX}$, constante de máxima saturación y K_S , constante de saturación, ambos empleados en la cinética de Monod.

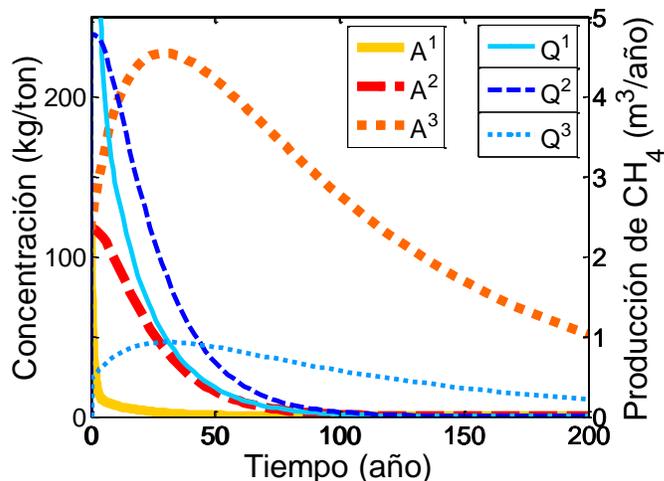


Figura 16. Evolución de A y Q debido a la sensibilidad del modelo MOA sin inhibición y con $h = 0$, ec. (42-45), a la constante cinética de la metanogénesis, k_3 : 1) $1 \times 10^0 \text{ año}^{-1}$, 2) $1 \times 10^{-1} \text{ año}^{-1}$, 3) $1 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$. Se escogió $k_3 = 1 \times 10^{-1} \text{ año}^{-1+h}$ para el modelo MOA.

De la misma manera, para el modelo MOAB se realizaron inspecciones numéricas para encontrar los valores de las constantes cinéticas de metanogénesis (k_3) e inhibición de las bacterias metanógenas (k_4). El procedimiento para encontrar el valor de k_3 fue no considerar la fractalidad ($h = 0$) ni la condición de inhibición, sólo las ecs. (47-50,52); resolver con la función *ode45* de Matlab 7 para Windows y probar la sensibilidad del sistema a diferentes valores de la constante cinética, esto es $k_3 = \{1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-5}\} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$. A 30 años se obtuvieron rendimientos del 91%, 91%, 91%, 90%, y 3%, respectivamente. El último valor de k_3 , $1 \times 10^{-5} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, mostró una cinética demasiado lenta, por lo que esta última no se incluye en la Figura 17. Ya que con $k_3 = 1 \times 10^{-4} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ (k_3^4 , en la figura) se obtuvo el comportamiento esperado de A, sin caer de la misma forma que las demás, este valor fue escogido para usarse en este modelo con unidades $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$. Cabe mencionar que para $k_3 = \{1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}\} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ la solución del sistema involucro un problema de rigidez¹⁹, por lo que se requirió usar la función *ode15s* de Matlab 7 para Windows.

¹⁹ Cuando se resuelve un sistema de EDO, los métodos numéricos estándar (Runge Kutta y similares, de paso simple), sólo son estables (la propagación del error de los datos de entrada es pequeña), para un reducido número de pasos. Luego, para periodos grandes de tiempo, el sistema diverge (se aleja de la solución en cierto número de pasos). Así, el uso de otros métodos es necesario como los de tipo predictor y corrector (multipasos), para reducir el problema con las tolerancias de errores.

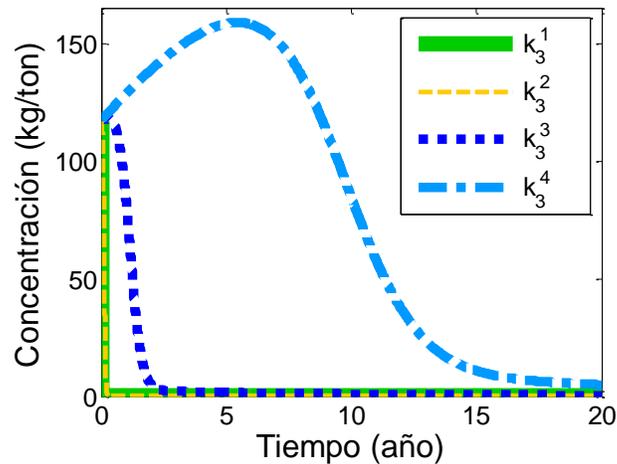


Figura 17. Sensibilidad de A del modelo MOAB sin inhibición y con $h = 0$, ecs. (47-50,52), a k_3 : 1) 1×10^{-1} , 2) 1×10^{-2} , 3) 1×10^{-3} , 4) 1×10^{-4} , en $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, con este último valor se observa el comportamiento esperado sin decaer rápidamente, por lo se escogió para las simulaciones del modelo MOAB con unidades $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$.

Después, se eligió con pruebas numéricas el valor para la constante de inhibición de las bacterias metanógenas (k_4) del modelo MOAB, ecs. (47-52), también con la función *ode15s* de Matlab 7. De acuerdo a la Tabla 10, la constante cinética de decaimiento para la metanogénesis se encuentra entre 1×10^0 y $1 \times 10^1 \text{ año}^{-1}$, no obstante, con las condiciones iniciales dadas, $A_C = 157.96 \text{ kg/ton}$ y $\alpha = 0.50$, se encontró que son valores que indefinen el sistema. También se observó que valores menores de la constante de decaimiento, $k_4 = \{1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-3}\} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, no muestran una curva como el comportamiento esperado de A. Luego, cuando $k_4 = 1 \times 10^{-4} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, la curva (A^1) empieza a modificarse hacia el comportamiento esperado, véase la Figura 18. Este valor de la constante cinética k_4 (y lo mismo para los valores anteriores), permitió una gran inhibición de B, lo que anuló el consumo del sustrato, y en consecuencia la curva de A no decayó. Luego, con $k_4 = \{1 \times 10^{-5}, 1 \times 10^{-6}, 1 \times 10^{-7}\} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, A (A^2 , A^3 y A^4 en la figura) exhibió una evolución como la esperada, aunque se escogió $k_4 = 1 \times 10^{-6} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ (ver A^3 en la figura) como un valor representativo, ya que el comportamiento de $k_4 = 1 \times 10^{-5} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ (véase A^2 en la figura) aún muestra una fuerte inhibición que retrasa por varios años la cinética. Por su parte, $k_4 = 1 \times 10^{-7} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ (ver A^4 en la figura) no mostró un cambio significativo en relación a $k_4 = 1 \times 10^{-6} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ (véase A^3 en la figura). Así, se escogió el valor de la constante que inhibe en menor nivel el sistema, $k_4 = 1 \times 10^{-6} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$.

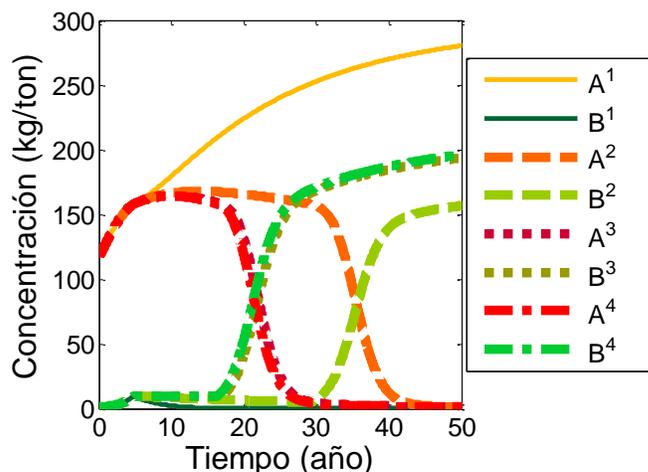


Figura 18. Evolución de A y B del modelo MOAB con $h = 0$, ec. (47-52), con $\alpha = 0.50$ y $A_C=157.96$ kg/ton para diferentes valores de la constante de inhibición k_4 : 1) 1×10^{-4} , 2) 1×10^{-5} , 3) 1×10^{-6} , 4) 1×10^{-7} , en $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$. Las curvas número cuatro no muestran diferencias significativas con las número tres. Para la solución del sistema se eligió $k_4 = 1 \times 10^{-6} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$.

Por último, para el modelo MOABM se escogió $K_S = 1 \times 10^{-3}$ mol/kg después de la revisión bibliográfica, ver la Tabla 7. Además, para elegir numéricamente el valor de la constante de la metanogénesis k_3 , se utilizó el modelo sin inhibición y con $h = 0$, ecs. (53-56,58). Se verificó el comportamiento de $k_3 = \{1 \times 10^0, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}\} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, para los cuales se obtuvieron rendimientos a 30 años de 91%, 91% y 0.3%, respectivamente. Así, $k_3 = 1 \times 10^{-1} (\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$ es viable para la solución del sistema, ver Figura 19. Esta solución numérica involucró un problema rígido, por lo que se requirió usar la función *ode15s* de Matlab versión 7 para Windows.

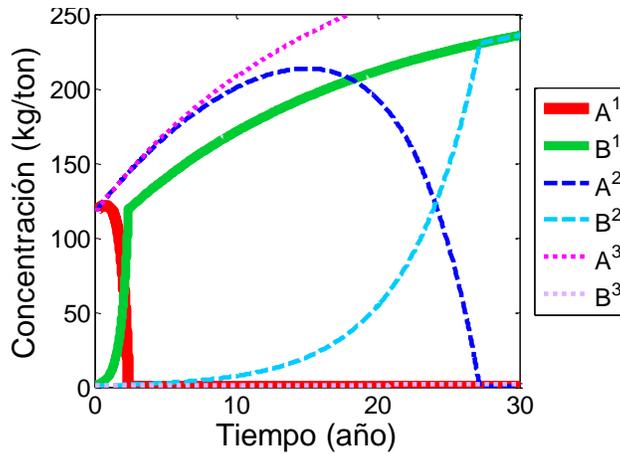


Figura 19. Detalle de la evolución de A y las B del modelo MOABM sin inhibición y con $h = 0$, ecs. (53-56, 58), con $\alpha=0.50$ y $B_0 = 1 \times 100$ kg/ton para diferentes valores de la constante de metanogénesis k_3 : 1) 1×10^0 , 2) 1×10^{-1} , 3) 1×10^{-2} , en $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$, cuyos rendimientos a 30 años son 91%, 91% y 0.3%, respectivamente. Se eligió $k_3 = 1 \times 10^{-1}$ $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$ para la solución del modelo MOABM.

Para la constante de inhibición de las bacterias metanógenas (k_4) del modelo MOABM, ec. (53-58), también se realizó un estudio de sensibilidad del sistema con $h = 0$ y se empleó la función *ode15s* de Matlab 7 para Windows. Se encontró que con el valor 1×10^{-2} $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ la curva de A era capaz de describir el comportamiento esperado y no se inhibía fuertemente la generación de bacterias, véase la Figura 20. Por lo que este valor de k_4 se eligió para la simulación de este modelo con unidades $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1+h}$.

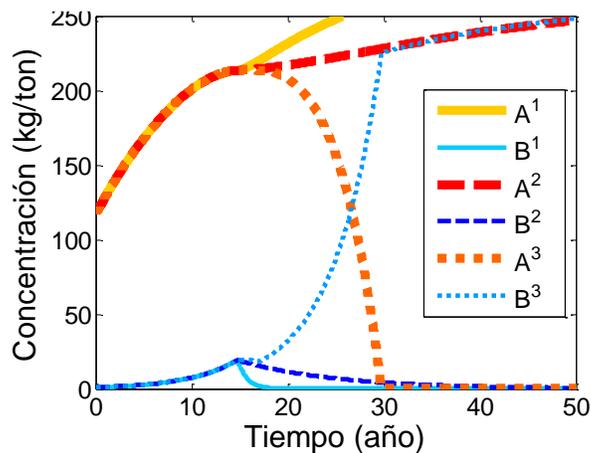


Figura 20. Sensibilidad del modelo MOABM a k_4 , la constante cinética de inhibición, ec. (53-58), con $h = 0$. Se muestra el comportamiento para $\alpha=0.50$ bajo diferentes valores de la constante de inhibición k_4 : 1) 1×10^0 , 2) 1×10^{-1} , 3) 1×10^{-2} , en $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$. Se eligió $k_4 = 1 \times 10^{-2}$ $(\text{kg/ton})^{-1} \text{ año}^{-1}$ para la simulación numérica con este modelo.

Finalmente, en la Tabla 11 se resumen las reacciones globales, los sistemas de EDO, las concentraciones iniciales y las constantes cinéticas asociadas a las tres versiones del modelo dinámico complejo aquí presentadas, entre otros valores necesarios, así como las funciones de Matlab 7 para Windows utilizadas en la solución del modelo: *ode 45* u *ode15s*.

Tabla 11. Resumen de las reacciones globales y su representación matemática de las tres versiones del modelo dinámico complejo, así como los valores iniciales y los valores de las constantes cinéticas (k_i), las concentraciones iniciales para cada especie (C_i^0) y el tiempo inicial (t_0). También se muestra la función (el método numérico) de Matlab 7 (FM) utilizada para la solución de cada una.

MODELO	REACCIONES GLOBALES	SISTEMA DE EDO	k_i, C_i^0 Y FM
MOA		$\frac{dM}{dt} = -k_1 M$	
	$R \xrightarrow{k_0} A$	$\frac{dL}{dt} = -k_2 L$	$k_1 = 0.14 \text{ año}^{-1}$
	$M \xrightarrow{k_1} 2.5A$	$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1 M + 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} A$	$k_2 = 0.05 \text{ año}^{-1}$
	$L \xrightarrow{k_2} 2.5A$		$k_3 = 1 \times 10^{-1} \text{ año}^{-1+h}$
	$A \xrightarrow{k_3 t^{-h}} CH_4$	Si $A < A_c$, entonces	$M_0 = 24 \text{ kg/ton}$
	Si $A_c > A$, entonces	$\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} A$	$L_0 = 232.8 \text{ kg/ton}$
	$A \xrightarrow{k_3 t^{-h}} 0$	En caso contrario	$A_0 = R_0 = 117 \text{ kg/ton}$
		$\frac{dCH_4}{dt} = 0$	$CH_{4,0} = 0 \text{ m}^3/\text{ton}$
			$t_0 = 1 \text{ d}$
			FM = ode45
MOAB		$\frac{dM}{dt} = -k_1 M$	
	$R \xrightarrow{k_0} A$	$\frac{dL}{dt} = -k_2 L$	$k_1 = 0.14 \text{ (kg/ton)}^{-1} \text{ año}^{-1}$
	$M \xrightarrow{k_1} 2.5A$	$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1 M + 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} AB$	$k_2 = 0.05 \text{ (kg/ton)}^{-1} \text{ año}^{-1}$
	$L \xrightarrow{k_2} 2.5A$	Si $A < A_c$, entonces	$k_3 = 1 \times 10^{-1} \text{ (kg/ton)}^{-1+h} \text{ año}^{-1}$
	$A + B \xrightarrow{k_3 t^{-h}} CH_4 + 2B$	$\frac{dB}{dt} = 2k_3 t^{-h} AB$	$k_4 = 1 \times 10^{-6} \text{ (kg/ton)}^{-1} \text{ año}^{-1}$
	Si $A_c > A$, entonces	En caso contrario	$M_0 = 24 \text{ kg/ton}$
	$B \xrightarrow{k_4} \text{desaparición}$	$\frac{dB}{dt} = -k_4 AB$	$L_0 = 232.8 \text{ kg/ton}$
		En ambos casos	$A_0 = R_0 = 117 \text{ kg/ton}$
		$\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} AB$	$B_0 = 1 \text{ kg/ton}$
			$CH_{4,0} = 0 \text{ m}^3/\text{ton}$
		$t_0 = 1 \text{ d}$	
		FM = ode15s	

Continuación Tabla 11. Resumen de las reacciones globales y su representación matemática de las tres versiones del modelo dinámico complejo, así como los valores iniciales y los valores de las constantes cinéticas (k_i), las concentraciones iniciales para cada especie (C_i^0) y el tiempo inicial (t_0). También se muestra la función (el método numérico) de Matlab 7 (FM) utilizada para la solución de cada una.

MODELO	REACCIONES GLOBALES	SISTEMA DE EDO	k_i, C_i^0 Y FM
MOABM		$\frac{dM}{dt} = -k_1 M$	
		$\frac{dL}{dt} = -k_2 L$	
	$R \xrightarrow{k_0} A$	$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1 M + 2.5k_2 L$	$k_1 = 0.14 \text{ (kg/ton)}^{-1} \text{ año}^{-1}$ $k_2 = 0.05 \text{ (kg/ton)}^{-1} \text{ año}^{-1}$
	$M \xrightarrow{k_1} 2.5A$	$-k_3 t^{-h} \frac{AB}{K_S + A}$	$k_3 = 1 \times 10^{-1} \text{ (kg/ton)}^{-1+h} \text{ año}^{-1}$ $k_4 = 1 \times 10^{-2} \text{ (kg/ton)}^{-1} \text{ año}^{-1}$
	$L \xrightarrow{k_2} 2.5A$	Si $A < A_C$, entonces	$K_S = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ $M_0 = 24 \text{ kg/ton}$ $L_0 = 232.8 \text{ kg/ton}$ $A_0 = R_0 = 117 \text{ kg/ton}$ $B_0 = 1 \text{ kg/ton}$ $CH_{4,0} = 0 \text{ m}^3/\text{ton}$ $t_0 = 1 \text{ d}$ FM = ode15s
	$A + B \xrightarrow{k_3 t^{-h}} CH_4 + 2B$	$\frac{dB}{dt} = 2k_3 t^{-h} \frac{AB}{K_S + A}$	
	Si $A_C > A$, entonces	En caso contrario	
	$B \xrightarrow{k_4} \text{desaparición}$	$\frac{dB}{dt} = -k_4 \frac{AB}{K_S + A}$	
		En ambos casos	
		$\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} \frac{AB}{K_S + A}$	

CAPÍTULO 4

Modelo dinámico complejo. Resultados y su análisis

Para cada versión del modelo dinámico complejo se menciona la función de Matlab 7 utilizada, así como los valores de los errores relativo y absoluto. Se presentan las soluciones numéricas en gráficos que exhiben la evolución de cada una de las especies así como la producción de metano. Al introducir $\beta = \{1/4, 2/3\}$ en el modelo dinámico complejo (sin inhibición y con $h = 1/3$), se encontró un intervalo de referencia para el estudio del modelo bajo la influencia de A_C . La inhibición ácida introducida en el modelo dinámico complejo es la causa del comportamiento errático de la producción de metano. El modelo MOA es el que mejor reproduce los rendimientos de Bogner y Spokas (1993), con 13-35% de rendimiento a 30 años de iniciada la cinética para una tonelada de residuos sólidos urbanos con la composición nacional. Además, este modelo, bajo dichas condiciones, muestra que la producción de metano se detiene por 10 o hasta 30 años, para después continuar su agotamiento.

4.1 Modelo dinámico complejo en medio homogéneo

El objetivo de este estudio no es analizar el sistema, planteado en el capítulo anterior, en medio homogéneo, *i.e.* $h = 0$ y $\beta = 1$. Sin embargo, fue conveniente una revisión previa para entender progresivamente, respecto a la inclusión de variables, el comportamiento del modelo dinámico complejo.

En la Figura 21 se muestra un resumen gráfico del comportamiento del modelo MOA, ecs. (42-46), en medio homogéneo ($h = 0$ y $\beta = 1$) al variar α , sin inhibición (figuras a, c y e) y con inhibición (b, d y f) en el sistema. El rendimiento a 30 años en medio homogéneo sin inhibición para $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$ es 68%, 78% y 88%, respectivamente, *i.e.* se tiene un rendimiento mayor con una mayor cantidad de R , ya que se agotan antes que L en ese periodo. Luego, el rendimiento total es 101%, 105% y 109%, para cada valor de α . El valor del coeficiente de A en la ec. (44) debe ser modificado para obtener un rendimiento total del 100%: 2.48 para $\alpha = 0.16$, 2.33 para $\alpha = 0.50$, y 2.09 para $\alpha = 1.14$ ²⁰. Como se planteó en la sección 3.1, el coeficiente adecuado en la ec. (2), una reacción global, para la generación estequiométrica de ácido acético es 2.5. Si bien, con base en estos resultados numéricos, se puede considerar al ácido acético y otras especies en una etapa previa a la generación de metano, en este trabajo no se realizó este análisis. Además, no se valoraron como significativas las sobreestimaciones del rendimiento total. Nótese que la cinética de $\alpha = 0.16$, esto es, con una mayor cantidad de L , muestra un máximo en la evolución de la especie A (Figura 21.a), tal como en el comportamiento esperado. Entonces, el modelo MOA homogéneo sin inhibición presentó sensibilidad a A_0 . Luego, bajo inhibición se muestra el comportamiento donde: i) empieza la influencia de A_c en el sistema; ii) existe un 40% de rendimiento; iii) 25% y; iv) 15% de rendimiento a 30 años de iniciar la cinética. Para más detalles consúltese el Apéndice B. Así, la inhibición en el modelo MOA permite observar una producción de metano errática que incluye periodos nulos.

²⁰ La misma situación se encontró en los modelos MOAB y MOABM.

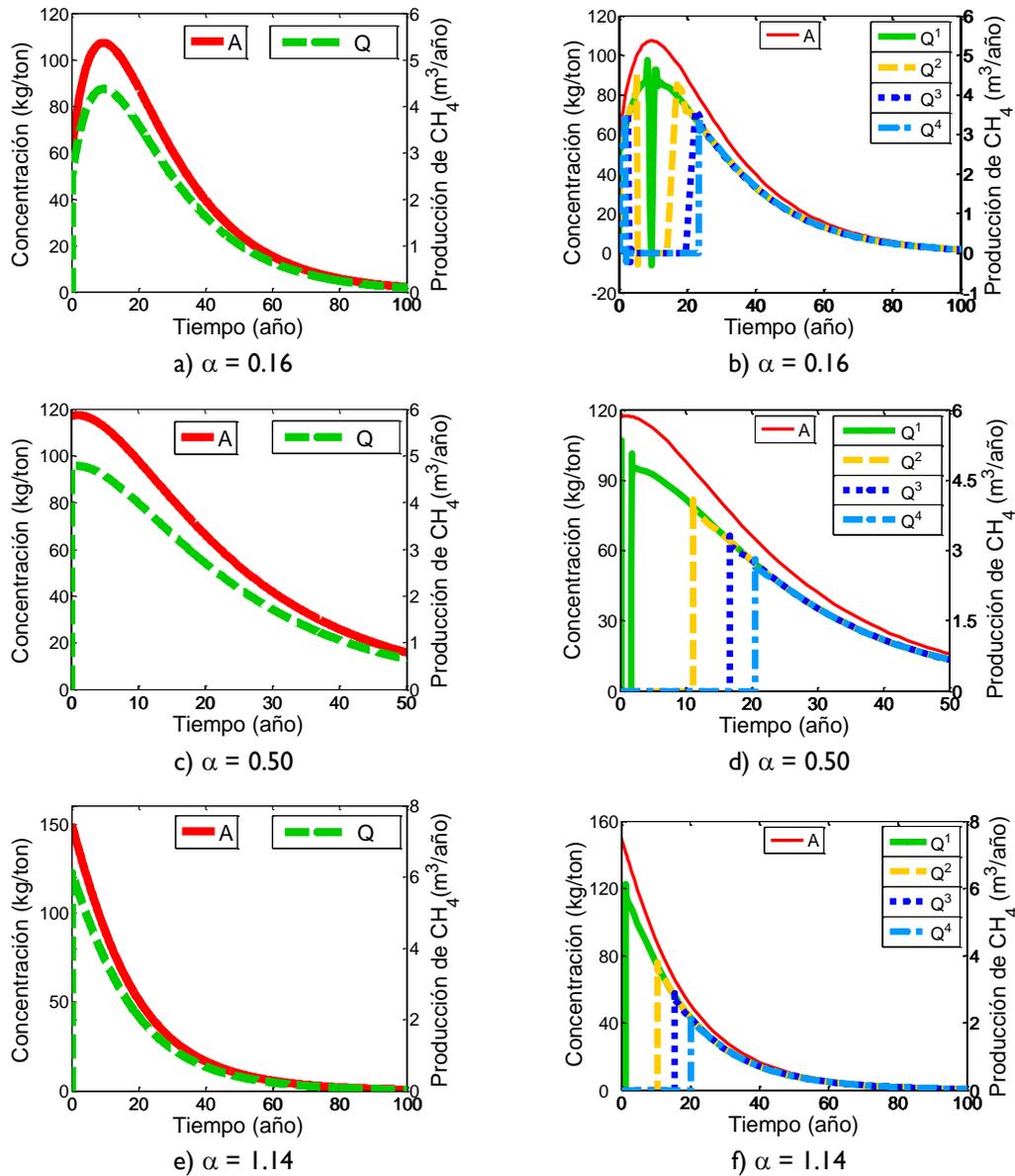


Figura 21. Comportamiento del ácido acético (A), las bacterias metanógenas (B) y la producción de metano (Q) del modelo MOA con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (42-46): a), c), e) sin inhibición, ecs. (42-45), con $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, respectivamente; b), d), f) bajo inhibición para diferentes valores de A_c (la curva para el superíndice 1 tienen la menor inhibición y con el superíndice 4 representa la mayor con un 15% de rendimiento a 30 años). Nótese el comportamiento errático de la producción de metano, con un lapso sin generación, en el sistema bajo inhibición ácida.

El modelo MOAB con $h = 0$ y $\beta = 1$ sin inhibición, ecs. (47-50, 52), presenta cualitativamente el mismo comportamiento de A y Q al variar α . En las Figuras 22.a y 22.c (con $B_0 = 1$ kg/ton) se muestra la evolución de la producción de metano con $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, con los superíndices 1, 2 y 3 para cada valor de α , respectivamente, cuyos rendimientos a 30 años son

82%, 90% y 98%²¹. Estos rendimientos fueron mayores a los obtenidos con el modelo MOA. En este sistema homogéneo, se observa el comportamiento sigmoideal de B característico de la autocatálisis (King, 1978; Plasson *et al.*, 2011). El sistema bajo inhibición. ecs. (47-52), tampoco depende de α . Luego, en las Figuras 22.b y 22.d se muestra el desarrollo del sistema bajo inhibición para $\alpha = 0.50$ y $B_0 = 1$ kg/ton: i) con A_c mínimo; ii) un rendimiento del 40%; iii) un 25% y; iv) un 15% a 30 años de iniciada la cinética (véase el Apéndice B para más detalles). Allí se observa una pequeña generación de B al inicio de la cinética, que luego decae de forma lentísima para dar paso a un crecimiento significativo (Figura 22.b), comportamiento debido a la inhibición que provoca un crecimiento más rápido de A pero que reduce el crecimiento de B . En consecuencia, la curva de producción de metano presenta dos etapas: una inicial donde hay un ligero crecimiento que decae lentamente para después, en una segunda etapa, crecer rápido y formar un pico alto, ver Figura 22.d. De esta manera, la inhibición ácida en el modelo MOAB provoca la producción errática del metano y, aunque no presenta lapsos sin generación como en el modelo MOA, al inicio presenta una generación pequeña y lenta.

El modelo MOABM homogéneo ($h = 0$ y $\beta = 1$) y sin inhibición, ecs. (53-56, 58), tiene rendimientos a 30 años de iniciada la cinética de 83%, 91% y 99%²² para $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, respectivamente, y $B_0 = 1$ kg/ton. Este sistema no presenta cualitativamente diferencias en el comportamiento de A y Q , *i.e.* no depende de α al igual que el modelo MOAB. La cinética de Monod permite una mayor cantidad de A por más tiempo (una curva más alta y extendida, Figura 23.a), en comparación a lo visto en el modelo MOAB (Figura 22.a). En el crecimiento de la curva de B se observa un cambio brusco debido a que la cinética de Monod reduce el crecimiento de esta especie, *i.e.* la tendencia hiperbólica de esta cinética microbiológica es limitada por el propio comportamiento sigmoideal de MOABM al considerar a B como un autocatalizador. Además, se modificó la curva de la producción de metano del modelo MOAB (Figura 22.c) en el modelo MOABM (Figura 23.c), ya que se observa un desplazamiento del pico hacia la derecha y una caída muy rápida después del mismo. Al introducir la inhibición ácida en el sistema, ecs. (53-58), en la evolución de la especie B se distinguió la presencia de un pico antes de su crecimiento (véase la Figura 23.b), como en el modelo MOAB (véase la Figura 22.b). Lo mismo ocurrió con la producción de metano (comparar Figuras 22.d y 23.d). Nótese que el modelo MOABM bajo inhibición difícilmente permite una acumulación de A (ver

²¹ El rendimiento total es 101%, 105% y 108% para cada valor de α .

²² El rendimiento total es 101%, 105% y 108% para cada valor de α .

Figura 23.b), a diferencia del modelo MOAB (Figura 22.b). Además, lo poco que acumula es degradado de forma lenta, lo que conlleva curvas de producción de metano poco diferenciadas para rendimientos mayores al 15% a 30 años.

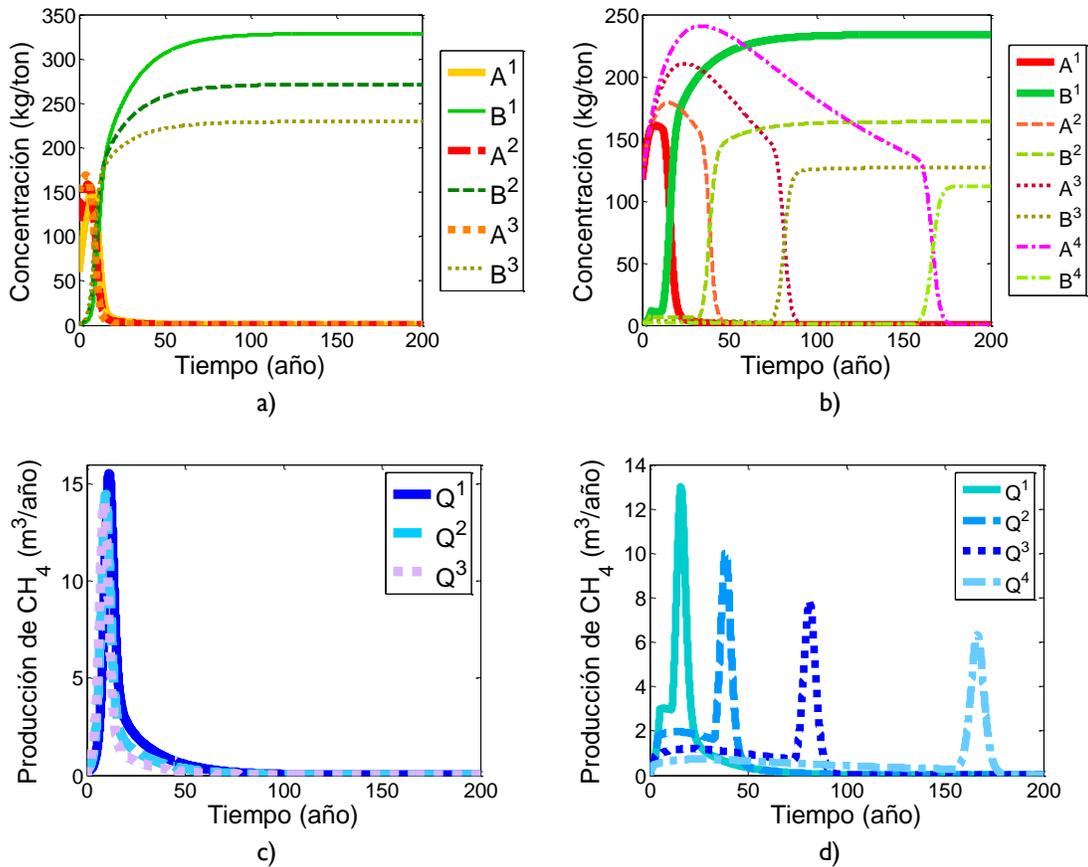


Figura 22. Evolución del ácido acético (A), las bacterias metanógenas (B) y la producción de metano (Q) del modelo MOAB con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (47-52): a), c) sin inhibición, ecs. (57-50, 52), con diferentes valores de $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, respectivamente con superíndices 1, 2 y 3; b), d) bajo inhibición, $\alpha = 0.50$ y $B_0 = 1$ kg/ton para diferentes valores de A_c (1 tienen la menor inhibición y 4 representa la mayor con un 15% de rendimiento a 30 años). Nótese el comportamiento errático de la producción de metano con el sistema bajo inhibición ácida.

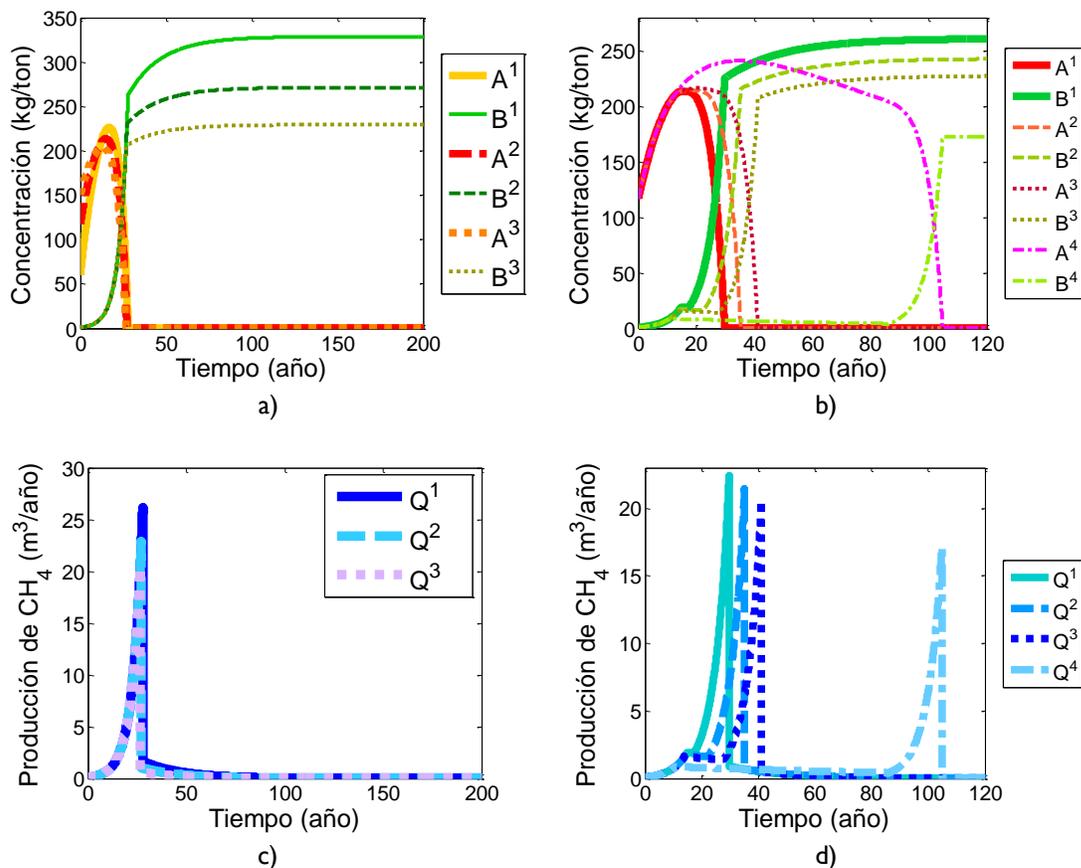


Figura 23. Comportamiento del ácido acético (A), las bacterias metanógenas (B) y la producción de metano (Q) del modelo MOABM con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (53-58): a), c) sin inhibición, ecs. (53-56, 58), con $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, respectivamente con superíndices 1, 2 y 3; b), d) bajo inhibición $\alpha = 0.50$ y $B_0 = 1$ kg/ton para diferentes valores de A_c (1 tienen la menor inhibición y 4 representa la mayor con un 15% de rendimiento). Nótese el comportamiento errático de la producción de metano con el sistema bajo inhibición ácida.

4.2 Inclusión del factor de percolación en el modelo dinámico complejo

La inserción del factor de percolación (β) en los modelos MOA, MOAB y MOABM modifica la concentración inicial de materia orgánica, como en el modelo MO. Este factor debe acompañar a la fractalidad (h) puesto que es otra medida de heterogeneidad, aunque al estar relacionado indirectamente con la inhibición ácida, en el modelo dinámico complejo sólo procede si no se considera la misma en el sistema. De lo cual, al usar $\beta = \{1/4, 2/3\}$ en el modelo, se obtuvo un

intervalo de rendimiento bajo esta inhibición implícita, lo que resultó útil para analizar el modelo y comprender mejor sus resultados al emplear A_C .

En la Tabla 12 se muestran los intervalos de rendimiento a 30 años de iniciada la cinética del modelo dinámico complejo y también del simple, para diferentes valores de α y β , con $t_0 = 1$ día. El modelo MOA muestra que al introducir la especie A en el sistema se reduce el intervalo de conversión respecto al modelo MO. Luego, al comparar los modelos MOA y MOAB, se observaron dos tendencias para este último: la primera es la reducción significativa del rendimiento en el límite inferior (hasta casi ser nula) y, la segunda, el aumento del umbral superior, cuyo valor es incluso un poco mayor que el correspondiente del modelo MO. Así, al añadir B al modelo MOA, se permitió que las bacterias metanógenas quedaran más *protegidas* de la inhibición ácida en los racimos de percolación fuera del racimo infinito. De ahí que, en el modelo MOAB, el racimo de percolación infinito es el lugar en el que menos se genera metano, lo que contradice la primera hipótesis de este trabajo debido a que es una zona propuesta como permeable y metanógena. Por su parte, el modelo MOABM, no mostró intervalos de rendimiento, es decir, este tipo de cinética microbiana no funciona para el modelo dinámico complejo, ya que propicia una mayor acidez y, al mismo tiempo, las bacterias no son capaces de reducir estos niveles de acidez.

En el modelo MOA el racimo de percolación infinito (límite inferior del intervalo de rendimiento) da menos *protección* que en el modelo MO. Sin embargo, el modelo MO es menos protector en el resto de los racimos de percolación (límite superior) que el modelo MOAB. En consecuencia, el modelo MO presenta el carácter *protector* tanto en el racimo de percolación como en los racimos restantes. Por lo anterior, el modelo MOA es un poco más restrictivo que el modelo MO, pues incluye la especie A en el sistema y muestra que la acidez si afecta a los racimos de percolación, aunque no sea significativo su efecto ni contradictorio como en el modelo MOAB.

Tabla 12. Intervalo de rendimiento a 30 años de iniciada la cinética de los modelos MO, ecs. (9-12), MOA, ecs. (42-45), MOAB, ecs. (47-50, 52), y MOABM, ecs. (53-56, 58). Todos sin inhibición y con $h = 1/3$ y $\beta = \{1/4, 2/3\}$, para una tonelada de RSU y $\alpha = \{0.16, 0.5, 1.14\}$.

α	MO	MOA	MOAB	MOABM
0.16	15-40	11-29	3-41	5
0.5	17-46	13-35	4-49	6
1.14	20-52	16-41	4-54	8

4.3 Modelo MOA

Las soluciones numéricas que se presentan a continuación se realizaron con la función *ode45* de Matlab versión 7 con un error relativo de 1×10^{-8} y un error absoluto de 1×10^{-12} . En la Tabla 13, se muestran los valores de A_c con los que se obtuvieron los rendimientos representativos a 30 años para $\alpha = 0.16$ ($R_0/L_0 = 60 \text{ kg} / 385.4 \text{ kg}$). Cuando $A_c > 155.56 \text{ kg/ton}$ no hay inhibición. Luego, si $A_c = 155.56 \text{ kg/ton}$ el rendimiento es del 44% a 30 años; con $150.15 \leq A_c \leq 155.26$, ambos en kg/ton , se encuentran rendimientos entre el 25 y 40%. Luego, para el intervalo determinado con β , 11-29%, se requiere $116.94 \leq A_c \leq 152.19 \text{ kg/ton}$, marcado con un asterisco en la Tabla 13. En la Figura 24 se colocaron los comportamientos para estos rendimientos, asimismo la curva de A (que es la misma para todos los valores de A_c y que exhibe el comportamiento esperado), y el comportamiento sin inhibición en el sistema. Para este valor de α como para los demás, al inicio de la cinética de la producción de metano sin inhibición, se presenta un pico muy alto del que sólo se muestra una parte en las figuras correspondientes, y que es característico de la fractalidad si $t_0 \sim 0$ años. Si el rendimiento a 30 años es del 11% (Q^1 en la figura) se tiene un lapso sin generación de metano entre los años 6 y 50, *i.e.* en 44 años no habrá producción de metano. Por otro lado, si el rendimiento es 29%, el lapso sin generación dura 12 años, entre los años 16 y 28. En estos lapsos sin generación, hay pequeños picos negativos al inicio y al final, que se atribuyen al método numérico. Por ejemplo, para el 11% de rendimiento, al inicio del lapso nulo se observa en $t = 6.46$ años, $Q = -0.1618 \text{ m}^3/\text{año}$; y al final, en $t = 49.71$ años, $Q = -15.54 \text{ m}^3/\text{año}$. Existe un pico en la producción de metano al inicio de la cinética en $t = 1$ día, $Q = 17.47 \text{ m}^3/\text{año}$ para ambos rendimientos que no se muestran en la figura. Así, el modelo MOA muestra que se puede generar metano por un

periodo de una o dos décadas y, después, este proceso se detendrá por una o hasta cuatro décadas cuando $R_0 \ll L_0$.

Tabla 13. Rendimiento del modelo MOA, ecs. (42-46) con $h=1/3$ y $\alpha=0.16$, bajo diferentes valores de A_C . El intervalo dado por β tiene un asterisco.

A_C (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
116.94	11*
150.15	25
152.19	29*
155.26	40
155.56	44
> 155.56	45

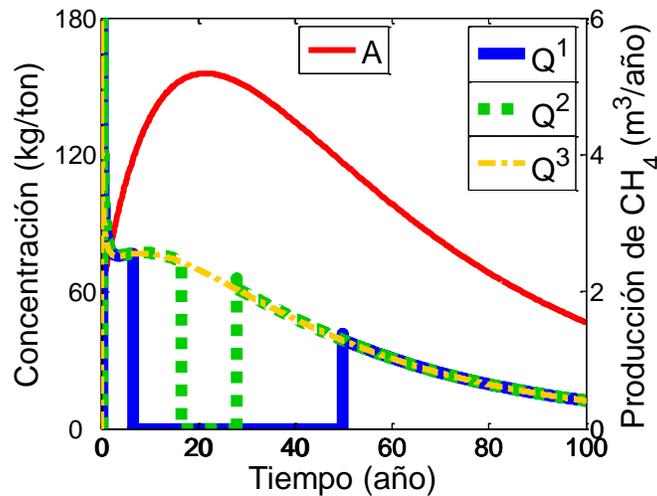


Figura 24. Evolución del ácido acético (A) y la producción de CH_4 (Q) del modelo MOA, ecs. (42-46), con $\alpha = 0.16$, $h = 1/3$ y $A_C = \{116.94, 152.19\}$ en kg/ton. Los rendimientos a 30 años de iniciada la cinética son 1) 11% (línea continua azul) y 2) 29% (línea punteada verde), para cada valor de A_C respectivamente. 3) También se muestra Q sin inhibición del sistema (línea amarilla, -.-). Nótese el comportamiento esperado de A (línea continua roja) y los lapsos sin generación de metano.

En el caso de $\alpha = 0.50$, se requiere $A_C = 127.63$ kg/ton para que la inhibición influya en el sistema; con $120.90 \leq A_C \leq 125.94$, en kg/ton, el rendimiento a 30 años se encuentra entre el 25 y 40%, ver Tabla 14. El intervalo dado por β (13-35%) se encuentra en $115.74 \leq A_C \leq 124.62$ kg/ton. El comportamiento de A es el esperado, véase la Figura 25. En este valor de α ,

el comienzo de la producción de metano siempre está acompañado de un pico angosto y rápido. Para este valor de α también se presenta un periodo sin generación de metano. Así, el lapso sin generación de metano para 13% de rendimiento, inicia a los tres años y termina en el año 28, es decir 25 años sin generación. Luego, para el 35% de rendimiento, principia en $t = 8$ años y finaliza en $t = 20$ años, por lo que el lapso sin generación dura 12 años. También en este valor de α existen valores negativos en la producción de metano mayores a -0.3 $\text{m}^3/\text{año}$, ya sean en el inicio y el final o sólo en el inicio, que se consideran no significativos y debidos al método numérico. Existe un pico al comienzo de la cinética que no se muestra en la figura: en $t = 4.433 \times 10^{-2}$ años, $Q = 14.13$ $\text{m}^3/\text{año}$ para el 11% de rendimiento; $t = 2.74 \times 10^{-3}$ años, $Q = 34.06$ $\text{m}^3/\text{año}$ para 35% de rendimiento. Por lo tanto, para la composición nacional ($1/2 R_0 = L_0$), se tiene menos de una década de generación de metano al inicio de la cinética y luego un periodo nulo que dura de una a tres décadas.

Tabla 14. Rendimiento del modelo MOA, ecs. (42-46) con $h = 1/3$ y $\alpha = 0.50$, bajo diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
115.74	13*
120.90	25
124.62	35*
125.94	40
127.63	53
> 127.63	55

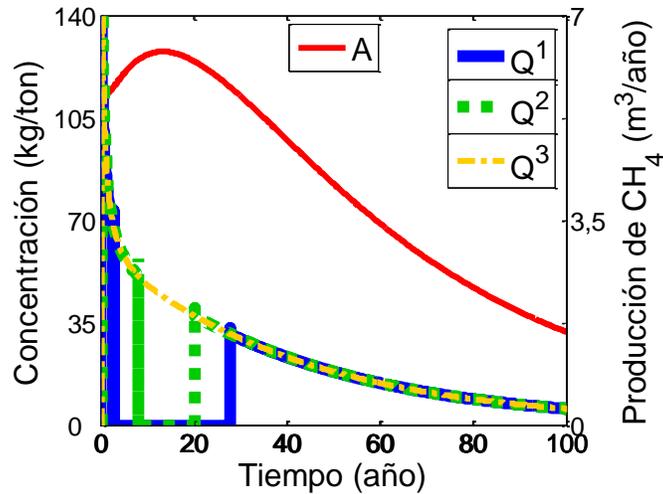


Figura 25. Evolución del ácido acético (A) y la producción de CH_4 (Q) del modelo MOA, ecs. (42-46), para $h = 1/3$, $\alpha = 0.50$ y $A_C = \{115.74, 124.62\}$ en kg/ton. Los rendimientos a 30 años de iniciada la cinética son 1) 13% y 2) 35%, para cada valor de A_C respectivamente. 3) También se muestra Q sin inhibición del sistema.

Por último para $\alpha=1.14$, la producción de metano presenta un pico corto y rápido sólo cuando no existe inhibición en el sistema. Luego, en $A_C = 145.94$ kg/ton el sistema se hace sensible a la inhibición. En los valores $114.71 \leq A_C \leq 124.26$ kg/ton, se pueden obtener rendimientos entre el 25% y 40%, ver Tabla 15. El intervalo de rendimiento determinado mediante β , 16-41% se encuentra en $106.19 \leq A_C \leq 124.80$ kg/ton. En la Figura 26 se observa un lapso sin generación de metano desde el inicio de la cinética que dura 18 años para 16% de rendimiento y, 6 años para 41% de rendimiento a 30 años. La presencia de una mayor cantidad de R en la composición, provoca un decaimiento de A sin el máximo presente para los demás valores de α , esto es, no presenta el comportamiento esperado. En consecuencia, el sistema con $R_0 > L_0$, permite un retraso en la generación de metano al inicio de la cinética, que dura entre una y dos décadas.

Tabla 15. Rendimiento del modelo MOA, ecs. (42-46) con $h = 1/3$ y $\alpha = 1.14$, bajo diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
106.19	16*
114.71	25
124.26	40
124.80	41*
148.59	64
> 148.59	65

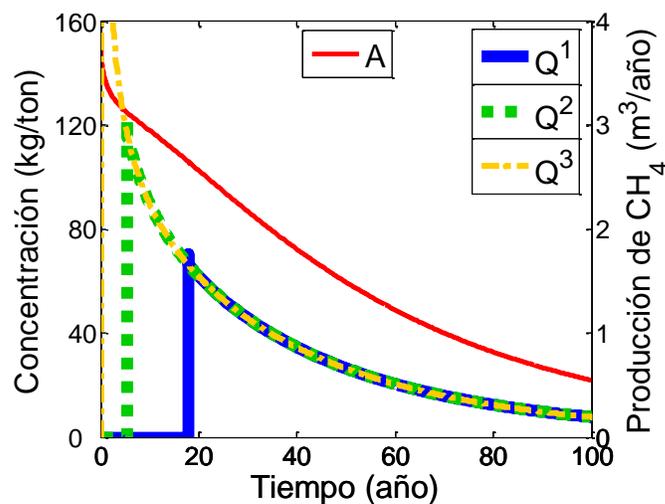


Figura 26. Evolución del ácido acético (A) y la producción de CH_4 (Q) del modelo MOA, ecs. (42-46), para $h = 1/3$, $\alpha = 1.14$ y $A_c = \{106.19, 124.80\}$ en kg/ton. Los rendimientos a 30 años de iniciada la cinética son 1) 16% y 2) 41%, para cada valor de A_c respectivamente. 3) También se muestra Q sin inhibición del sistema.

Al comparar los valores de A_c para el intervalo de rendimiento a 30 años determinado con β para cada valor de α (ver Tabla 16), se observa que $\alpha = 0.16$ ($R_0 \ll L_0$) presenta los mayores niveles de acidez al requerir valores de A_c más grandes que los usados en $\alpha = \{0.50, 1.14\}$. Esto se debe a que con $\alpha = 0.16$, el ácido acético proveniente de L es la única fuente de generación de metano a los 30 años de iniciada la cinética. Conforme aumenta α , los niveles de acidez disminuyen, porque aumenta la cantidad de R_0 y disminuye L_0 , es decir, la cantidad de A proveniente de L es menor. Además, el sistema es más sensible a la acidez si $R_0 < L_0$ ($\alpha = 0.50$) que si $R_0 \ll L_0$ ($\alpha = 0.16$), basándose en los valores de ΔA_c .

Tabla 16. Valores del nivel de acidez crítico (A_c) para el intervalo de rendimiento a 30 años de iniciada la cinética, dado por β (entre paréntesis), para el modelo MOA, ecs. (42-46) con $h = 1/3$ y $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$.

α	A_c^{inf} (kg/ton)	A_c^{sup} (kg/ton)	ΔA_c (kg/ton)
0.16	116.94 (11%)	152.19 (29%)	35.25
0.50	115.74 (13%)	124.62 (35%)	8.88
1.14	106.19 (16%)	124.80 (41%)	18.61

4.4 Modelo MOAB

La solución de este sistema de EDO se realizó con la función *ode15s* de Matlab 7; en este modelo fue posible usar un error relativo de 1×10^{-12} y un error absoluto de 1×10^{-17} . Sólo se muestra el comportamiento de A , B y Q , para $\alpha = 0.50$, ya que cualitativamente el sistema no depende de α . Las curvas de A y B presentan una *competencia* a causa del factor AB , ecs. (49-51), y se distinguen tres etapas cuando no hay inhibición, ver la Figura 27: i) antes del máximo de A , B crece lentamente, ii) cuando A alcanza el máximo y luego decae rápidamente, B crece rápidamente, iii) cuando A decae lentamente, B crece lentamente, hasta agotar ambas especies la cinética. Debido a esto, se conserva el comportamiento sigmoidal de B a pesar de la fractalidad pero sin inhibición (B^3 en la figura). La Figura 27 también muestra que A_c influye en el comportamiento de A , ya que al incrementar la inhibición, A (A^2 en la figura) se acumula debido al factor AB en la ec. (51), que impide el crecimiento de B . Luego, cuando B reduce los niveles de acidez, vuelve a crecer. Este comportamiento de B tiene relación directa con la producción de metano por el factor AB , ec. (52). Por esta razón, la producción de metano (Figura 28) presenta dos fases: una lenta con un pico bajo y, otra rápida con un pico alto, *i.e.* un comportamiento errático sin lapsos nulos de producción, para después decaer. Nótese que al inicio de la cinética se presenta un pico corto y bajo debido a que $t_0 = 1$ día (en todos los valores de α y bajo inhibición o no).

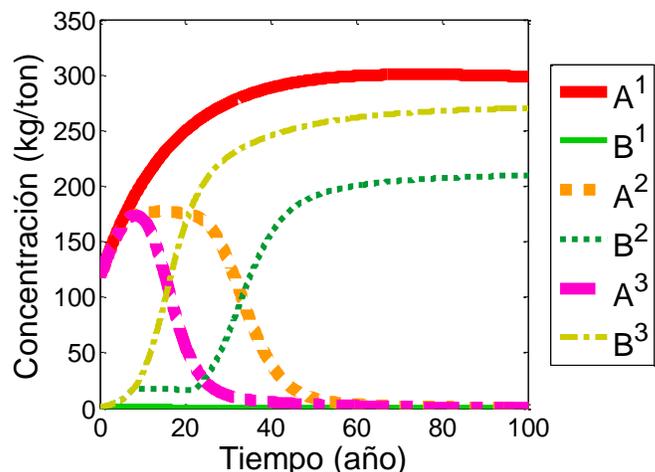


Figura 27. Evolución del ácido acético (A) y las bacterias metanógenas (B) del modelo MOAB, ecs. (47-52), con $h = 1/3$, $\alpha = 0.50$ y $B_0 = 1$ kg/ton para el intervalo de rendimiento dado por β a 30 años de iniciada la cinética: 1) 4% y 2) 49%, con $A = \{118.02, 173.27\}$ respectivamente. 3) Comportamiento de ambas especies sin inhibición en el sistema.

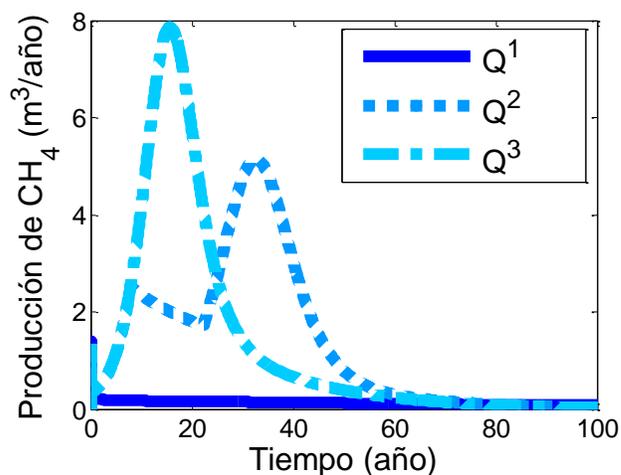


Figura 28. Comportamiento de la producción de CH_4 (Q) del modelo MOAB, ecs. (47-52), con $h = 1/3$, $\alpha = 0.50$ y $B_0 = 1$ kg/ton para el intervalo de rendimiento dado por β a 30 años de iniciada la cinética: 1) 4% y 2) 49%. 3) Comportamiento de ambas especies sin inhibición en el sistema.

En las Tablas 17, 18 y 19 se muestran los valores de A_c para los rendimientos representativos cuando $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$. La confrontación de los valores de A_c para $\alpha = \{0.16, 0.5, 1.14\}$ con los rendimientos determinados por β , revela que a mayor valor de α aumenta la capacidad del sistema para generar metano (Tabla 20), como efecto del incremento de la cantidad de R que son convertidos a metano antes de cumplirse los 30 años de la cinética. Al compara los valores de A_c del límite superior de rendimiento, con los correspondientes del modelo MOA

(Tabla 16) se observa que MOAB permite mayores niveles de acidez por el factor AB presente en la producción de A y B . Además, $\alpha = 1.14$ es más sensible a la acidez. Si los valores determinados por el factor de percolación expresan que el modelo MOAB prefiere para la generación de metano los racimos de percolación fuera del racimo infinito, entonces en esas zonas el tránsito de A es menor y se encuentran más *protegidas*. Luego, el modelo MOAB muestra que existe una gran diferencia entre las zonas generadoras de metano que se encuentran en el racimo de percolación infinito y las que están fuera de éste como se observa en las diferencias de A_c , *i.e.* hay un nivel de acidez muy fuerte y esto contradice la primera hipótesis propuesta en este trabajo sobre la *protección* que brinda a las zonas metanógenas el racimo de percolación infinito. No obstante, el modelo MOAB permite obtener rendimientos más altos que MOA a 30 años de iniciada la cinética ya que no presenta lapsos sin generación de metano en este periodo.

Tabla 17. Sensibilidad del modelo MOAB, ecs. (47-52)
con $h = 1/3$ y $\alpha = 0.16$, a diferentes valores de A_c .
El intervalo dado por β tiene un asterisco.

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
62.46	3*
179.40	25
188.20	40
188.24	41*
188.77	72
> 188.77	79

Tabla 18. Sensibilidad del modelo MOAB, ecs. (47-52)
con $h = 1/3$ y $\alpha = 0.50$, a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
118.02	4*
166.37	25
173.02	40
173.27	49*
173.63	83
> 173.63	87

Tabla 19. Sensibilidad del modelo MOAB, ecs. (47-52) con $h = 1/3$ y $\alpha = 1.14$, a diferentes valores de A_C .

A_C (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
150.03	4*
170.00	25
173.03	40
173.20	54*
173.41	96
> 173.41	96

Tabla 20. Valores del nivel de acidez crítico (A_C) para el intervalo de rendimiento a 30 años de iniciada la cinética, dado por β (entre paréntesis), para el modelo MOAB, ecs. (42-46) con $h = 1/3$ y $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$.

α	A_C^{inf} (kg/ton)	A_C^{sup} (kg/ton)	ΔA_C (kg/ton)
0.16	62.46 (3%)	188.24 (41%)	125.78
0.50	118.02 (4%)	173.27 (49%)	55.25
1.14	150.03 (4%)	173.20 (54%)	23.17

4.5 Modelo MOABM

Primeramente, la solución numérica se realizó con la función *ode15s* de Matlab 7 con un error relativo de 1×10^{-12} y un error absoluto de 1×10^{-17} . Los rendimientos son muy bajos ($< 10\%$) para todos los valores de α por lo que sólo se buscó el valor de A_C donde se presenta la mínima inhibición en el sistema, ver Tabla 21. En las Figuras 29 y 30 se aprecia que el sistema no depende del valor de α al mostrar comportamientos similares para cada uno de estos valores. En la Figura 30 se observa que la mayor producción de metano se alcanza hasta ~ 85 años para cualquier valor de α . Nótese nuevamente la presencia de un corto y rápido pico al inicio de la cinética. Luego, el modelo MOABM puede alcanzar rendimientos a 30 años menores al 5%, 7% y 8% para $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, respectivamente. Por lo tanto, la aplicación de la cinética de Monod al modelo MOAB, produce un efecto altamente inhibitorio, con lo que se confirma lo encontrado al incluir el factor de percolación en el modelo (sección 4.2), y lo encontrado en su comportamiento en medio homogéneo (sección 4.1). En esta última situación, la incapacidad

del sistema de reducir rápidamente los niveles de acidez vuelve al sistema incompetente para generar metano ante el aletargamiento de la cinética impuesto por la fractalidad.

Tabla 21. Sensibilidad del modelo MOABM, ecs. (53-58) con $h = 1/3$ para $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$, a diferentes valores de A_c .

α	A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
0.16	318.26	5
0.50	268.23	7
1.14	234.11	8

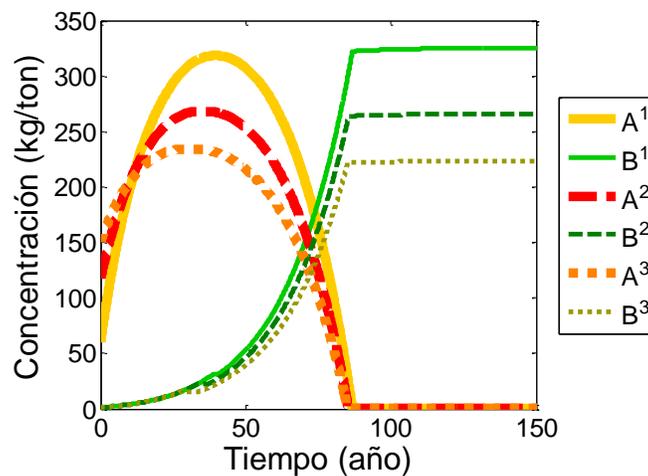


Figura 29. Evolución del ácido acético (A) y las bacterias metanógenas (B) del modelo MOABM, ecs. (53-58), con $h = 1/3$, $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$ y $B_0 = 1$ kg/ton bajo diferentes valores de A_c , cuyos rendimientos a 30 años son 5%, 7% y 8%, respectivamente para cada valor de α .

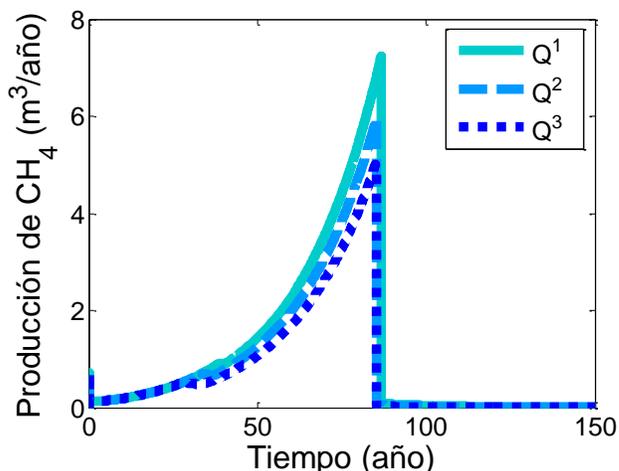


Figura 30. Evolución de la producción de CH_4 (Q) del modelo MOABM, ecs. (52-57), con $h = 1/3$, $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$ y $B_0 = 1$ kg/ton bajo diferentes valores de A_c , cuyos rendimientos a 30 años son 5%, 7% y 8%, respectivamente. Nótese un pequeño pico un poco antes de los 50 años debido a la inhibición.

4.6 Conclusiones

El modelo dinámico complejo está concebido para estimar la producción de metano en medio heterogéneo bajo inhibición ácida e incluye tanto un intermediario (A) como un catalizador (B) en la cinética química, de una forma sencilla y con un reducido número de variables. Al emplear el factor de percolación en el modelo sin inhibición ácida, ya que este factor contiene esta característica de manera implícita, se estableció un intervalo de referencia para cada una de sus versiones. El modelo MOA cae en el intervalo de Bogner y Spokas (1993): 25-40% o menos a 30 años de iniciada la cinética, con 13-35% de rendimiento para la composición nacional de RSU. Luego, el modelo MOA expone que sí existe una influencia de la acidez, aunque minúscula, en las zonas permeables y reactivas, al comparar sus intervalos de rendimiento con los propios de MO. Por su parte, MOAB presenta un intervalo de 4-49%, para las mismas condiciones, lo que contradice la suposición de que en el racimo de percolación infinito ($\beta=1/4$) se favorece la metanogénesis, al encontrarse un límite inferior de rendimiento casi nulo. El modelo MOAB incluye de manera explícita a las bacterias metanógenas, y por ende, se relaciona estrechamente con la distribución espacial de las bacterias metanógenas, por lo que la incongruencia hallada puede atribuirse a una falta de entendimiento de la relación del factor de percolación con este modelo y habrá que profundizar en su estudio. Además, el modelo MOABM se inhibe fuertemente y es incapaz de presentar un intervalo de rendimiento a 30 años.

Asimismo, el modelo dinámico complejo demuestra que la producción errática de metano se debe al efecto directo de la inhibición ácida. En los modelos MOA y MOAB se observa que en una composición de RSU con $R_0 \ll L_0$ habrá niveles de acidez mayores que con $R_0 < L_0$, lo que reduce el rendimiento a 30 años de iniciada la cinética para $R_0 \ll L_0$. En estos dos casos en el modelo MOA, se tiene el comportamiento esperado de A , *i.e.* el descrito por Tchobanoglous *et al.* (1993), para el RS. Luego, para la composición nacional de RSU, la variación del nivel de acidez crítico (A_c) permite encontrar con el modelo MOA, un lapso sin producción de metano de 10 o 30 años, precedido por una producción de ~ 10 años, para luego seguir decayendo. Esto último confirma el comportamiento errático de la producción de metano en el RS.

En el siguiente capítulo, se lleva a cabo la aplicación de los modelos MOA y MOAB ante datos experimentales obtenidos de reactores.

CAPÍTULO 5

Aplicación del modelo dinámico complejo a datos de reactores

Martín et al. (1997) realizaron una serie de experimentos en reactores anaerobios con bajo contenido de humedad, que unos años más tarde (2001), Martín nombraría batch solid-state digestion. El objetivo de este estudio fue simular la carga de los residuos sólidos urbanos al usar una mezcla de papel y comida. Los autores no reportaron los rendimientos obtenidos, aunque después Martín (2000) habla de un rendimiento hasta del 94% refiriéndose a estos experimentos. Debido a que estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la ineficiencia del transporte de los reactivos en un medio heterogéneo, en este capítulo se muestra la aplicación del modelo dinámico complejo a la generación de metano allí publicada. El modelo MOA simuló con mayor precisión los datos experimentales, al considerar la correlación espacial de los residuos y utilizar $h = 1/5$. Además, el factor de percolación mostró que hubo diferencias espaciales en la carga de los reactores, que produjeron tanto un rendimiento total máximo (65%) como uno casi nulo (7%).

5.1 Detalles de la experimentación

Martin *et al.* (1997) realizaron experimentos en reactores anaerobios con un bajo contenido de humedad, que después Martin (2001) llamaría digestión en estado sólido por lote. El objetivo de este estudio fue simular la carga de fracción orgánica de los RSU, al usar una mezcla de papel y comida. Además, adicionaron un inóculo, un amortiguador de ácido y fosfatos. También montaron reactores con la misma carga de materia orgánica pero sin ninguno de estos aditivos. Así, cuatro reactores (A, B, C y D) fueron montados en botellas plásticas de 10 L y sellados con tapones de hule adaptados a salidas de gas. Los reactores no contaron con un sistema de extracción de lixiviados. La carga de cada reactor fue montada con los alimentos picados (~1 cm) y el papel triturado en tiras de un ancho de 4 mm, con lo que se colocaron 4.50 kg en total de materia orgánica con 3 L de agua para los reactores A y B, y 5 L para el C y el D, y sólo en dos de los reactores (A y B) se distribuyeron bien los aditivos: lodo de un digestor de aguas negras para colocar el inóculo (2 L); carbonato de calcio, el amortiguador de pH (0.5 kg); e hidrogenofosfato de amonio que se agregó como nutriente (0.04 kg). La humedad de la carga para todos los reactores fue del 64 a 67%. La incubación fue a temperatura ambiente hasta la semana 6, después se realizó a 36°C. No hubo un control de pH. La Tabla 22 muestra un resumen de la composición de los reactores así como el volumen estimado de metano bajo las condiciones de la ecuación (2) de la sección 1.1.1. Bajo dicha ecuación, el volumen total de metano es 1 021 L. La carga orgánica de la composición de los reactores incluyó alimentos cocidos (pasta y arroz), con una masa seca de 0.062 kg, por lo que el resto, 0.535 kg, fue de materia no hidrolizada. La cantidad de papel es 2.36 kg, también en materia seca. En las Figuras 31 y 32 se muestran los resultados gráficos obtenidos por Martin *et al.* (1997) en términos del volumen de biogás y composición (%v/v) de metano. Obsérvese que los reactores sin aditivos no produjeron metano (C y D), al contrario de los reactores A y B. Se extrajeron por inspección visual los datos de estas gráficas para estos últimos reactores. Los autores no reportaron los rendimientos obtenidos, aunque unos años después, Martin (2000) habla de un rendimiento hasta del 94% refiriéndose a estos experimentos, por lo que se verificó este dato con base en dichas figuras y el volumen total calculado. Sin embargo, se obtuvo un rendimiento para el reactor A de 64.7% y para el reactor B, 7.3%. A continuación se muestran los resultados obtenidos por la implementación de los modelos MOA, ecs. (42-46), y MOAB, ecs. (47-52), a estos datos experimentales.

Tabla 22. Composición de la carga de los reactores montados por Martin *et al.* (1997). También se muestra el volumen de metano que se pudo obtener de acuerdo a la ec. (2) de la sección 1.1.1.

RESIDUOS	%m/m	%HUMEDAD	MATERIA SECA (kg)	VOLUMEN DE CH ₄ (L)
Alimentos	44.2	70	0.60	206.00
Papel	55.8	6	2.36	814.86

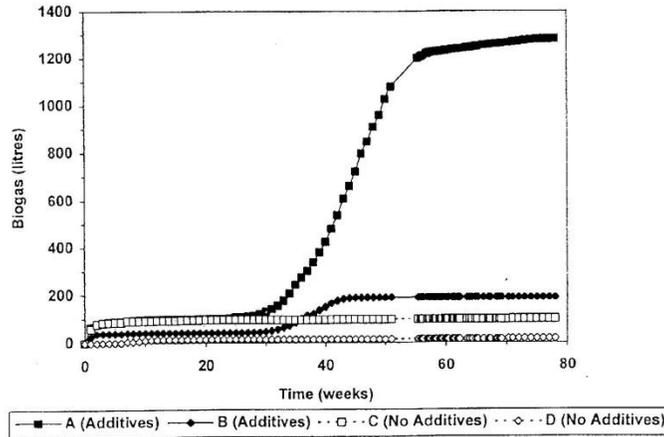


Figure 1 Cumulative biogas production.

Figura 31. Comportamiento de la generación de biogás obtenido por Martin *et al.* (1997) para cuatro reactores bajo digestión en estado sólido por lote.

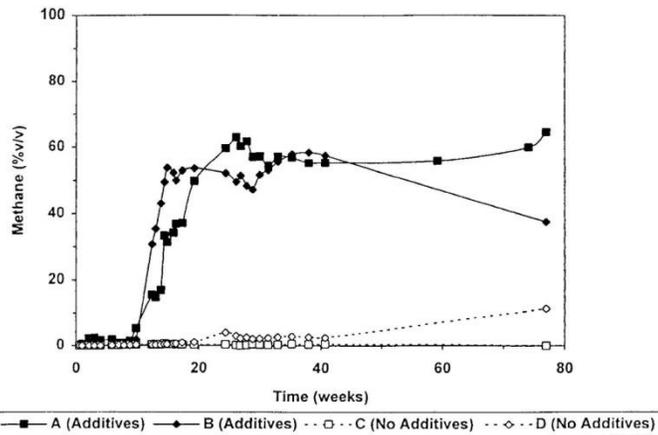


Figure 2 Methane concentration in biogas.

Figura 32. Evolución de la composición de metano contenido en el biogás para cuatro reactores bajo digestión en estado sólido por lote montados por Martin *et al.* (1997).

5.2 Consideraciones preliminares

Debido al tipo de materia orgánica empleada en la composición de los reactores, pues presenta materia orgánica no hidrolizada (pasta y arroz, $MONH = 0.535$ kg) y materia orgánica hidrolizada ($MOH = 0.062$ kg), además de que no se colocó materia inerte, se optó por realizar algunas modificaciones a los modelos respecto a las especies participantes para observar si existían diferencias significativas entre cada una de las respuestas, por lo cual se propusieron ciertas condiciones iniciales bajo los siguientes tres casos:

- i) $A_0 = R_0$, donde $R_0 = MONH + MOH$, esto es, sin los residuos rápidamente biodegradables en las reacciones globales, *i.e.* como se presentaron los modelos en el Capítulo 3;
- ii) $R_0 = MONH$ y $A_0 = MOH$;
- iii) $R_0 = MONH + MOH$ y $A_0 = 0$,

por lo que para estos dos últimos casos se debe de tomar en cuenta la cinética de R .

Nótese que en la composición de los reactores no existe la fracción de M , por lo que se excluyen de la cinética. De esta forma, los modelos a considerar son el MOA, ecs. (41-45), y el MOAB, ecs. (46-51), pues incluyen A en sus reacciones globales. En la sección siguiente se muestran las correcciones hechas a dichos modelos, que se mencionaran como MOAe y MOABe, para poder aplicarlos a los datos experimentales de Martin *et al.*

5.3 Reacciones globales de los modelos

5.3.1 Modelo MOAe. Para este modelo se partió del modelo MOA, ec. (42-46), y se incluyó en las reacciones globales la degradación de R , ec. (59):



Si $A < A_c$, entonces



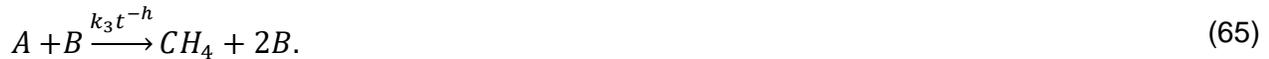
En caso contrario,



5.3.2 Modelo MOABe. Como base de este modelo se uso el modelo MOAB, ec. (47-52), y también se consideró la degradación de R en las reacciones globales, ec. (63):



Si $A < A_c$, entonces



En caso contrario,



5.4 Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de los modelos

5.4.1 Modelo MOAe. El sistema de EDO para el modelo MOAe es:

$$\frac{dR}{dt} = -k_1 R, \quad (67)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2 L, \quad (68)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1R + 2.5k_2L - k_3t^{-h}A. \quad (69)$$

Si $A < A_c$, entonces

$$\frac{dCH_4}{dt} = k_3t^{-h}A. \quad (70)$$

En caso contrario,

$$\frac{dCH_4}{dt} = 0. \quad (71)$$

5.4.2 Modelo MOABe. Luego, el sistema de EDO para el modelo MOABe es:

$$\frac{dR}{dt} = -k_1R, \quad (72)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2L, \quad (73)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2.5k_1R + 2.5k_2L - k_3t^{-h}AB, \quad (74)$$

Si $A < A_c$, entonces

$$\frac{dB}{dt} = 2k_3t^{-h}AB. \quad (75)$$

En caso contrario,

$$\frac{dB}{dt} = -k_4AB. \quad (76)$$

En ambos casos,

$$\frac{dCH_4}{dt} = k_3t^{-h}AB. \quad (77)$$

En la Tabla 23 se muestra un resumen sobre la conformación de los modelos MOAe y MOABe y se incluyen los sistemas de EDO para los tres casos mencionados en la sección 4.2. En ambos modelos β afecta la concentración inicial de R y L .

Tabla 23. Reacciones globales de los modelos MOAe y MOABe, ecs. (67-71) y ecs. (72-77), respectivamente, y los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias asociados, para la simulación de los datos experimentales reportados por Martin *et al.* (1997).

MODELO	REACCIONES GLOBALES	SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS	
		CASO 1 (SIN LA CINÉTICA DE R)	CASOS 2 Y 3 (CON LA CINÉTICA DE R)
MOAe	$R \xrightarrow{k_1} 2.5A$ $L \xrightarrow{k_2} 2.5A$ Si $A < A_C$, entonces: $A \xrightarrow{k_3 t^{-h}} CH_4$ En caso contrario $A \xrightarrow{k_3 t^{-h}} 0$	$\frac{dL}{dt} = -k_2 L$ $\frac{dA}{dt} = 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} A$ Si $A < A_C$, entonces: $\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} A$ En caso contrario $\frac{dCH_4}{dt} = 0$	$\frac{dR}{dt} = -k_1 R$ $\frac{dL}{dt} = -k_2 L$ $\frac{dA}{dt} = 2.5k_1 R + 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} A$ Si $A < A_C$, entonces $\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} A$ En caso contrario $\frac{dCH_4}{dt} = 0$
	$R \xrightarrow{k_1} 2.5A$ $L \xrightarrow{k_2} 2.5A$ Si $A < A_C$, entonces: $A + B \xrightarrow{k_3 t^{-h}} CH_4 + 2B$ En caso contrario $B \xrightarrow{k_4} \text{desaparición}$	$\frac{dL}{dt} = -k_2 L$ $\frac{dA}{dt} = 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} AB$ Si $A < A_C$, entonces $\frac{dB}{dt} = 2k_3 t^{-h} AB$ En caso contrario $\frac{dB}{dt} = -k_4 AB$ En ambos casos $\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} AB$	$\frac{dR}{dt} = -k_1 R$ $\frac{dL}{dt} = -k_2 L$ $\frac{dA}{dt} = 2.5k_1 R + 2.5k_2 L - k_3 t^{-h} AB$ Si $A < A_C$, entonces $\frac{dB}{dt} = 2k_3 t^{-h} AB$ En caso contrario $\frac{dB}{dt} = -k_4 AB$ En ambos casos $\frac{dCH_4}{dt} = k_3 t^{-h} AB$

5.5 Valores de constantes cinéticas y concentraciones iniciales

En primer lugar, se convirtieron las unidades de las constantes cinéticas usadas en los modelos MOA y MOAB de año⁻¹ a día⁻¹, con lo que el valor de las constantes cinéticas de Hoeks, *i.e.* $k_1 = 1.14 \text{ año}^{-1} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ día}^{-1}$ y $k_2 = 0.05 \text{ año}^{-1} = 1.37 \times 10^{-4} \text{ día}^{-1}$ para R y L , respectivamente. Luego, para la constante cinética de la metanogénesis se obtuvo a partir del modelo MOA, *ec.* (42-46), $k_3 = 0.1 \text{ año}^{-1} = 2.7397 \times 10^{-4} \text{ día}^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ día}^{-1}$ y, por otro lado, del modelo MOAB, *ec.* (47-52), $k_3 = 1 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1+h} = 2.7397 \times 10^{-7} \text{ día}^{-1+h} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ día}^{-1+h}$. Además, para este último modelo también se convirtió la constante de inhibición, $k_4 = 1 \times 10^{-6} \text{ año}^{-1} = 2.7397 \times 10^{-9} \text{ día}^{-1} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ día}^{-1}$. Se utilizaron los mismos valores para los errores relativo y absoluto de los modelos MOA y MOAB. Sin embargo, bajo estos valores el modelo MOA, aún sin inhibición, alcanza una conversión del 0.3% y para el modelo MOAB es casi 0%, ambos con $A_0 = R_0$. De esta forma, ambos modelos no son estables ante el cambio de los valores de las constantes cinéticas, por lo que se realizó una exploración del sistema bajo el mismo orden de magnitud de los valores antes de su conversión pero en términos de la unidad día⁻¹. Luego, para R y L se usó $k_1 = 1 \text{ día}^{-1}$ y $k_2 = 0.01 \text{ día}^{-1}$, respectivamente. El modelo MOAe implicó para la constante cinética de la metanogénesis, $k_3 = 0.1 \text{ día}^{-1+h}$, por otro lado, para el modelo MOABe se usaron $k_3 = 0.01 \text{ día}^{-1+h}$ y $k_4 = 1 \times 10^{-4} \text{ día}^{-1}$, siendo esta última la constante de inhibición de las bacterias metanógenas. Además, se utilizó $B_0 = 0.01 \text{ kg}$.

Por otro lado, se emplearon $h = 1/3$ y $h = 1/5$, *i.e.* $d_s = 1.3$ y $d_s = 1.6$, respectivamente (véase la sección 2.4). El valor $h = 1/5$ fue seleccionado debido a la baja tortuosidad que un material lentamente biodegradable como el papel debe otorgar al medio de reacción, es decir, la conectividad del medio es mayor al no haber un material inerte y, en consecuencia, el medio está más correlacionado por sólo contar con papel y alimentos. Luego, $h = 1/5$ representa un medio más conexo que $h = 1/3$. Recuérdese que $h = 0$ representa una cinética clásica donde $d_s = 2$.

5.6 Resultados y su análisis

5.6.1 Inclusión del factor de percolación en MOAe y MOABe. En la Tabla 24 se muestra el intervalo de rendimiento total determinado con $h = \{1/5, 1/3\}$ y $\beta = \{1/4, 2/3\}$ para los modelos mencionados. En los casos experimentales aquí tratados, este es el rendimiento que reportaron Martin *et al.* (1997). Debido a esto, los rendimientos son altos en comparación a lo visto en los capítulos precedentes. En general, los rendimientos de ambos modelos con fractalidad y el factor de percolación son ~25-68%, y en consecuencia ambos son capaces de reproducir el rendimiento del reactor A (64.7%) pero no el de B (7.3%). Al emplear el factor de percolación en este sistema, donde no existe una fracción inerte, y comparar sus resultado con los obtenidos en los experimentos, se encuentra que en el reactor A se formaron los racimos de percolación, incluido el infinito, que *protegeron* a las zonas metanógenas de la inhibición ácida, a diferencia del reactor B, en donde no se lograron consolidar estas zonas y, por lo cual, hubo un bajo rendimiento total. Nótese que MOABe bajo $\beta = 1/4$ no inhibe la capacidad del sistema de generar metano, en contraste con el resultado para el modelo MOAB, ecs. (47-50, 52), como se expuso en la sección 4.2, lo que se atribuye a la dependencia del modelo dinámico complejo de las condiciones iniciales.

Tabla 24. Intervalo de rendimiento total de los modelos MOAe, ecs. (67-71) y MOABe, ecs. (72-77), con $h = \{0, 1/5, 1/3\}$ y $\beta = \{1/4, 2/3, 1\}$.

h	β	MOAe			MOABe		
		CASO 1	CASO 2	CASO 3	CASO 1	CASO 2	CASO 3
0	1	102.5	98.9	98.5	102.1	98.5	98.1
1/5	2/3	68.2	65.9	65.6	68.1	65.7	65.4
	1/4	25.6	24.7	24.6	25.5	24.6	24.5
1/3	2/3	68.0	65.6	65.3	68.0	65.7	65.4
	1/4	25.5	24.6	24.5	25.5	24.6	24.5

5.6.2 Modelo MOAe en el caso 1, $A_0 = R_0$. Para el caso 1 se tiene que $\alpha = R_0/L_0 = 0.597 \text{ kg} / 2.36 \text{ kg} = 0.253$. La Tabla 25 muestra los rendimientos totales obtenidos, así como

los valores empleados para h y A_c , tanto para el reactor A como para el B. Para ambos, los rendimientos fueron alcanzados bajo $h = 1/3$ y $h = 1/5$ (64.7% para el reactor A y 7.3% para el B). No obstante, el comportamiento entre las curvas de la simulación y los datos experimentales coinciden muy poco para el reactor A, pues esta característica únicamente sucede en los primeros 40 días y en el último tercio de la experimentación, ver Figura 33. Lo contrario es para el reactor B, para el cual se obtuvo una gran coincidencia con los datos, en especial con $h = 1/5$, véase la Figura 34. También obsérvese que, en ambos reactores, $h = 1/3$ permite que la evolución de A alcance un máximo y, al contrario con $h = 1/5$, que exhibe sólo decaimiento.

Tabla 25. Rendimientos obtenidos con el modelo MOAe, ecs. (67-71), en el caso 1 para la generación de metano de los reactores montados por Martin *et al.* (1997).

REACTOR	α	h	A_c (kg)	%R
A	0.253	1/5	0.3096	64.6990
		1/3	0.4347	64.6912
B	0.253	1/5	0.0560	7.2996
		1/3	0.1136	7.2995

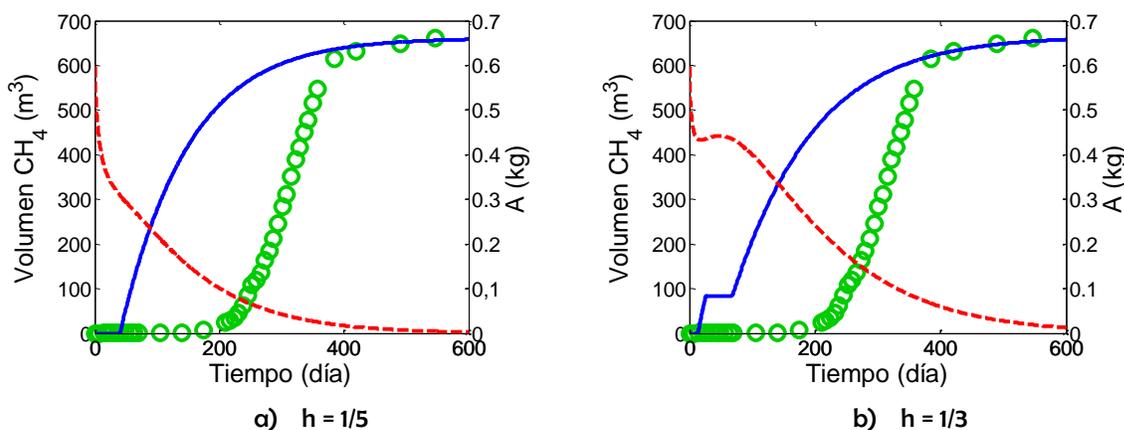


Figura 33. Comparación de la evolución de la generación de metano (CH₄, línea continua azul) del modelo MOAe, ecs. (67-71), para el caso 1 y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997) para el reactor A (círculos verdes), con $h = \{1/5, 1/3\}$. Sólo en la etapa del último tercio coinciden para ambos valores de h . También se muestra el comportamiento de la especie A (línea discontinua roja).

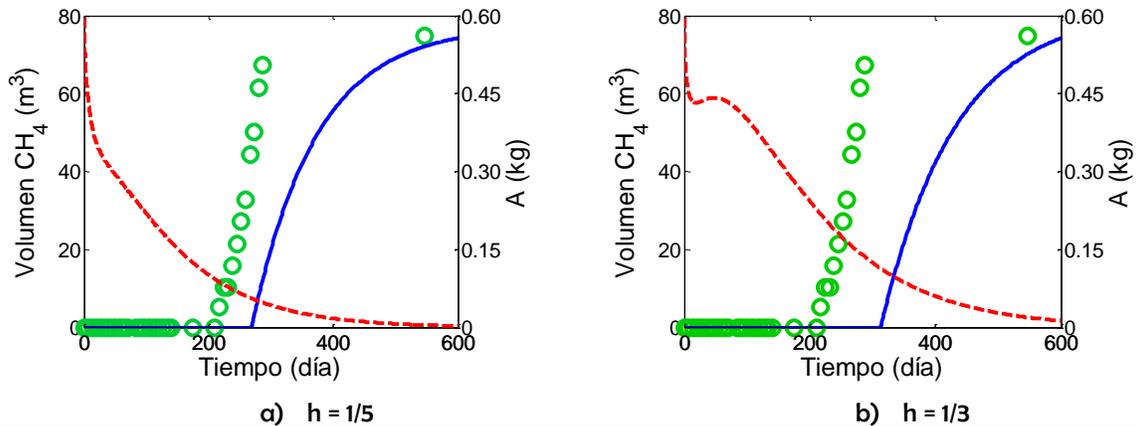


Figura 34. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOAe, ecs. (67-71), para el caso 1 y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997) para el reactor B. Se observa una gran coincidencia entre estos, sobre todo con $h = 1/5$.

5.6.3 Modelo MOABe en el caso 1, $A_0 = R_0$. Con el modelo MOABe, ecs. (72-77), se alcanzó un rendimiento semejante al obtenido para el reactor A (64.7%), ver Tabla 26. No se logró lo mismo para el reactor B (7.3%), ya que el sistema no permitió rendimientos por debajo del 16%. Nótese que $h = 1/3$ permite un mayor nivel de acidez para generar un rendimiento semejante que $h = 1/5$ (véanse la Tabla 26 y la Figura 35). El comportamiento de la curva de CH_4 no coincidió con los datos experimentales excepto hacia el último tercio de tiempo que abarco el experimento. Hay que resaltar la diferencia cualitativa entre las curvas de la especie A descrita por este modelo y el MOAe, ver Figura 34.

Tabla 26. Rendimientos obtenidos con el modelo MOABe, ecs. (72-77), en el caso 1 para la generación de metano de los reactores montados por Martin *et al.* (1997). El sistema no logra alcanzar el rendimiento del reactor B.

REACTOR	B_0	α	h	A_c (kg)	%R
A	0.01	0.253	1/5	0.6790	64.5587
			1/3	0.7539	63.0342

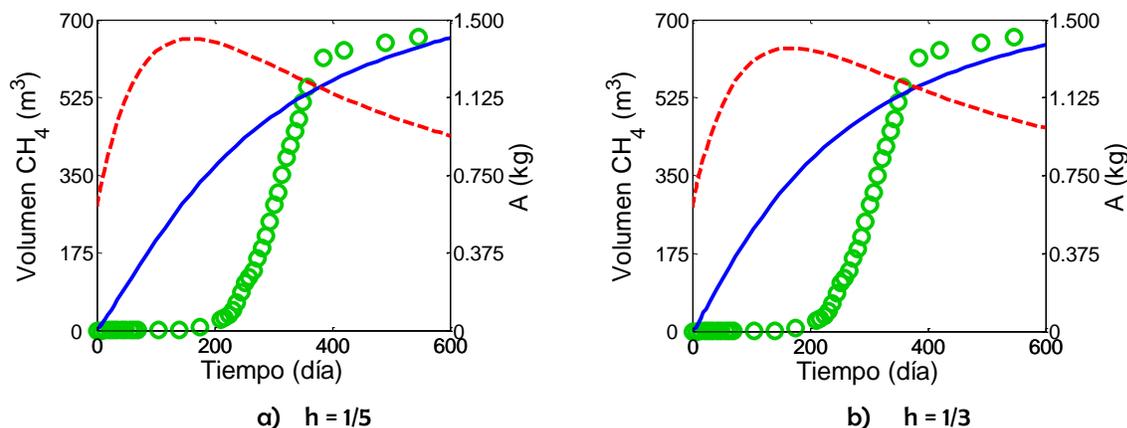


Figura 35. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOABe, ecs. (72-77), para el caso 1 y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997), para el reactor A con $h = \{1/5, 1/3\}$. Se observa una coincidencia en el último tercio de la experimentación.

5.6.4 Modelo MOAe en el caso 2, $R_0 = ANH$ y $A_0 = AH$. En este caso, $\alpha = R_0/L_0 = 0.535 \text{ kg} / 2.36 \text{ kg} = 0.2267$. La Tabla 27 muestra los rendimientos obtenidos con la simulación, muy cercanos a los experimentales, 64.7% para el reactor A y 7.3% para el B. Respecto a la evolución del reactor A, sólo se aprecia en la Figura 36 una coincidencia significativa hacia el último tercio de la experimentación como en el caso 1; esto no sucede con el reactor B, para el cual se observa una gran similitud con $h = 1/5$ durante toda la experiencia, ver Figura 37. El comportamiento de A es semejante al visto en el caso 1: con $h = 1/3$ se alcanza un máximo y con $h = 1/5$ hay sólo decaimiento.

Tabla 27. Rendimientos obtenidos con el modelo MOAe, ecs. (67-71), en el caso 2 para la generación de metano de los reactores montados por Martin *et al.* (1997).

REACTOR	α	h	A_c (kg)	%R
A	0.2267	1/5	0.3050	64.6987
		1/3	0.4275	64.6965
B		1/5	0.0560	7.2997
		1/3	0.1121	7.2991

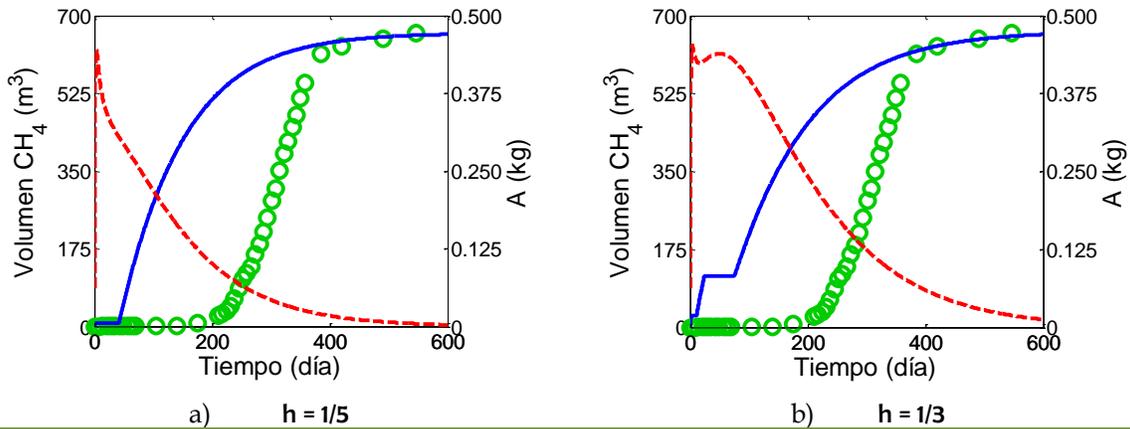


Figura 36. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOAe, ecs. (67-71), para el caso 2 con $h = \{1/3, 1/5\}$ y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997), para el reactor A. Se observa una coincidencia en el último tercio del experimento.

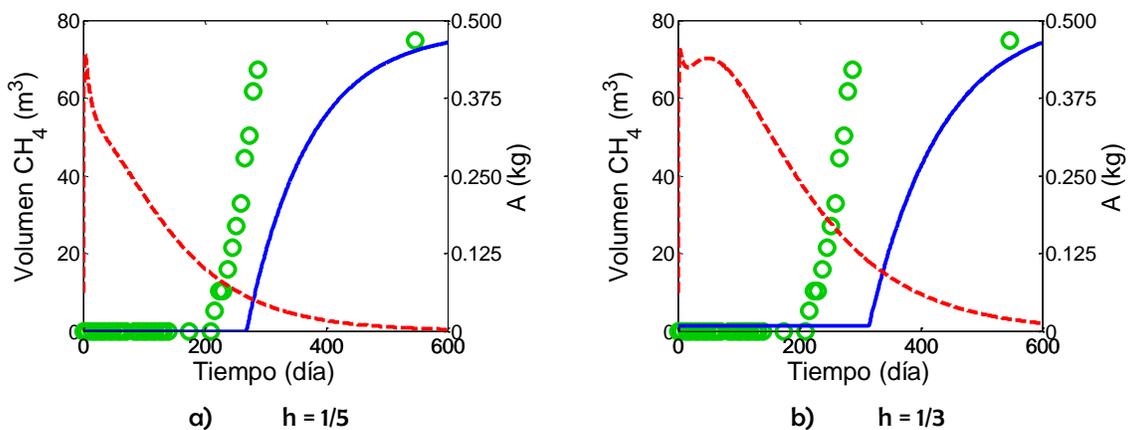


Figura 37. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOAe, ecs. (67-71), caso 2 y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997) para el reactor B. Existe una gran coincidencia, sobre todo con $h = 1/5$.

5.6.5 Modelo MOABe en el caso 2, $R_0 = ANH$ y $A_0 = AH$. De nueva cuenta el modelo MOABe, ecs. (72-77), sólo permitió obtener el rendimiento para el reactor A (64.7% de rendimiento experimental), ver Tabla 28. Este modelo no admitió obtener rendimientos menores al 28%, por lo que el reactor B (7.3%) no se incluye. Respecto a la evolución de la generación de metano, el reactor A coincidió sólo en el último tercio de la experimentación (Figura 38) para $h = \{1/5, 1/3\}$. Como en el caso 1, se observa una curva de A muy amplia.

Tabla 28. Rendimientos obtenidos con el modelo MOABe, ecs. (72-77), en el caso 2 para la generación de metano de los reactores montados por Martin *et al.* (1997)

REACTOR	B_0	α	h	A_c (kg)	%R
A	0.01	0.2267	1/5	0.6293	64.0054
			1/3	0.7389	63.4214

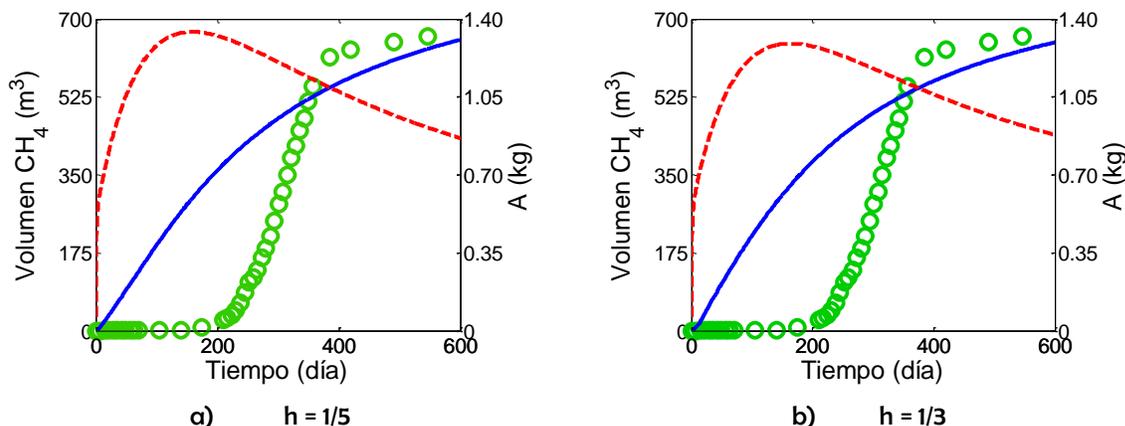


Figura 38. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOABe, ecs (72-77), para el caso 2 y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997), para el reactor A con $h = \{ 1/3, 1/5 \}$. Se observa una coincidencia en el último tercio del experimento.

5.6.6 Modelo MOAe en el caso 3, $R_0 = ANH + AH$ y $A_0 = 0$. Para el caso 3, $\alpha = R_0/L_0 = 0.597 \text{ kg} / 2.36 \text{ kg} = 0.253$. Con la simulación de la generación de metano es posible obtener los rendimientos de la experimentación, *i.e.* para el reactor A de 64.7% y para el B de 7.3% bajo $h = \{1/3, 1/5\}$, ver la Tabla 29. El comportamiento de las curvas se presenta como ya se ha visto en el modelo MOAe: la curva del reactor A sólo coincide en el último tercio (Figura 39) y la del reactor B muestra una mayor semejanza sobre todo con $h = 1/5$ (Figura 40). De la misma forma, las curvas de la especie A también toman el comportamiento antes observado: si $h = 1/3$, se observa un máximo, pero cuando $h = 1/5$ hay un decaimiento.

Tabla 29. Rendimientos obtenidos con el modelo MOAe, ecs. (67-71), en el caso 3 para la generación de metano de los reactores montados por Martin *et al.* (1997).

REACTOR	α	h	A_c (kg)	%R
A	0.253	1/5	0.3048	64.6991
		1/3	0.4268	64.6942
B		1/5	0.0559	7.2999
		1/3	0.1122	7.2999

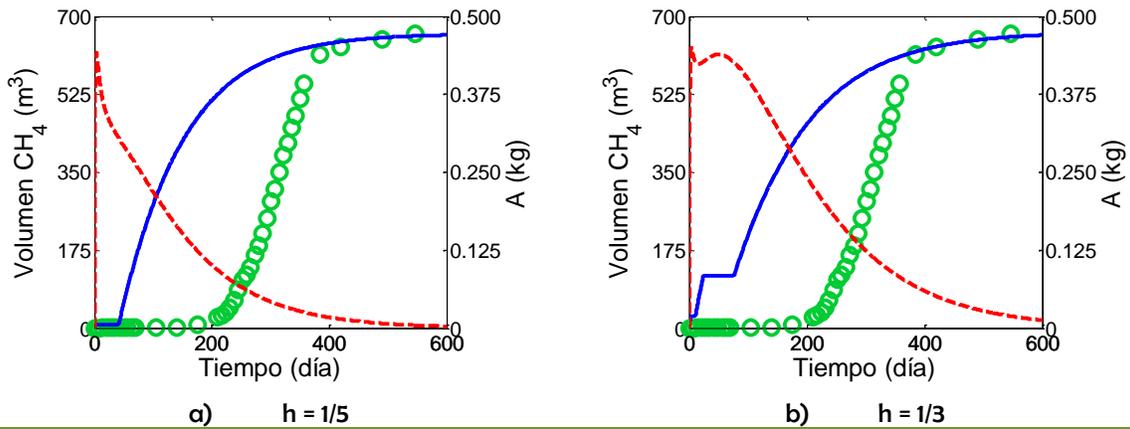


Figura 39. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOAe, ecs. (67-71), para el caso 3 con $h = \{1/5, 1/3\}$ y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997) para el reactor A. Sólo en la etapa del último tercio coinciden.

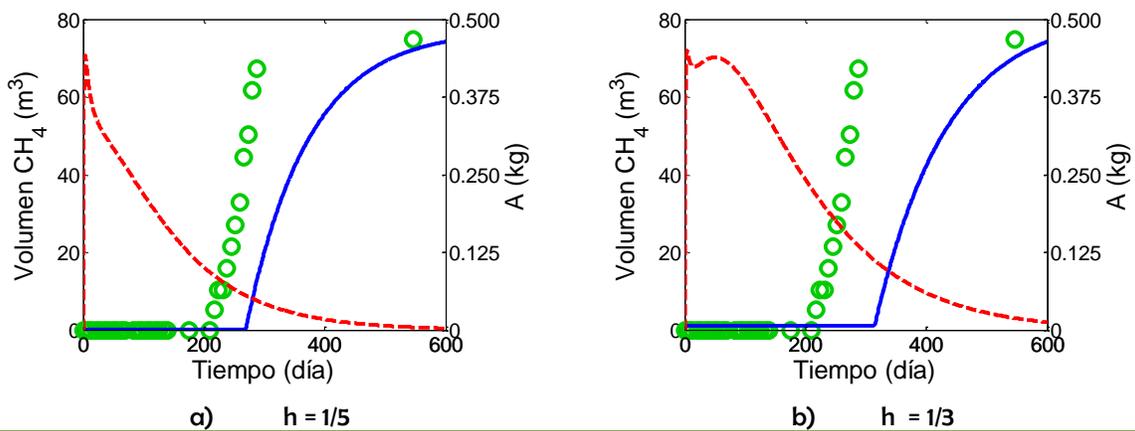


Figura 40. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOAe, ecs. (67-71), para el caso 3 con $h = \{1/5, 1/3\}$ y los datos experimentales de Martin *et al.*, 1997 para el reactor B. Existe una gran coincidencia, especialmente con $h = 1/5$.

5.6.7 Modelo MOABe en el caso 3, $R_0 = ANH + AH$ y $A_0 = 0$. El rendimiento logrado con el modelo MOABe para este caso fue cercano al valor experimental de 64.7% obtenido para el reactor A (ver Tabla 30), aunque no fue posible simular el rendimiento para el reactor B (7.3%) debido a que no se lograron alcanzar rendimientos menores al 15%. La evolución de la generación de metano sólo coincide en el último tercio de la experiencia del reactor A (Figura 41), en donde se observa, como en los otros casos, un máximo amplio en la evolución de la especie A.

Tabla 30. Rendimientos obtenidos con el modelo MOABe, ecs. (72-77), en el caso 3 para la generación de metano del reactor A montado por Martin *et al.* (1997).

REACTOR	B_0	α	h	A_c (kg)	%R
A	0.01	0.253	1/5	0.6248	64.0012
			1/3	0.7402	64.0644

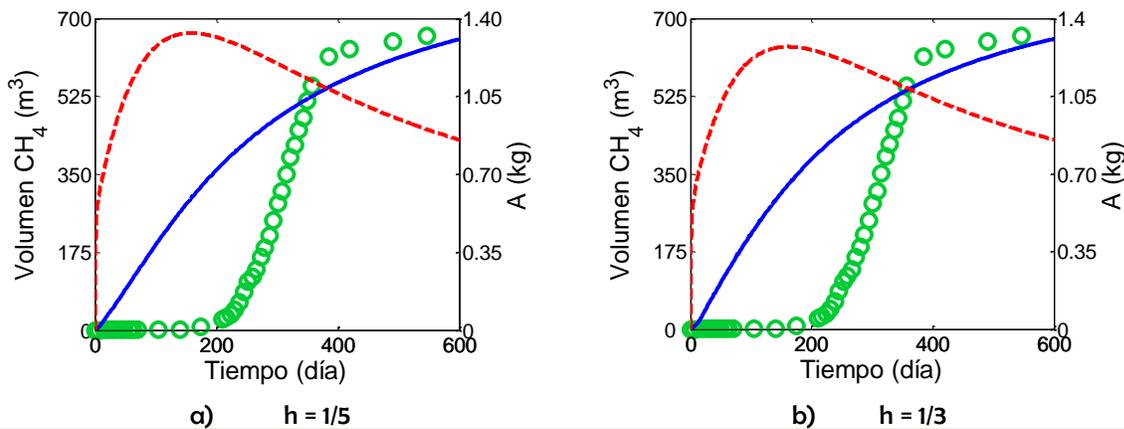


Figura 41. Comparación de la evolución de la generación de metano del modelo MOABe, ecs. (72-77), para el caso 3 con $h = \{ 1/5, 1/3 \}$ y los datos experimentales de Martin *et al.* (1997) para el reactor A. Sólo en la etapa del último tercio coinciden.

5.7 Discusión

Todos los datos experimentales aquí expuestos fueron obtenidos directamente de las gráficas publicadas por Martin *et al.* (1997), por lo que no se descarta la introducción de errores de tipo humano por extraer de esta forma los mismos. Por otro lado, dichos autores no reportaron el rendimiento ni el volumen total de metano obtenido de sus experimentos. Los modelos presentaron rendimientos cercanos a cero bajo los valores de las constantes cinéticas de Hoeks y las demás constantes de los modelos MOA, ecs. (42-46), y MOAB, ecs. (47-52), al realizar la conversión de unidades (año^{-1} a día^{-1}), por lo que se escogieron otros valores (permaneció el orden de magnitud) que facilitarían el seguimiento de la cinética de los datos experimentales. Esto último revela la dependencia de ambos modelos a las condiciones iniciales.

La comparación de los resultados experimentales y los intervalos de rendimiento debidos al factor de percolación (β) muestran que tanto el modelo MOAe como el MOABe son capaces de estimar la generación de metano si se forman las zonas permeables y reactivas en el medio heterogéneo. Si esto no sucede, la inhibición ácida producirá bajísimos rendimientos. En estos experimentos, se obtuvo la máxima generación de metano debida a la participación de todos los racimos de percolación ($\beta = 2/3$), incluido el infinito, pero no se logró obtener la causada por sólo por este último ($\beta = 1/4$), lo que se atribuye a la incapacidad del papel para formar exclusivamente este tipo de geometría bajo cierto tipo de distribución espacial de la carga, por lo que pudo haber habido alguna diferencia de conformación entre el reactor A y B para que éste generara tan poco metano (7.3%).

Los resultados de los modelos bajo el nivel de acidez crítico (A_c) demuestran que el rendimiento experimental de los reactores A y B puede ser obtenido por el modelo MOAe, en oposición al modelo MOABe, que no logró reproducir el rendimiento del reactor B. Ambos modelos no exhiben sensibilidad significativa a α ni a los tres casos propuestos para la concentración inicial de R y A . Se utilizaron dos valores de h : $1/5$ y $1/3$. Estos valores de h se escogieron para representar diferentes niveles de conexidad del medio: $h = 1/5$ representa un medio más conexo que $h = 1/3$, *i.e.* al no haber una fracción inerte, el papel permitió un medio de reacción con un menor impedimento al transporte del sustrato hacia las zonas metanógenas, lo que propicia que no haya un acumulamiento del mismo y, en consecuencia, una alta inhibición del

sistema. Esta situación se observa claramente en el comportamiento de A en el modelo MOAe, pues con $h = 1/3$ se observa un máximo pequeño que se forma después de un pico inicial, pero si se emplea $h = 1/5$, sólo hay un decaimiento. Esta situación permitió simular mejor el primer tercio de la experiencia en el reactor B con $h = 1/5$ que con $h = 1/3$. Así, el papel, un residuo lentamente biodegradable, actúan como amortiguador de la acidez generada por la descomposición de R .

Por su parte, en el modelo MOABe los altos niveles de acidez encontrados para el reactor A (~ 2 veces mayores en comparación al modelo MOAe), son consumidos hacia el último tercio de la simulación, donde coinciden la curva de generación de metano con los datos experimentales del reactor A. El comportamiento de los datos del reactor B no fue representado con el modelo MOABe debido a que alcanza rendimientos de 16%, 28% y 15%, para los caso 1, 2 y 3, respectivamente, sin poder llegar al rendimiento experimental de 7.3%. Al comparar ambos modelos, el modelo MOAe permite niveles de acidez críticos más restrictivos (de menor valor), ya que alcanza rendimientos hasta del 7.3% (reactor B), lo cual no lo concede el modelo MOABe debido a la baja capacidad de B para consumir A , por lo que se forman curvas muy amplias de esta especie.

De lo anterior, el modelo MOAe tiene el mejor comportamiento al reproducir los rendimientos se ambos reactores. Aunado a esto, coincide con los datos experimentales del reactor A en el inicio y el último tercio de la experiencia y también reproduce con mayor similitud los datos del reactor B (7.3% de rendimiento) bajo $h = 1/5$.

5.8 Conclusiones

El modelo MOAe es útil para reproducir el rendimiento y el comportamiento del metano de reactores anaerobios sin agitación y bajo contenido hídrico (digestión en estado sólido en lote) sin residuos inertes ni M , ya sea para un máximo (reactor A) o casi un nulo rendimiento (reactor B). El papel dio menor tortuosidad a este sistema, por lo que fue acertado usar $h = 1/5$ en los modelos.

La diferencia tan grande entre los rendimientos de los reactores A y B se debe a la distribución espacial de los residuos al momento del llenado de los mismos, pues las condiciones químicas iniciales fueron las mismas. Esta es la razón de que se hayan formado los racimos de percolación o no, *i.e.* que el rendimiento del reactor A (64.7%) sea tan cercano al rendimiento de $\beta = 2/3$ (~68%) o, al contrario, el bajo rendimiento del reactor B (7.3%). No obstante, en este trabajo no es posible dar más detalles al respecto. Lo que sí se puede decir, es que el papel, en un reactor de pequeñas dimensiones, es apto para propiciar altos rendimientos de metano.

Hasta aquí se ha desarrollado un modelo cinético que involucra las especies representativas de la digestión anaerobia en un medio heterogéneo como es el RS, para conocer la evolución en el tiempo de dichas especies bajo una generación continua de metano. Sumado a esto, con el fin de estudiar la influencia de la distribución espacial de las especies involucradas en dicha cinética y su relación con el racimo infinito de percolación, se realizó un autómata celular que permite obtener una generación discreta de metano. En el Capítulo 6 se muestran sus resultados preliminares.

CAPÍTULO 6

Autómata celular para la generación de metano en relleno sanitario. Resultados preliminares

En este trabajo se han presentado modelos dinámicos para la estimación de la producción de metano en relleno sanitario a partir de la descomposición de la fracción orgánica en condiciones propias del sitio, i.e. un sistema anaerobio con bajo contenido hídrico y sin agitación. La aplicación de la fractalidad y el factor de percolación a estos sistemas dinámicos, debido a la heterogeneidad del relleno sanitario, han revelado la necesidad de entender a profundidad la relación espacial entre las variables de los modelos, específicamente entre las bacterias metanógenas y las zonas permeables y reactivas, i.e. el racimo de percolación infinito y los demás racimos de percolación. El autómata celular es una herramienta idónea para tal fin, cuyos resultados preliminares muestran que, en el racimo de percolación infinito, tanto los residuos lentamente biodegradables como los inertes protegen a las bacterias metanógenas frente a la inhibición ácida. Asimismo, estos residuos conforme se van agrupando en zonas correlacionadas permiten una mayor generación de metano.

6.1 Autómata celular

John von Neumann en 1948 planteó que un proceso tan complejo como la vida (supervivencia, reproducción y evolución de formas complejas de organización), puede ser reducida a la dinámica de varios procesos primitivos, simples e iguales capaces de interactuar y mantener sus características. Inicialmente, von Neumann consideró la interacción de vórtices y partículas en algún *caldo primigenio*, lo cual resultó, en un modelo intratable, por lo que a sugerencia de Stanislaw Ulam, adoptó una aproximación totalmente discreta: espacio, tiempo y cualquier variable dinámica, fueron tratadas de esta forma. Así von Neumann se anticipó mediante el autómata celular autorreproducible a las funciones duplicativas del DNA (Vichniac, 1984).

Un autómata celular es un sistema que puede adoptar un mayor número de grados de libertad que un sistema de ecuaciones diferenciales, lo que puede funcionar como una alternativa o un complemento de un modelo continuo. Un autómata se describe bajo cinco características fundamentales: i) Se conforma por una red (matriz) discreta de sitios (de dos o más dimensiones); ii) evoluciona en pasos de tiempo discreto; iii) cada sitio toma valores posibles de un conjunto finito, cero o uno en la forma más simple; iv) cada sitio se desarrolla de acuerdo a las mismas reglas deterministas; v) las reglas de la evolución de un sitio dependen sólo de sus vecinos de alrededor. El autómata celular se considera como una idealización de ecuaciones diferenciales parciales, en las cuales el tiempo y el espacio se asumen como variables discretas y las variables dependientes toman sus valores de un conjunto finito (Wolfram, 1984). El autómata celular tiene aplicaciones en las Matemáticas, la Física, la Química, la Biología y las Ciencias de la Computación (Toffoli, 1984; Kier *et al.*, 2005; Deutsch y Dormann, 2005).

6.2 Construcción del medio del autómata celular

Se construyeron matrices numéricas con la implementación de la Teoría Dual de Sitios y Enlaces a través de la metodología establecida por Cordero (1998), con base en un proceso de Monte Carlo, para la generación de redes de conectividad igual a 4 o redes cuadradas (Figura 42), bajo la siguiente condición: cada elemento, ya sea sitio o enlace, debe estar en un vecindario con elementos similares, *i.e.* se restringe la diferencia entre tamaños, característica

representada con el parámetro de amortiguamiento λ (Domínguez *et al.*, 2001; Felipe *et al.*, 2005). Luego, la elección de los enlaces se realizó bajo una distribución uniforme en un intervalo entre 0 y 1 (desviación estándar $\sigma = 0.2887$). También se utilizó una distribución uniforme para los sitios $s = [s_1, s_2]$, de tal forma que $s_2 - s_1 = 1$. Se obtuvieron matrices de 1000 x 1000 elementos, tanto de sitios como de enlaces. La conformación numérica de las redes se efectuó en la minicomputadora administrada por el Dr. Salomón Cordero del Área de Físicoquímica de Superficies de la UAMI (*cluster* LUFAC, procesador Xeon-Quad-Core con 32 *cores* en total y rendimiento de 362.24 Gflops). La cuantificación de la longitud de correlación (ξ) se determinó por medio del coeficiente de correlación de una red de sitios, $C^{xy}(r)$, a través de la ecuación dada en Riccardo *et al.* (1993):

$$C^{xy}(r) = \frac{\langle (E_x - \bar{E}_x)(E_y - \bar{E}_y) \rangle}{\left[\langle (E_x - \bar{E}_x)^2 \rangle \langle (E_y - \bar{E}_y)^2 \rangle \right]^{1/2}}, \quad (78)$$

donde x, y es un sitio o un enlace y r es la distancia entre un par de elementos considerados. Los paréntesis angulares $\langle \dots \rangle$ representan el promedio de todos los conjuntos medidos. Luego, para obtener la longitud de correlación entre sitios (ξ) se sustituye en la siguiente ecuación el valor de $C^{xy}(r)$ y r donde $C^{xy}(r) \leq 0.1$ (los puntos por arriba de este valor se consideran como *ruido*):

$$\xi = -\frac{r}{\ln C^{xy}(r)}. \quad (79)$$

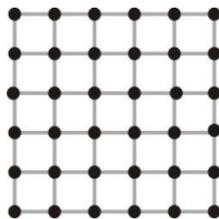


Figura 42. Red cuadrada; cada sitio se conecta con 4 enlaces.

Se eligieron tres valores de longitud de correlación para la construcción de las redes para correr el autómata celular: $\xi = \{0, 5.0, 10.0\}$, y se obtuvieron $\xi = \{0.1646, 4.9915, 10.0840\}$, véase la

Figura 43. Esta elección se debe a que se tiene una red aleatoria (sin correlación) que es un medio conexo ($\xi = 0.1646$), donde $h = 0$, y dos redes correlacionadas, medios no conexos, donde $h > 0$ (ver sección 2.4). En la Figura 44 se muestran las gráficas de C^{xy} vs r para dichas redes conformadas con la ec. (79) en Matlab 7 para Windows.

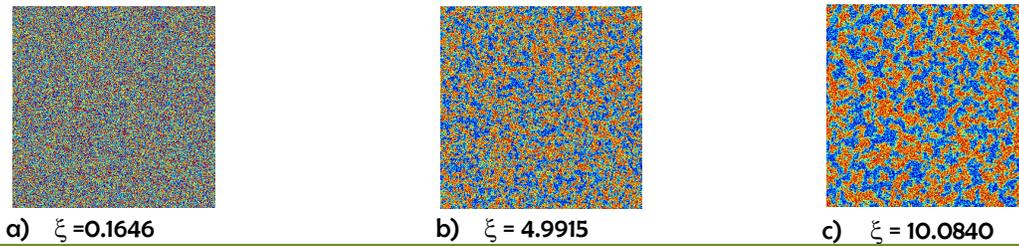


Figura 43. Redes de conectividad igual a cuatro con diferente longitud de correlación para correr el autómata.

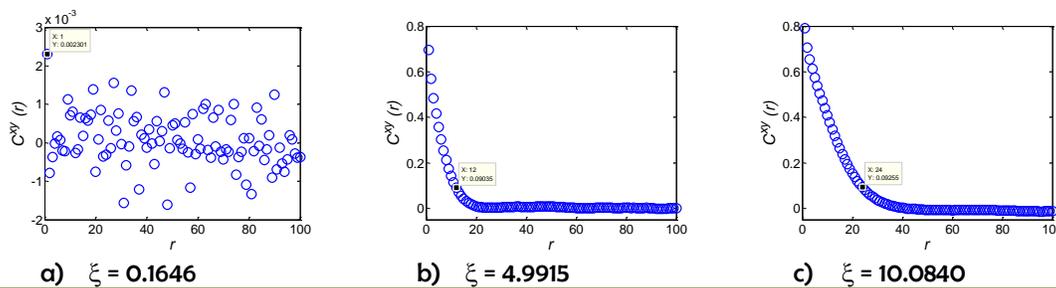


Figura 44. Gráficas de $C^{xy}(r)$ vs. r para tres redes con diferentes longitudes de correlación.

También se cuantificó el umbral de percolación (p_c) y se obtuvo el racimo de percolación infinito en la red de sitios por medio del siguiente algoritmo (Cruz Vázquez, 2012):

- i) Comparar el valor de cada sitio de la red con un valor cercano y más grande que la media de su distribución, si es mayor se bloquea el sitio (se asigna 0), en caso contrario, es un sitio abierto (vale 1).
- ii) Buscar el racimo de percolación infinito, es decir, el que recorra la red de arriba abajo en la matriz binaria generada.
- iii) Dividir el total de los sitios abiertos (con valor 1) entre el número total de sitios, y la cantidad resultante se toma como el umbral de percolación (p_c).

En la Figura 45 se muestra el racimo de percolación infinito formado en cada red correlacionada así como todos los racimos de percolación obtenidos a la par del mismo, allí también se muestra el valor del umbral de percolación (p_c). Aquí obsérvese que a mayor valor de ξ , los sitios con valores semejantes se avicinan en zonas bien definidas, y los racimos de percolación infinitos muestran menos *huecos* en el área que delimitan, esto tiene una relación directa con p_c y d_f , que para cada red se cuantificó con FracLag de ImageJ, ver la Tabla 31. Nótese que entre la red 1 ($\xi \sim 0$) y la red 2 ($\xi \sim 5$), p_c y d_f muestran una tendencia creciente pero entre la red 2 ($\xi \sim 5$) y la red 3 ($\xi \sim 10$) esta tendencia es decreciente. Este comportamiento se atribuye al incremento del valor de ξ pues se pierde el nivel de irregularidad o fragmentación del racimo de percolación infinito (Cruz *et al.*, 2011) al formarse zonas cada vez más diferenciadas.

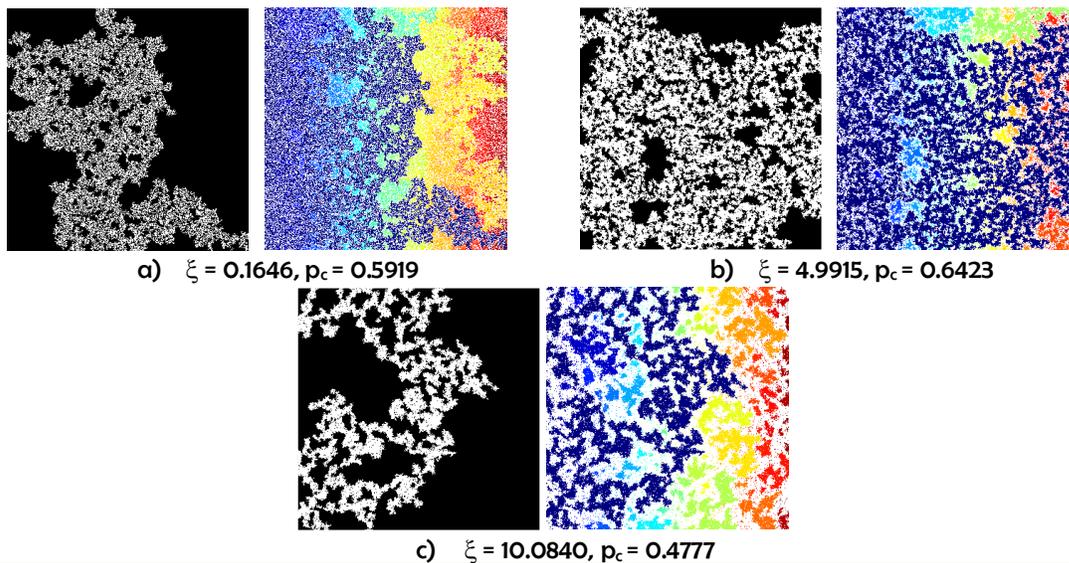


Figura 45. Racimos de percolación infinito de las redes a usar para el autómata. Se muestran también los demás racimos que se formaron a la par del mismo.

Tabla 31. Valores de ξ , p_c y d_f de las redes empleadas en el autómata celular.

RED	ξ	p_c	d_f
1	0.1646	0.5919	1.6709
2	4.9915	0.6423	1.7827
3	10.0840	0.4777	1.6358

6.3 Reglas del autómata celular

El autómata celular se planteó para conocer la evolución espacial de la digestión anaerobia de la fracción orgánica de los RSU en RS. La complejidad del sistema llevó a considerar las especies y los procesos mayormente significativos para generar una herramienta fácil de manejar, cuyos resultados permitieran una visualización global del proceso y al mismo tiempo local. Las especies a considerar son cinco: i) R , ii) L , iii) residuos inertes (I), iv) B y v) A , distribuidas cada una en matrices numéricas cuadradas (redes) y cuyas entradas i, j son las celdas. En cada una de estas redes se plasma la presencia o ausencia de una especie por medio de la asignación de un número entero: 1 o 0, respectivamente. El sistema considera fronteras periódicas. La configuración inicial de las redes está dada por una distribución aleatoria uniforme de los RSU en función de la composición nacional (en masa): 40% de R , 30% de L y 30% de I . El autómata aquí estudiado necesariamente debe contar con R y L para su correcto funcionamiento. Staley *et al.* (2011) encontraron que sólo en las zonas húmedas se genera metano, por lo que aquí se propone que la fracción de materia orgánica que participa en la producción de este gas es aquella que se localiza precisamente en el racimo de percolación infinito, donde sólo las celdas que contengan L pueden contener a las bacterias metanógenas, pues este tipo de residuos es el que aporta los metanógenos al RS (Barlaz, 2000). En el autómata también se considera que no es posible la supervivencia de las bacterias metanógenas a ciertos niveles de acidez (Martin, 2001): no se deben colocar bacterias en una celda ocupada por R y pueden ser inhibidas bajo cierta cantidad de partículas de A . Se optó por colocar una sola bacteria metanógena (Bunde *et al.*, 1985), para explorar el funcionamiento del autómata, aproximadamente a la mitad de la red. En la Figura 46 se muestra la distribución de los residuos y la celda de β en el racimo de percolación infinito (la zona permeable y reactiva) de cada una de las redes. En la Tabla 32 se muestra un acercamiento al vecindario de la celda generadora (la celda de B) a diez vecinos, se escogió este valor para poder comparar con la red de mayor longitud de correlación ($\xi = 10.0840$). Después, se obtuvieron los porcentajes de cada residuo en esta área y se observó que disminuyen las cantidades de I así como de L y, aumenta la presencia de R conforme es mayor la longitud de correlación. Así, la celda generadora en la red 1 se encuentra en una zona donde todos los residuos están en la misma proporción (aproximadamente en este vecindario), en la red 2 se encuentra en una zona dominada por I y, en el caso de la red 3, en una zona dominada por R . En este trabajo se asume una invariabilidad de la distribución de los residuos en el tiempo, es decir, no se

consideran hundimientos. Las redes aquí mostradas se realizaron en Matlab 7 para Windows. Hasta aquí el establecimiento de las condiciones iniciales del medio. En seguida se presentan las condiciones para la puesta en marcha del autómata celular.

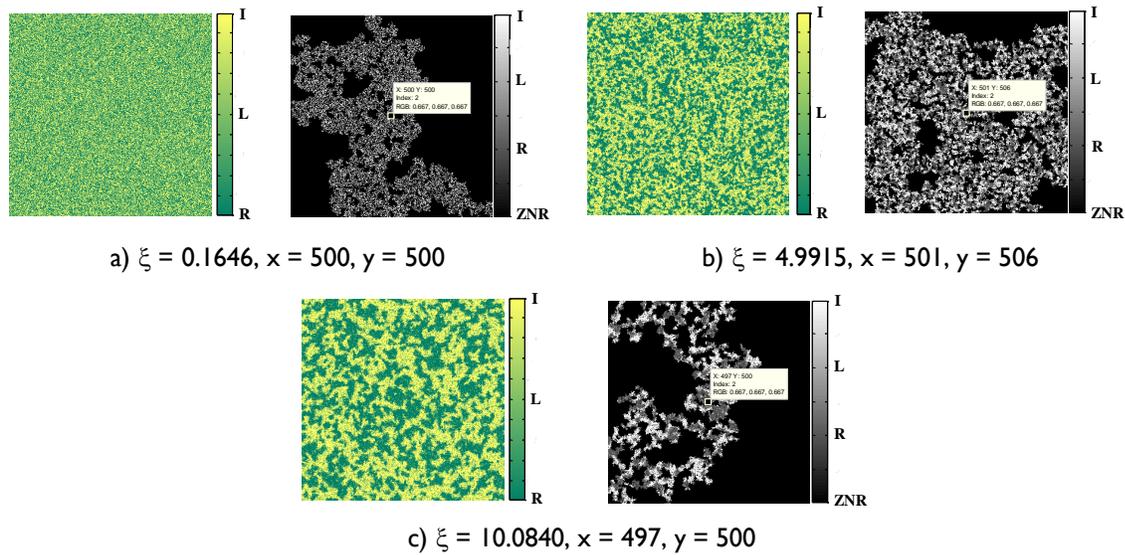
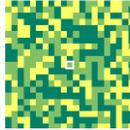
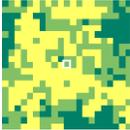
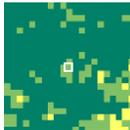


Figura 46. Distribución de R, L e I en las redes a) 1, b) 2 y c) 3, para la corrida del autómata celular (gráfico de la izquierda de cada inciso). Las zonas de reacción correspondientes se muestran en el gráfico de la derecha. ZNR es la zona no reactiva. Se eligió una celda (posición x, y) que contuviera la especie L para colocar B, aproximadamente, en el centro de cada red.

Tabla 32. Comparación de los porcentajes de I (cuadros amarillos), R (cuadros verde oscuro) y L (cuadros verde claro) respecto a la celda generadora (en el centro con marco blanco) y diez vecinos.

RED	ξ	%I	%R	%L	10 VECINOS
1	0.1646	30	38	32	
2	4.9915	43	21	36	
3	10.0840	4	78	18	

La evolución del autómata se realiza en cuatro procesos: i) la producción de ácido, esto es, hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis en un paso, ii) la metanogénesis, iii) la difusión de ácido y, iv) la inhibición de *B*. Estos procesos no afectan a *I*. Un recorrido completo a la red se le nombra como un paso de Monte Carlo (*PMC*). La secuencia de los cuatro procesos involucrados en el autómata es la siguiente:

- i) Producción de ácido: se realiza a partir de una partícula *R* o *L*, por lo que en la celda (*i, j*) se dispone de cierta cantidad de partículas *A* según se trate de uno u otro tipo. Luego, para *R* se colocan 100 partículas y 300 para *L*. Todas las partículas de *A* provenientes de *R* se colocan en *PMC* = 0, por otro lado, las partículas *A* de *L* se liberan en pequeñas cantidades en cada *PMC*.
- ii) Metanogénesis: implica que la celda generadora de metano (*B*) contenga el número de partículas *A* necesario para tal proceso, aunque puede ser inhibida si se rebasa cierto nivel de acidez.
- iii) Difusión de ácido: el transporte de esta especie requiere previamente de la elección al azar de una celda para efectuar el movimiento de la especie *A*. Dicha elección se realiza entre los primeros cuatro vecinos. Se excluye el movimiento hacia una celda con *I*.

La ejecución del autómata finaliza después de 100 *PMC*. El diagrama de flujo del proceso principal del autómata celular se muestra en la Figura 47. La Tabla 33 resume las características de cada especie participante en el autómata.

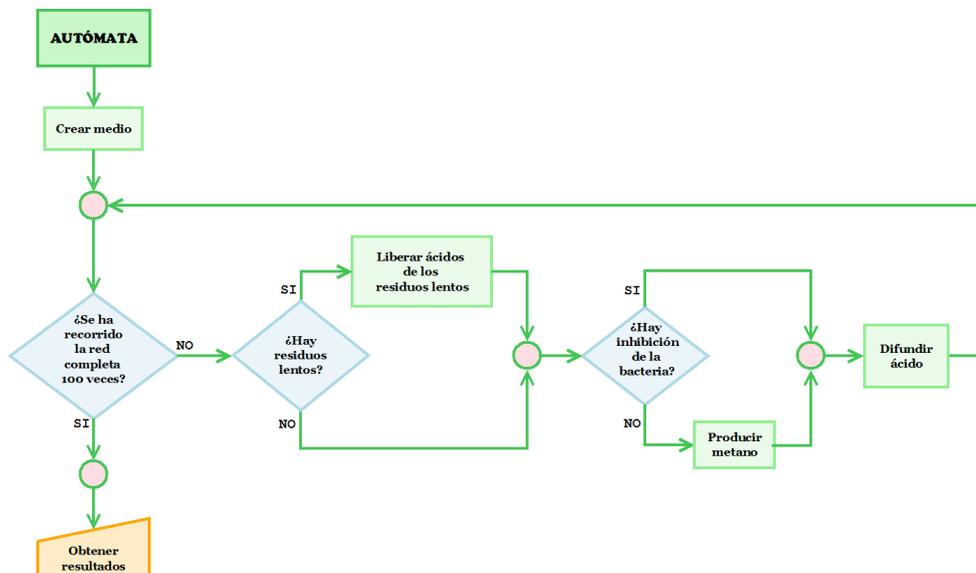


Figura 47. Diagrama de flujo del proceso principal del autómata celular.

Tabla 33. Características de cada especie asociada al autómata celular.

ESPECIE	CONDICIÓN INICIAL	MOVIMIENTO	PRODUCTO
Residuo inerte (I)	Celda ocupada o no	No	No reacciona
Residuo rápidamente biodegradable (R)	Celda ocupada o no	No	100 partículas de ácido
Residuo lentamente biodegradable (L)	Celda ocupada o no	No	300 partículas de ácido
Ácido acético (A)	Cero partículas	Al azar entre cuatro posiciones. No se mueve hacia el residuo inerte.	Metano
Metano (CH ₄)	Cero partículas	No	No
Bacteria metanógena (B)	Una partículas	No	No

6.4 Planeación de los experimentos

El autómata celular demanda una gran cantidad de variables, a pesar de considerar el sistema de forma global. Por lo cual, se planearon los experimentos por medio de números adimensionales para simplificar variables y elaborar un mejor análisis de las causas y efectos de los fenómenos a tratar. Luego, siete variables significativas se identificaron:

- i) El número total de partículas de metano generadas en cada PMC ($NTPM$).
- ii) La cantidad de partículas de A para generar metano (A_m).
- iii) El número de partículas de A para difundir (A_d).
- iv) La cantidad de partículas de A usadas de una partícula de L en cada PMC (A_{ll}).
- v) El valor inicial de partículas de A provenientes de una partícula de R (A_R).
- vi) El valor inicial de partículas de A a partir de una partícula de L (A_L).
- vii) El número de partículas de A del nivel de acidez crítico (A_C).

El método empleado para la obtención de los números adimensionales fue el de Buckingham o Teorema Pi (Knudsen y Katz, 1958), por el cual se hallaron tres de estos números (tres cocientes) bajo la forma:

$$\frac{NTPM}{A_R} = \left(\frac{A_{ll}}{A_m} \right) \left(\frac{A_C}{A_R} \right). \quad (80)$$

Con estos tres números se configuro la superficie de repuesta bajo el método de configuración central (Palasota y Deming, 1992), para cada red. En este método se realizan nueve experimentos bajo diferentes combinaciones de ciertos valores para dichos números.

6.5 Resultados

En la Tabla 34 se muestran los puntos de diseño para cada una de las tres redes propuestas para la corrida del autómata celular. Se mantuvieron constantes A_L , A_R , A_d y A_m con 300, 100, 18 y 6 partículas, respectivamente. En consecuencia, $A_L/A_R = 3$ y $A_d/A_m = 3$. La difusión se realizó bajo condiciones periódicas. Luego, los resultados obtenidos para los puntos de la superficie de respuesta de cada una de las redes se colocaron en una tabla con los valores de A_C/A_R , A_{II}/A_m y $NTPM/A_R$, así como los PMC donde la celda generadora es inhibida. También allí se exponen las gráficas de la evolución de las partículas de metano y ácido vs. PMC. A continuación, se muestra la ecuación obtenida por el método de composición central y la superficie de respuesta resultante de dicha ecuación. Esta última figura incluye la interpolación de los puntos utilizados para generar la superficie de respuesta, además con una equis se señalan aquellos que presentan inhibición de la celda generadora, aunque se excluye de dicha marca a los que hayan mostrado un único tiempo de inhibición. Todos los cálculos aquí presentados se elaboraron con Matlab 7 para Windows.

Tabla 34. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la ejecución del autómata celular.

PUNTO	x	y	A_C/A_R	A_{II}/A_m	A_C	A_{II}
1	+1	+1	1.5	1.5	150	9
2	+1	-1	1.5	0.5	150	3
3	-1	+1	0.5	1.5	50	9
4	-1	-1	0.5	0.5	50	3
5-1	0	0	1	1	100	6
5-2	0	0	1	1	100	6
5-3	0	0	1	1	100	6
5-4	0	0	1	1	100	6
6	+1.41	0	1.705	1	170	6
7	-1.41	0	0.295	1	30	6
8	0	+1.41	1	1.705	100	10
9	0	-1.41	1	0.295	100	2

6.5.1 Red 1. Los resultados obtenidos para la red 1 ($\xi = 0.1646$) se muestran en la Tabla 35. Obsérvese que la inhibición se produjo en los puntos 3, 4 y 7, en 5, 29 y 41 PMC, respectivamente. Para dichos puntos, $NTPM/A_R = \{0.61, 0.65, 0.48\}$. No existió inhibición en los puntos 1, 2, 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 6, 8 y 9 donde $NTPM/A_R = \{0.81, 0.90, 0.85, 0.81, 0.86, 0.85, 0.77, 0.71, 0.69\}$, respectivamente. En estos puntos la evolución de metano posee una tendencia lineal en contraste con los puntos donde hubo inhibición: el punto 3 muestra una tendencia de tipo exponencial (como el comportamiento del modelo MO en medio homogéneo, ver Figura 11 en la sección 2.8); los puntos 4 y 7 expusieron una larga inhibición de metano debido a una gran acumulación de ácido. La ecuación de la superficie de respuesta es la ec. (81), la cual se muestra en la Figura 48 junto con los puntos del método para su obtención. En esta figura se observa un máximo.

Tabla 35. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la red 1 ($\xi = 0.1646$).

PUNTO	A_C/A_R	A_{II}/A_m	$\frac{NTPM}{A_R}$	PMC CON INHIBICIÓN	EVOLUCIÓN	
					ÁCIDO	METANO
1	1.5	1.5	0.81	Sin inhibición		
2	1.5	0.5	0.90	Sin inhibición		
3	0.5	1.5	0.61	[57,61], 5 PMC		
4	0.5	0.5	0.65	[9,34]U{65,67}, 29 PMC		

Continuación Tabla 35. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la red 1 ($\xi = 0.1646$).

PUNTO	A_C/A_R	A_{II}/A_m	$\frac{NTPM}{A_R}$	PMC CON INHIBICIÓN	EVOLUCIÓN	
					ÁCIDO	METANO
5-1	I	I	0.85	Sin inhibición		
5-2	I	I	0.81	Sin inhibición		
5-3	I	I	0.86	Sin inhibición		
5-4	I	I	0.85	Sin inhibición		
6	1.705	I	0.77	Sin inhibición		
7	0.295	I	0.48	[14,16]U [30,54]U {56,57,67}U [71,78]U {82,83,89}, 4I PMC		
8	I	1.705	0.71	Sin inhibición		
9	I	0.295	0.69	Sin inhibición		

$$\frac{NTPM}{A_R} = 0.0422 + 0.9765 \frac{A_C}{A_R} + 0.4338 \frac{A_{II}}{A_m} - 0.3556 \left(\frac{A_C}{A_R}\right)^2 - 0.2047 \left(\frac{A_{II}}{A_m}\right)^2 - 0.05 \left(\frac{A_C}{A_R}\right) \left(\frac{A_{II}}{A_m}\right). \quad (81)$$

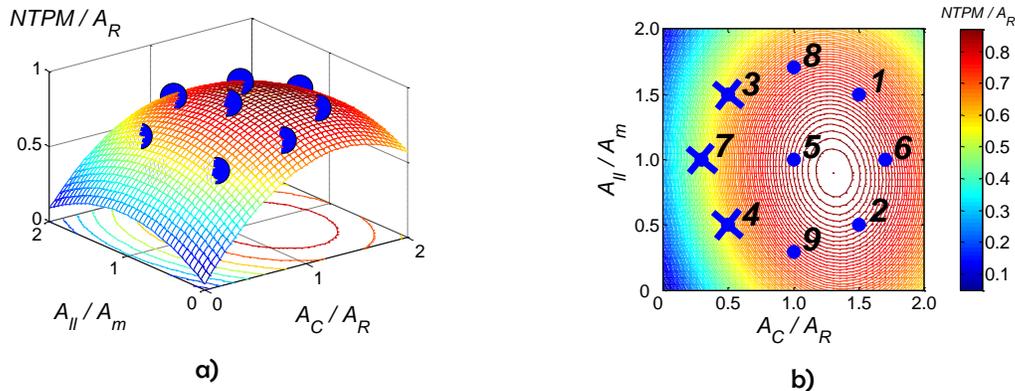


Figura 48. a) Superficie de respuesta obtenida para la red 1 ($\xi = 0.1646$) mediante la ec. (81). También se muestran los puntos requeridos en el método de composición central. b) Superficie de respuesta en contornos de nivel. Se marcaron con una equis los puntos que mostraron inhibición de la celda generadora de metano. Todos los puntos están etiquetados con su número de diseño correspondiente.

6.5.2 Red 2. Los resultados obtenidos para la red 2 ($\xi = 4.9915$) se muestran en la Tabla 36. La inhibición se produjo en los puntos 3, 4, 7 y 8, en 16, 57, 75 y 5 PMC en total con $NTPM = \{0.79, 0.37, 0.24, 81\}$, respectivamente. No se encontró inhibición en los puntos 1, 2, 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 6 y 9 con $NTPM = \{0.87, 0.92, 0.91, 0.87, 0.89, 0.91, 0.91, 0.88\}$, respectivamente para cada punto. El punto 2 mostro un periodo lag (PMC al inicio de la cinética sin generación de metano) durante 2 PMC. Las curvas de la generación de metano muestran escalones prolongados debido a una gran acumulación de ácido, especialmente en los puntos 4 y 7. La ecuación (82) fue empleada para la obtención de la superficie de respuesta correspondiente, ver Figura 49. Una parte de una silla se observa en esta superficie.

Tabla 36. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la red 2 ($\xi = 4.9915$).

PUNTO	A_C / A_R	A_{II} / A_m	$\frac{NTPM}{A_R}$	PMC CON INHIBICIÓN	EVOLUCIÓN	
					ÁCIDO	METANO
1	1.5	1.5	0.87	Sin inhibición		
2	1.5	0.5	0.92	Sin inhibición		
3	0.5	1.5	0.79	{7,8,17}U [20,25]U {28,47,48,49,66,67,76}, 16 PMC		
4	0.5	0.5	0.37	[44,100], 57 PMC		
5-1	1	1	0.91	Sin inhibición		
5-2	1	1	0.87	Sin inhibición		
5-3	1	1	0.89	Sin inhibición		
5-4	1	1	0.91	Sin inhibición		

Continuación Tabla 36. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la red 2 ($\xi = 4.9915$).

PUNTO	A_C/A_R	A_{II}/A_m	$\frac{NTPM}{A_R}$	PMC CON INHIBICIÓN	EVOLUCIÓN	
					ÁCIDO	METANO
6	1.705	I	0.91	Sin inhibición		
7	0.295	I	0.24	[9,20]U [26,60]U {66,67,69,70,73,74} U[79,100], 75 PMC		
8	I	1.705	0.81	[29,33], 5 PMC		
9	I	0.295	0.88	Sin inhibición		

$$\frac{NTPM}{A_R} = -0.7245 + 2.0946 \frac{A_C}{A_R} + 0.6813 \frac{A_{II}}{A_m} - 0.6149 \left(\frac{A_C}{A_R}\right)^2 - 0.0716 \left(\frac{A_{II}}{A_m}\right)^2 - 0.47 \left(\frac{A_C}{A_R}\right) \left(\frac{A_{II}}{A_m}\right). \quad (82)$$

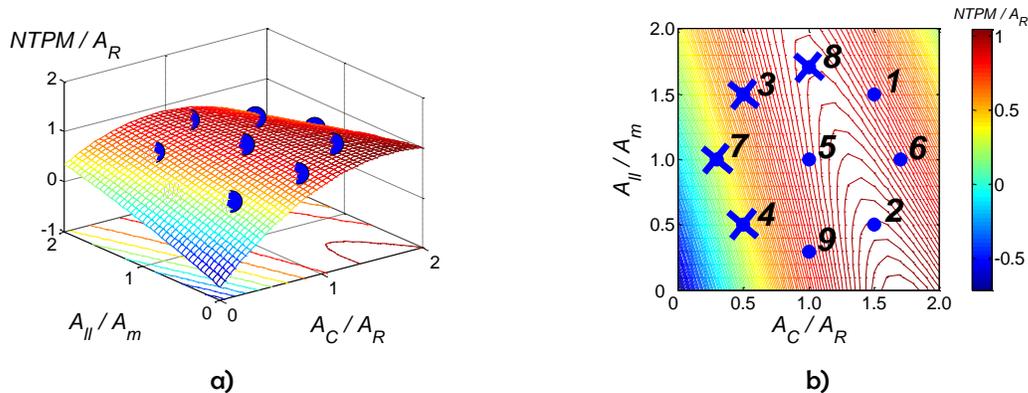
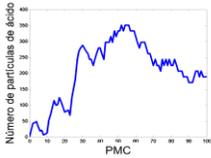
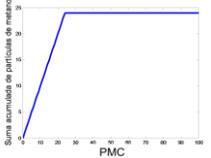
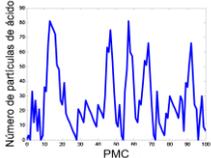
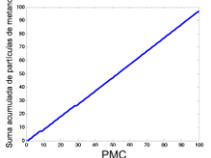
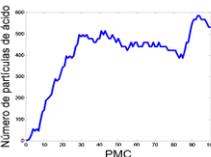
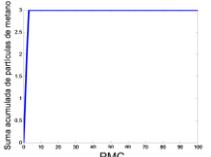
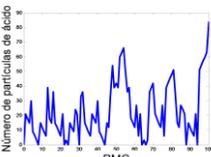
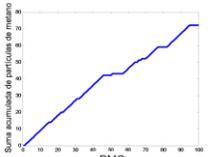
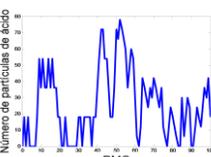
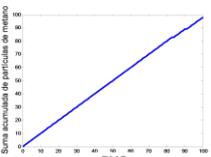


Figura 49. a) Superficie de respuesta obtenida para la red 2 ($\xi = 4.9915$) mediante la ec. (82). b) Superficie de respuesta en contornos de nivel.

6.5.3 Red 3. Los resultados obtenidos para la red 3 ($\xi = 10.0840$) se muestran en la Tabla 37. La inhibición se produjo en los puntos 1, 3, 4, 7 y 8, en 76, 97, 24, 98 y 87 tiempos en total con $NTPM = \{0.24, 0.03, 0.72, 0.02, 0.13\}$, respectivamente. No se encontró inhibición en los puntos 2, 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 6 y 9 con $NTPM = \{0.97, 0.98, 0.96, 0.94, 0.86, 0.97, 0.99\}$, en cada caso. Para esta red se obtuvo tiempo lag de 2 PMC en los puntos 2 y 4, mientras el punto 9 mostró tiempo lag de 1 PMC. La evolución de la generación de metano fue rápida al inicio para después inhibirse, como se observa en los puntos 1, 3, 7 y 8, por una alta acumulación de ácido; el punto 4, exhibe la menor tendencia lineal respecto a los puntos sin inhibición a raíz de la presencia de unos escalones cortos. La superficie de respuesta fue construida con la ec. (83). Se obtuvo un máximo en la superficie de respuesta, véase la Figura 50.

Tabla 37. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la red 3 ($\xi = 10.0840$).

PUNTO	A_C / A_R	A_{II} / A_m	$\frac{NTPM}{A_R}$	PMC CON INHIBICIÓN	EVOLUCIÓN	
					ÁCIDO	METANO
1	1.5	1.5	0.24	[25,100], 76 PMC		
2	1.5	0.5	0.97	Sin inhibición		
3	0.5	1.5	0.03	[4,100], 97 PMC		
4	0.5	0.5	0.72	{16,32}U[47,50]U [52,57]U[69,70]U [78,82]U [96,100], 24 tiempos		
5-1	1	1	0.98	Sin inhibición		

Continuación Tabla 37. Puntos de diseño de la superficie de respuesta para la red 3 ($\xi = 10.0840$).

PUNTO	A_C/A_R	A_{II}/A_m	$\frac{NTPM}{A_R}$	PMC CON INHIBICIÓN	EVOLUCIÓN	
					ÁCIDO	METANO
5-2	I	I	0.96	Sin inhibición		
5-3	I	I	0.94	Sin inhibición		
5-4	I	I	0.86	Sin inhibición		
6	1.705	I	0.97	Sin inhibición		
7	0.295	I	0.02	[3,100], 98 PMC		
8	I	1.705	0.13	[14,100], 87 PMC		
9	I	0.295	0.99	Sin inhibición		

$$\frac{NTPM}{A_R} = -0.6067 + 2.3327 \frac{A_C}{A_R} + 0.9598 \frac{A_{II}}{A_m} - 0.9207 \left(\frac{A_C}{A_R} \right)^2 - 0.79 \left(\frac{A_{II}}{A_m} \right)^2 - 0.04 \left(\frac{A_C}{A_R} \right) \left(\frac{A_{II}}{A_m} \right). \quad (83)$$

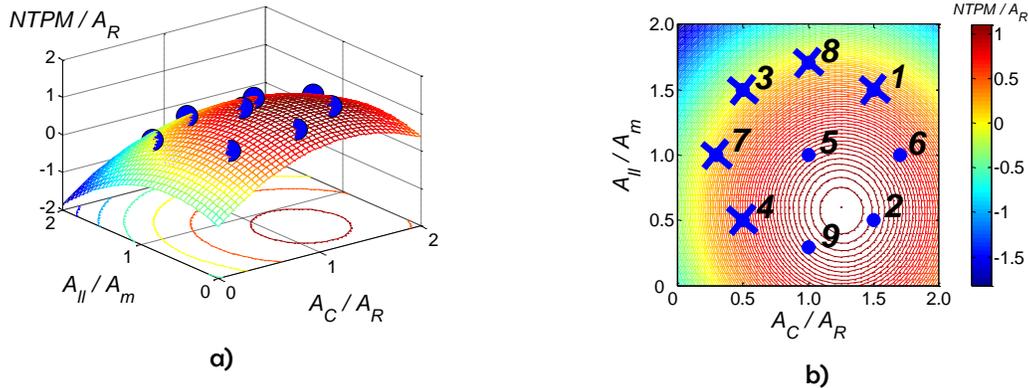


Figura 50. a) Superficie de respuesta obtenida para la red 3 ($\xi = 10.0840$) mediante la ec. (83). b) Superficie de respuesta en contornos de nivel.

6.6 Discusión

En la Tabla 38 se resumen los puntos con inhibición de las Tablas 35 a 37. Al relacionar las evoluciones de ácido y metano con el coeficiente $NTPM/A_R$ se puede hablar de dos tipos de inhibición: una moderada y una alta. La inhibición alta se diferencia de la moderada porque describe curvas de ácido que no decrecen en un amplio intervalo de PMC. Luego, las redes, debido a su nivel de correlación, mostraron comportamientos diferentes ante la inhibición: i) la red 1 ($\xi = 0.1646$), tuvo tres puntos de inhibición, la red 2 ($\xi = 4.9915$) presentó 4 puntos, y la red 3 ($\xi = 10.0840$) exhibió cinco puntos; ii) la red 1 mostró un solo punto de alta inhibición ($NTPM/A_R < 0.50$), la red 2 tuvo dos puntos ($NTPM/A_R < 0.25$) y la red 3, cuatro puntos ($NTPM/A_R < 0.24$); iii) la red 1 presentó una moderada inhibición en los puntos 3 y 4, $NTPM/A_R = \{0.61, 0.65\}$; la red 2 en los puntos 3 y 8, $NTPM/A_R = \{0.79, 0.81\}$; y, la red 3, en el punto 4, $NTPM/A_R = 0.72$. Así, los puntos 3, 4 y 7 exhibieron inhibición a causa de una mayor liberación de A_R (ácidos provenientes de R); la inhibición en el punto 8 se debió a una mayor liberación de A_{II} (ácidos provenientes de L en cada PMC); y la inhibición en el punto 1 fue por A_{II} y A_C . De esta forma, la red 1 estuvo afectada específicamente por A_R ; la red 2 por A_R y A_{II} ,

y la red 3 por A_R , A_{II} y A_C , *i.e.* una red cuanto más correlacionada esté, tendrá mayor dificultad para difundir las partículas de A . Sin embargo, la red 2 exhibió el mayor valor de $NTPM/A_R$ (0.81) en el punto 8, condición bajo la que se libera el mayor número de partículas de A provenientes de L en cada PMC; la red 3 tuvo una única inhibición moderada en el punto 4 (en la red 2 en este punto hay una inhibición alta), es decir, cuando existe una alta liberación de partículas de A provenientes de R , la red 3 logra amortiguar este tipo de acidez. Por otro lado, bajo condiciones sin inhibición, se observó que: i) las redes 1 y 2 tuvieron los mayores valores de $NTPM/A_R$, 0.90 y 0.92, respectivamente, en el punto 2 para el cual hay una baja liberación de partículas de A provenientes L y de R ; ii) la red 3 en el punto 9 alcanzó el máximo valor de $NTPM/A_R$ (0.99), esto es cuando hay una menor acumulación de partículas A liberadas de L en cada PMC y una presencia mayor de partículas A provenientes de R . En resumen, las redes 2 y 3 crearon zonas *protectoras* capaces de generar más partículas de metano que la red 1 tanto con inhibición como sin ésta.

Tabla 38. Puntos de la superficie de respuesta con inhibición o sin ésta en las redes 1, 2 y 3. También se muestran los valores de los tres números adimensionales del sistema.

PUNTO	A_C/A_R	A_{II}/A_m	$NTPM/A_R$		
			RED 1	RED 2	RED 3
1	1.5	1.5	SI	SI	0.24*
3	0.5	1.5	0.61	0.79	0.03*
4	0.5	0.5	0.65	0.27*	0.72
7	0.295	1	0.48*	0.24*	0.02*
8	1	1.705	SI	0.81	0.13*

*Alta inhibición. SI = Sin inhibición

La interacción de la celda generadora con sus primeros vecinos fue analizada. Esta celda, que al estar inmersa en redes de conectividad cuatro, se relaciona directamente con los vecinos de arriba, abajo, a la izquierda y la derecha, estos se marcaron con I , R y L , según el caso en la Figura 51. Nótese que en la red 1 hay una celda I de primer vecino, una L y dos R ; en la red 2 existen dos celdas I y dos celdas L ; y, la red 3 presenta tres celdas L y una R . Los máximos valores de $NTPM/A_R$ bajo inhibición para las redes 1, 2 y 3 fueron 0.65, 0.81 y 0.72, respectivamente. En consecuencia, la celda generadora de la red 2 contó con una mayor

amortiguación de la acidez que la red 3, y a su vez, los primeros vecinos de la celda generadora de estas redes dieron una mayor protección a dicha celda que los primeros vecinos de la red 1. De lo anterior se observa que en la red 1 ($\xi \sim 0$) y la red 2 ($\xi \sim 5$) existe la presencia de celdas *I* como primeros vecinos, celdas que están ausentes en la red 3 ($\xi \sim 10$). Sin embargo, en esta red las celdas *L* son los únicos *escudos* frente a la inhibición. De esta forma, se puede decir que las celdas *I* funcionan como amortiguadores *fuertes* frente a la inhibición y las celdas *L* como *débiles*.

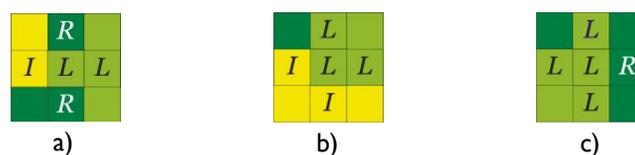


Figura 51. Primeros vecinos de la celda generadora (centro de cada cuadrícula) de las redes a) 1, b) 2 y c) 3.

Por último, los tiempos lag aparecieron en las corridas del autómata, aunque muy pequeños (2 PMC), por lo que la difusión de los ácidos al inicio de la cinética no influyó significativamente.

6.7 Conclusiones

El autómata celular es una herramienta de fácil creación que permite explorar la influencia de la distribución espacial de los residuos en la generación de metano. La conformación del medio de reacción requirió la construcción de redes cuadradas correlacionadas, para lo cual se usó una nueva metodología que hace uso de una distribución uniforme de los sitios y un parámetro de amortiguamiento (λ), este último dio como resultado eficiencia en el cálculo de las longitudes de correlación buscadas, tanto por el bajo consumo de tiempo de máquina como por la precisión del algoritmo para construir las redes con la longitud de correlación deseada. Luego, el autómata mostró que los sistemas con correlación de los residuos, facilitaron la *protección* de la celda generadora de metano y alcanzaron concentraciones altas del mismo metano bajo inhibición o sin la misma. La distribución y la composición de los residuos aquí estudiada propicio en redes correlacionadas la formación de amplias zonas formadas principalmente por *R*

o I y, dispersos entre ambas zonas, L . Además, tanto L como I funcionan como *escudos* frente a la inhibición ácida en diferente nivel: los primeros son *débiles* y los segundos, *fuertes*.

En el siguiente capítulo se deja la cinética global de lado y se aborda otra reacción cinética de gran importancia en el RS desde un punto de vista de la cinética química elemental: la combustión de metano.

CAPÍTULO 7

Determinación de la constante de velocidad de la combustión de metano

La combustión del metano ($\text{CH}_4 (g) + 2\text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CO}_2 (g) + 2\text{H}_2\text{O} (l)$), obtenido en el relleno sanitario, resulta crucial para una adecuada gestión del sitio, ya sea mediante quemadores o la producción de energía eléctrica. Por tal motivo, se propuso el estudio de la reacción elemental $\text{CH}_4 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CH}_3 (g) + \text{HO}_2 (g)$, con la cual inicia dicha combustión, a través de la Teoría Convencional del Estado de Transición para determinar la constante de velocidad correspondiente. El valor encontrado para la constante cinética por esta metodología, que resulta sencilla y con poco uso de tiempo de cómputo, es cercano al calculado ab initio así como al experimental, a altas temperaturas (Aranda et al., 2018).

7.1 Combustión de metano

Una adecuada gestión de un RS implica la captura del biogás allí generado. La oxidación del metano que se obtiene en el sitio representa una posibilidad de reducir en 10% la concentración de este gas de efecto invernadero producido por actividades antropogénicas, lo cual equivale a oxidar tres cuartas partes del metano en el RS (Pawłowska y Stępniewski, 2006). Aunque el metano tiene un mayor potencial calorífico que el dióxido de carbono (25 veces mayor), su permanencia en la atmósfera es menor: 12 años contra 172 años del CO₂, y su mitigación se observaría en el corto plazo (Chanton y Liptay, 2000; Majdinasab y Yuan, 2017). En la ingeniería del RS existen dos posibilidades para lograr este objetivo: i) la combustión del metano, ya sea en antorchas o la generación de energía eléctrica (Blanco *et al.*, 2017; Stepniewski *et al.*, 2014); y ii) su oxidación por bacterias metanotrofas residentes en la cubierta final del RS (Whale *et al.*, 1990; Chanton y Liptay, 2000; Majdinasab y Yuan, 2017). De aquí que resulte importante estudiar la cinética de la combustión de metano, ec. (84).



La combustión de metano implica una serie de reacciones elementales, que en un ambiente controlado se han contabilizado hasta 43 (Srinivasan *et al.*, 2007). La reacción de oxidación del metano, ec. (84), resulta importante al iniciar la combustión de este hidrocarburo (Skinner *et al.*, 1972; Shaw, 1978; Srinivasan *et al.*, 2007).



Srinivasan *et al.* (2007) proponen por cálculos *ab initio* a través de una superficie de energía potencial, en una abstracción del estado triplete bajo la Teoría Variacional del Estado de Transición con el método CCSD(T), y base aug-cc-pvdz, un estado de transición y un complejo, véase la Figura 52, donde la energía relativa con corrección en el punto cero es -229.3928 kJ/mol, cuya diferencia con el valor experimental es pequeña, 231.9044±0.29302 kJ/mol. Srinivasan *et al.* formularon en términos de la temperatura una expresión para la constante de velocidad como $3.37 \times 10^{-19} T^{2.745} \exp(-26\,041 \text{ K}/T)$ para el intervalo $200 \leq T \leq 2\,000$. En la

Tabla 39 se muestran las formulaciones de otros autores y el intervalo de temperatura correspondiente para cada una de ellas.

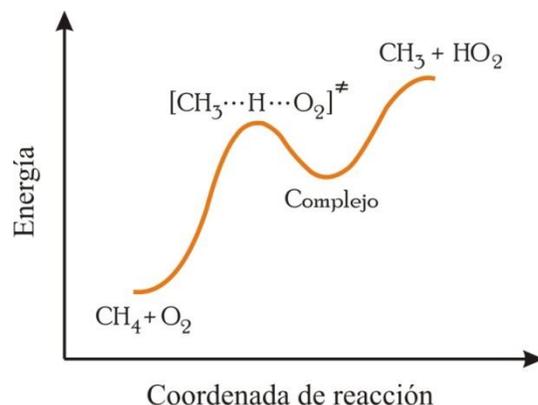


Figura 52. Diagrama simplificado de la oxidación de metano, sin escala de energía, modificado de Srinivasan *et al.* (2007).

Tabla 39. Constante de velocidad obtenida por varios autores para la reacción (85) en función de la temperatura.

k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	LÍMITE DE TEMPERATURA (K)	
	INFERIOR	SUPERIOR
$1.33 \times 10^{-10} \exp(-28\,200 \text{ K}/T)^a$	1250	2000
$1.42 \times 10^{-17} T^2 \exp(-26\,197 \text{ K}/T)^b$	400	2000
$6.59 \times 10^{-11} \exp(-28\,597 \text{ K}/T)^c$	300	2500
$8.1 \times 10^{-19} T^{2.5} \exp(-26\,370 \text{ K}/T)^d$	500	2000
$3.37 \times 10^{-19} T^{2.745} \exp(-26\,041 \text{ K}/T)^{e*}$	200	2000

^a Skinner *et al.* (1972); ^b Shaw (1978); ^c Tsang y Hampson (1986), Baulch *et al.* (1992); Baulch *et al.* (2005); ^e Srinivasan *et al.*, 2007. * Intervalo experimental: 1655-1822 K

^d

En este capítulo exploramos la cinética de la reacción de oxidación del metano, ec. (85), con el uso de la Teoría Convencional del Estado de Transición (TCET), *i.e.* una teoría semifundamental que combina la teoría de los tres cuerpos con la termodinámica estadística (Laidler, 1987).

7.2 Teoría Convencional del Estado de Transición

Las interacciones entre los reactivos para formar los correspondientes productos, se pueden ver como un problema de tres cuerpos, cuyos cambios energéticos y geométricos, durante las colisiones, están representados a través de una superficie de energía potencial en términos de distancias y ángulos de los enlaces (Galindo y Méndez, 2003). La reacción de sustitución de tres átomos A , B y C , forma el estado de transición $(A \cdots B \cdots C)^\ddagger$:



La energía del estado de transición corresponde a la energía de la interacción de tres moléculas diatómicas AB , BC y AC , descrita en la formulación de London, Eyring y Polangi, ec. (86), en términos del crecimiento de la energía coulombica (Q) y de la energía de intercambio (J) (Moss y Coady, 1983; Laidler, 1987):

$$E_{LEP} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} \pm \left\{ \frac{1}{2} [(J_{AB} - J_{BC})^2 + (J_{BC} - J_{AC})^2 + (J_{AC} - J_{AB})^2] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (87)$$

Sato (1955) propone una reformulación tanto a la aproximación de Heitler-London, ec. (88), como a la ecuación de energía potencial de Morse, ec. (89), a través de una función de estados de antienlace para una molécula diatómica o antimorse, ec. (90), e introduce una constante ajustable para reemplazar la integral de traslape (S), con lo que encuentra aproximaciones empíricas para Q y J de una molécula diatómica, ecs. (91-92):

$$E_{HL} = \frac{Q_{AB} \pm J_{AB}}{1 + S^2}, \quad (88)$$

$$E_M = D_e \{ \exp[-2\beta(R - R_e)] - 2\exp[-\beta(R - R_e)] \}, \quad (89)$$

$$E_{aM} = D_e/2 \{ \exp[-2\beta(R - R_e)] + 2\exp[-\beta(R - R_e)] \}, \quad (90)$$

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \{ E_{AB}^M (1 + K_{AB}) + E_{AB}^{aM} (1 - K_{AB}) \}, \quad (91)$$

$$J_{AB} = \frac{1}{2} \{ E_{AB}^M (1 + K_{AB}) - E_{AB}^{aM} (1 - K_{AB}) \}, \quad (92)$$

donde D_e es la energía de disociación clásica, R_e es la distancia internuclear de equilibrio, β es una constante de interacción y, R es la distancia internuclear. La corrección de Sato a la formulación de London, Eyring y Polanyi (LEPS) tiene la forma (Sato, 1955; Wang *et al.*, 1995):

$$\begin{aligned}
 E_{LEPS} = & \frac{Q_{AB}}{1 + K_{AB}} + \frac{Q_{BC}}{1 + K_{BC}} + \frac{Q_{AC}}{1 + K_{AC}} \\
 & - \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{J_{AB}}{1 + K_{AB}} - \frac{J_{BC}}{1 + K_{BC}} \right)^2 + \left(\frac{J_{BC}}{1 + K_{BC}} - \frac{J_{AC}}{1 + K_{AC}} \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left(\frac{J_{AC}}{1 + K_{AC}} - \frac{J_{AB}}{1 + K_{AB}} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}.
 \end{aligned} \tag{93}$$

Una vez determinada la energía de activación (E_c) con las ecs. (89-93), se procede con la obtención de la constante de velocidad para la reacción (84) por medio de la ecuación de Arrhenius, ec. (94). El valor del factor preexponencial (A) requiere de consideraciones de la Termodinámica Estadística, pues intervienen las funciones de partición del estado de transición (q_{\ddagger}) y de los reactivos (q_A, q_B), ec. (95).

$$k = A \exp\left(-E_c/RT\right), \tag{94}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} \exp\left(-E_c/RT\right), \tag{95}$$

7.3 Metodología

7.3.1 Energía de activación. Bajo el punto de vista de la formulación de London, Eyring, Polangi y Sato, ec. (86), la ec. (85) sigue la ec. (96):



Para calcular la energía en función de la distancia internuclear R , ecs. (89-90) se utilizaron los parámetros D_e , R_e y β reportados por diversos autores (véase la Tabla 40) (Liu *et al.*, 2006;

Lemon y Hase, 1987; Zhu *et al.*, 2001; Ase *et al.*, 1896). La determinación del valor del parámetro β (cm^{-1}) se realizó mediante (Moss y Coudy, 1983):

$$\beta = (2\pi^2 c \mu / D_e h)^{1/2} \omega_e, \quad (97)$$

donde c es la velocidad de la luz en m s^{-1} , μ es la masa reducida en kg, D_e es la energía de disociación del enlace en m^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} = 1.1963 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$), h es la constante de Planck en J s y ω_e es la frecuencia de vibración en cm^{-1} . Generalmente, β se expresa en \AA^{-1} en las ecuaciones de Morse y antimorse, ecs. (89-90).

Tabla 40. Parámetros usados en la superficie de energía potencial de LEPS de la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$.

PARÁMETRO	$\text{CH}_3 - \text{H}$	$\text{H} - \text{O}_2$	$\text{CH}_3 - \text{O}_2$
D_e (kcal/mol)	107.0 ^a	54.6 ^b	33.7 ^d
R_e (\AA)	1.093 ^a	0.971 ^b	1.449 ^d
ω_e (cm^{-1})	---	3436 ^b	902 ^e
β (\AA^{-1})	1.83 ^a	3.235 ^c	3.156 ^c

^a Liu *et al.*, 2006; ^b Lemon y Hase, 1987; ^c Calculado en este trabajo; ^d Zhu *et al.*, 2001; ^e Ase *et al.*, 1896.

Luego, se ajustó la distancia $\text{H}_3\text{C} - \text{H}$ dada por Srinivasan *et al.* (2007) de 1.1 \AA a 1.12 \AA y se encontró que el ángulo $\text{H}_3\text{C} - \text{H} - \text{OO}$ es igual a 165.67° . Así, se construyó la superficie de energía potencial de LEPS, ec. (93), para localizar el valor de la energía del estado de transición (E_\ddagger) y, en consecuencia, la energía de activación mediante $E_C = E_\ddagger - E_R$.

7.3.2 Factor preexponencial. Como se mencionó, las funciones de partición del metano, el oxígeno y el estado de transición (ET), están inmiscuidas en la determinación del factor preexponencial (A), ec. (95). Sólo se consideran las funciones de partición de translación, rotación y vibración de estas tres especies (Laidler, 1987). Los valores de las funciones de partición de translación y vibración se obtienen por cálculos sencillos. Al contrario de las funciones de partición de rotación del metano y el ET, ya que al ser moléculas no lineales requieren el momento de inercia $I_A I_B I_C$, véase la Tabla 41. Dicho problema se resuelve al

considerar un momento de inercia en tres dimensiones por medio de un determinante 3x3 de productos de momentos de inercia, ec. (98) (Knox, 1971):

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{vmatrix}. \quad (98)$$

Tabla 41. Funciones de partición para el oxígeno, el metano y el estado de transición.

MOLÉCULA	FUNCIÓN DE PARTICIÓN		
	q_t (m^{-3})	q_r (ADIMENSIONAL)	q_v (ADIMENSIONAL)
O_2	$\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$	$\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma' h^2}$	$\frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right)}$
CH_4	$\frac{(2\pi m_{\text{CH}_4} k_B T)^{3/2}}{h^3}$	$\frac{8\pi^2 (8\pi I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma'' h^3}$	$\frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}}\right) \dots \left(1 - e^{-\frac{h\nu_4}{k_B T}}\right)}$
$[\text{CH}_3 \cdots \text{H} \cdots \text{O}_2]^\ddagger$	$\frac{(2\pi m_{\text{ET}} k_B T)^{3/2}}{h^3}$	$\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma''' h^3}$	$\frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}}\right) \dots \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{14}}{k_B T}}\right)}$

$$\sigma' = 2, \quad \sigma'' = 12, \quad \sigma''' = 1$$

La determinación de los momentos de inercia requirió encontrar las coordenadas cartesianas del metano con el empleo de coordenadas esféricas (Kalman, 1982), véase la Tabla 42, a partir de las relaciones $x = \rho \cos\theta \sin\phi$, $y = \rho \sin\theta \sin\phi$ y $z = \rho \cos\phi$, donde los ángulos ϕ son iguales y $\theta = [0, 2\pi]$. Luego, para realizar un estudio de sensibilidad de la TCET, se propusieron tres diferentes geometrías del ET, véase la Figura 53 y la Tabla 43: i) ET1, es la geometría reportada por Srinivasan *et al.* (2007) obtenida con un nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pvdz, ii) ET2, cuya geometría fue realizada con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,2p)(5d,7f) mediante Gaussian 09, iii) ET3, una geometría sencilla, deducida de la experiencia con

compuestos similares. Los cálculos de la TCET fueron desarrollados con Matlab 7 para Windows.

Tabla 42. Coordenadas esféricas y cartesianas para el metano.

COORDENADAS ESFÉRICAS	COORDENADAS CARTESIANAS
C (0, 0, 0)	C (0, 0, 0)
H ₁ (1, 0, 0)	H ₁ (1, 0, 0)
H ₂ (1, 0, ϕ)	H ₂ ($(2\sqrt{2})/3, 0, -1/3$)
H ₃ (1, $2\pi/3, \phi$)	H ₃ ($-\sqrt{2}/3, \sqrt{2}/3, -1/3$)
H ₄ (1, $4\pi/3, \phi$)	H ₄ ($-\sqrt{2}/3, -\sqrt{2}/3, -1/3$)

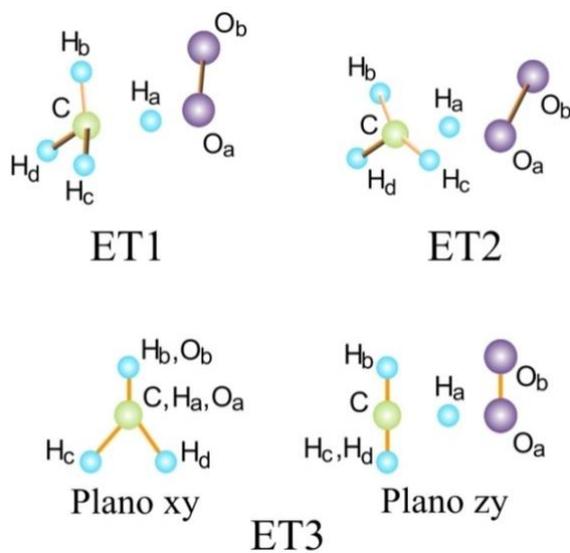


Figura 53. Representación esquemática de la geometría del estado de transición, ec. (86), bajo tres distribuciones: i) ET1, del método CCSD(T), ii) ET2, de B3LYP, iii) ET3, una geometría sencilla.

Tabla 43. Coordenadas cartesianas de los estados de transición utilizados para la determinación de la constante de velocidad por la TCET: i) ET1, del método CCSD(T), ii) ET2, de B3LYP, iii) ET3, una geometría sencilla.

ÁTOMO	ET1 (Å)	ET2 (Å)	ET3 (Å)
C	(-1.3674,1.1270,0)	(0.9805,1.1860,-0.2960)	(0,0,0)
H _a	(0,0.5041,0)	(0.1745,-0.0428,-0.8136)	(0,0,1.5)
H _b	(-1.8954,0.1620,0)	(1.3427,1.1082,0.7154)	(0,1.1,0)
H _c	(-1.3551,1.7024,0.9374)	(1.7328,1.1771,-1.0769)	(-0.9526,-0.55,0)
H _d	(-1.3551,1.7024,-0.9374)	(0.1156,1.8243,-0.4395)	(0.9526,-0.55,0)
O _a	(0.9556,-0.0407,0)	(0.0149,-0.7526,-0.0512)	(0,0,2.6)
O _b	(0.6457,-1.3135,0)	(-1.1710,-0.6453,0.4750)	(0,1.31,2.6)

7.4 Resultados y su análisis

7.4.1 Energía de activación. La construcción de la superficie de energía potencial de LEPS, ec. (93), requirió determinar los valores de los ángulos O_aCH_a y CO_aH_a y se encontró que valen 6.116° y 8.204°. Luego, se tuvo la necesidad de combinar valores negativos de las constantes de Sato (K_{ij}) para conformar un punto silla, por lo que se probó la sensibilidad de tales constantes bajo diferentes combinaciones y con un mismo valor absoluto (0.1), véase la Tabla 44. Luego, se encontró que la combinación $K_{AB} = 0.1$, $K_{BC} = -0.1$ y $K_{AC} = -0.1$, se acercaba más al valor de E_C experimental, además de asemejar las distancias teóricas encontradas por Srinivasan *et al.* (2007), *i.e.* 1.5 Å y 1.1 Å, para las distancias CH₃ ... H y H ... O₂, respectivamente.

Tabla 44. Energía de activación y distancias $\text{CH}_3 \cdots \text{H}$ y $\text{H} \cdots \text{O}_2$ del estado de transición bajo diferentes combinaciones de valores de la constante de Sato (K_{ij}).

K_{AB}	K_{BC}	K_{AC}	$R_{\text{CH}_3 \cdots \text{H}}, R_{\text{H} \cdots \text{O}_2}$ (Å)	OBSERVACIONES	E_{LEPS}^\ddagger (kJ/mol)	E_C (kJ/mol)
0.1	0.1	0.1	---	CANAL	---	---
-0.1	0.1	0.1	(2.28, 1.06)	CANAL Y PUNTO SILLA	-210.537	237.151
0.1	-0.1	0.1	(2.43, 1.03)	CANAL Y PUNTO SILLA	-224.893	222.795
0.1	0.1	-0.1	(2.74, 1.05)	CANAL Y PUNTO SILLA	-223.109	224.579
-0.1	-0.1	0.1	(2.1, 1.05)	CANAL Y PUNTO SILLA	-205.293	242.395
0.1	-0.1	-0.1	(2.51, 1.04)	CANAL Y PUNTO SILLA	-223.672	224.016
-0.1	0.1	-0.1	(2.28, 1.05)	CANAL Y PUNTO SILLA	-211.430	236.258
-0.1	-0.1	-0.1	(2.08, 1.07)	CANAL Y PUNTO SILLA	-204.246	243.442

La exploración de las constantes de Sato (K_{ij}) con diferentes valores permitió encontrar la mejor combinación que llevara a la cima del punto silla: $K_{AB} = 0.25$, $K_{BC} = -0.5$ y $K_{AC} = -0.7$, véase la Figura 54. El canal de baja energía a lo largo del eje $R_{\text{CH}_3-\text{O}_2}$ se atribuye a los valores pequeños de la energía de disociación de los sistemas con oxígeno, *i.e.* $\text{H} \cdots \text{O}_2$ y $\text{CH}_3 \cdots \text{O}_2$. Valores negativos de la constante de Sato (K) han sido reportados previamente para el sistema $\text{Xe}^+ + \text{HCl}$ (Ree *et al.*, 2007). Los valores negativos de K no pueden ser atribuidos al efecto túnel debido a que este factor influye significativamente en las reacciones de migración de hidrógeno a bajas temperaturas y no a altas temperaturas: $\sim 1600\text{-}1800$ K, que es el intervalo experimental. La energía de LEPS para el estado de transición encontrado es $E_{LEPS}^\ddagger = -213.62$ kJ mol⁻¹. En consecuencia, $E_C = 234.07$ kJ mol⁻¹ con sólo una diferencia de 2.21 kJ mol⁻¹ respecto al valor experimental (231.86 kJ mol⁻¹). Además, $r_{\text{CH}_3-\text{H}} = 1.5$ Å y $r_{\text{H}-\text{O}_2} = 1.12$ Å que concuerdan con los valores encontrados por Srinivasan *et al.* (2007), *i.e.* 1.5 Å y 1.1 Å, respectivamente.

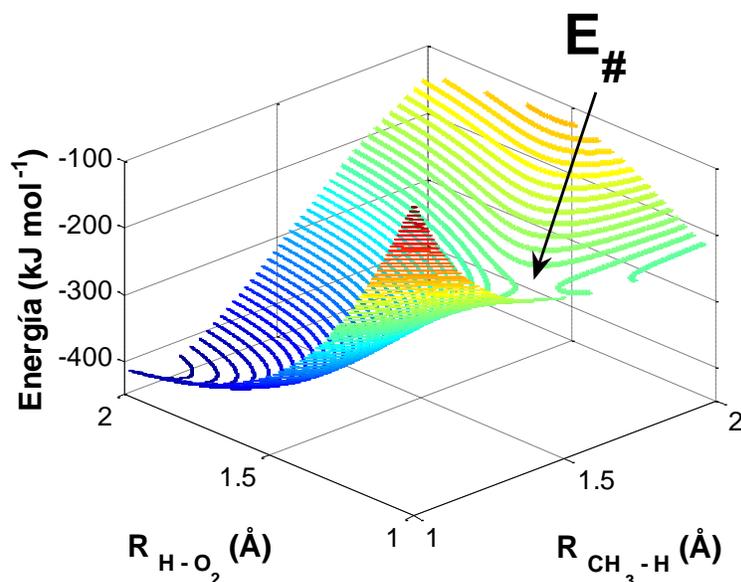


Figura 54. Superficie de energía potencial de LEPS, ec. (93), para $\text{CH}_4+\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3+\text{HO}_2$ con $K_{AB}=0.25$, $K_{BC}=-0.5$ y $K_{AC}=-0.7$. Nótese que el estado de transición está en la cima del punto silla en $E^\ddagger=-213.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ y, en consecuencia, $E_C=234.07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.4.2 Constante cinética. Para el cálculo de la constante de velocidad a partir de las funciones de partición, ec. (95), se encontró que los valores de las frecuencias de vibración provenientes de B3LYP son más grandes que los de CCSD(T) en la mayoría de los casos, ver la Tabla 45 y la Figura 55, aunque en seis de las frecuencias más grandes (frecuencias número 8, 9, 10, 12, 13 y 14), el error porcentual es $\leq 5\%$, sólo una es más grande que el 50% (frecuencia número 11) y, el resto se encuentra entre $>10\%$ y $<40\%$. Por otro lado, se requieren los grados de libertad de todas las funciones de partición, que se muestran en la Tabla 46. De acuerdo a la ec. (95), cuando el metano y el oxígeno conforman el ET, el sistema pierde tres grados de libertad de translación y dos de rotación, mas gana cuatro grados de libertad de vibración, ver la ec. (99). Nótese que los factores de la función de partición de vibración van elevados a la potencia de la multiplicidad de la degeneración del correspondiente nivel de energía.

$$\frac{q_\ddagger}{q_{\text{CH}_4} q_{\text{O}_2}} = \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^{14}}{(q_t^3 q_r^3 q_v^9)(q_t^3 q_r^2 q_v^1)} = \frac{q_v^4}{q_t^3 q_r^2} \quad (99)$$

Tabla 45. Error porcentual entre las frecuencias de vibración de CCSD(T) (Srinivasan *et al.*, 2007) y B3LYP.

NÚMERO DE FRECUENCIA	CCSD(T)	B3LYP	% ERROR
1	56	63	13
2	148	200	35
3	282	384	36
4	484	670	38
5	551	732	33
6	872	1041	19
7	1042	1176	13
8	1234	1301	5
9	1415	1398	1
10	1419	1448	2
11	1449	2461	70
12	3066	3069	~0
13	3236	3216	1
14	3255	3266	~0
15	1816i	1206i	34

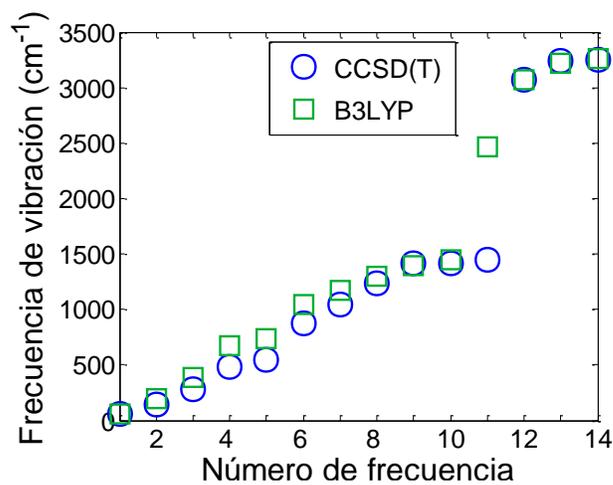


Figura 55. Diferencias entre los valores de las frecuencias vibracionales obtenidos por CCSD(T) y B3LYP para el estado de transición.

Tabla 46. Grados de libertad para las funciones de partición de los reactivos y el estado de transición de la ec. (95).

FUNCIONES DE PARTICIÓN	MOLÉCULA		
	CH ₄	O ₂	[CH ₃ ··H··O ₂] [‡]
Traslación	3	3	3
Rotación	3	2	3
Vibración	9	1	15
	$q_t^3 q_r^3 q_v^9$	$q_t^3 q_r^2 q_v$	$q_t^3 q_r^3 q_v^{14}$

Una vez obtenidos los valores de las funciones de partición, se determinó la constante de velocidad para cada una de las geometrías consideradas para el ET por medio de la ec. (94), en el intervalo 200-2000 K con $E_c = 231.86 \text{ kJ mol}^{-1}$, *i.e.* el valor experimental. La Tabla 47 muestra el orden de magnitud de las funciones de partición para cada especie. Existen diferencias entre los valores de las funciones de partición aquí calculadas y el intervalo estándar dado por Laidler (1987). Las funciones de partición de translación del metano, el oxígeno y el estado de transición son más grandes que el valor del límite superior dado por Laidler (L_{sup}) en $T \geq 1900 \text{ K}$, $T \geq 1000 \text{ K}$, y $T \geq 700 \text{ K}$, respectivamente, véase la Figura 56. Las funciones de partición de rotación para el oxígeno y el metano están por debajo del límite superior de Laidler (L_{sup}), pero los valores para el estado de transición son mayores, ver la Figura 57. No obstante, la función de partición de rotación para el ET2 (geometría B3LYP) y el ET3 (geometría sencilla) son similares en comportamiento al ET1 (geometría CCSD(T)). Las funciones de partición de vibración para el metano y el oxígeno están en el intervalo de Laidler, aunque los valores para el estado de transición son más grandes que los expuestos por este autor cuando $T \geq 600 \text{ K}$ para CCSD(T) y, $T \geq 700 \text{ K}$ para B3LYP (Figura 58).

Tabla 47. Orden de magnitud de las funciones de partición de translación, rotación y vibración para las especies de la ec. (95) en el intervalo $200 \leq T \leq 2000$ K. La función de partición de vibración del estado de transición fue calculada con las frecuencias vibracionales de CCSD(T) y B3LYP. También se muestran los valores típicos mostrados por Laidler (1987).

MOLÉCULA	MOVIMIENTO			
	TRANSLACIÓN (m^{-3})	ROTACIÓN		VIBRACIÓN
		MOLÉCULA LINEAL	MOLÉCULA NO LINEAL	
Laidler (1987)	$10^{31}-10^{32}$	10^1-10^2	10^2-10^3	10^0-10^1
Metano	$10^{31}-10^{33}$		10^1-10^2	10^0-10^1
Oxígeno	$10^{31}-10^{33}$	10^1-10^2		10^0-10^1
				CCSD(T) B3LYP
ET1	$10^{32}-10^{33}$		10^4-10^5	10^1-10^5 10^0-10^4
ET2	$10^{32}-10^{33}$		10^4-10^5	10^0-10^5 10^0-10^4
ET3	$10^{32}-10^{33}$		10^4-10^5	10^0-10^5 10^0-10^4

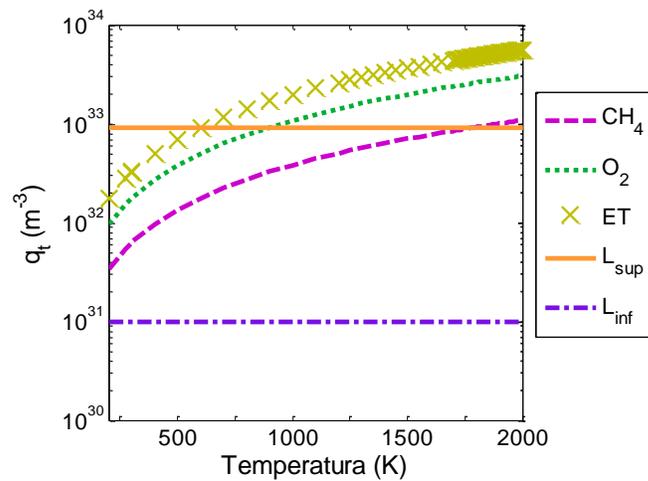


Figura 56. Evolución de las funciones de partición de translación del metano, el oxígeno y el estado de transición. El intervalo de Laidler (1987) está indicado como L_{inf} y L_{sup} .

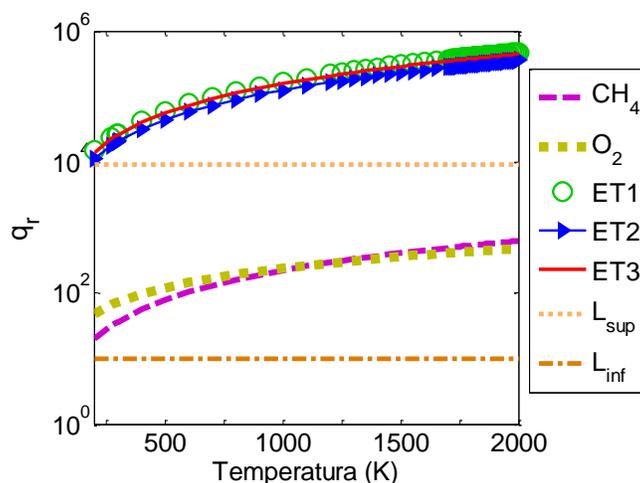


Figura 57. Comportamiento de la función de partición de rotación para el metano, el oxígeno y el estado de transición. El intervalo de Laidler (1987) está indicado como L_{inf} y L_{sup} .

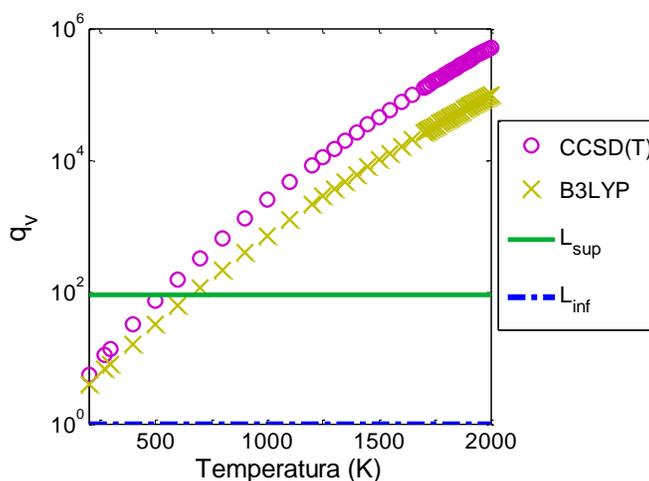


Figura 58. Comparación de la función de partición de vibración para el estado de transición con las frecuencias vibracionales de CCSD(T) y B3LYP. El intervalo de Laidler (1987) está indicado como L_{inf} y L_{sup} .

La Figura 59 muestra el comportamiento de la fórmula de la constante de velocidad de Srinivasan *et al.* (FS): $k_{FS} = 3.37 \times 10^{-19} T^{2.745} \exp(-26041/T)$. También se incluye la figura el intervalo experimental (IE) (1655-1822 K), y el comportamiento de k_{ET1} , k_{ET2} y k_{ET3} . Estas últimas fueron calculadas con los valores de vibración del método CCSD(T). Nótese que, al emplear el cociente k_{ETi}/k_{FS} (Tabla 48), las evoluciones de ET1, ET2 y ET3 se asimilan al comportamiento de la FS después del IE: i) 1840-1890K para ET1, ii) 1860-1900 K para ET2, iii) 1850-1890 K para ET3. Por otro lado, al usar los valores de las vibraciones del método B3LYP, k_{ET1} , k_{ET2} y k_{ET3} , convergen con k_{FS} cerca del IE (1655-1822 K), ver la Figura 60 y la Tabla 49.

Por debajo de los 1200 K, las constantes de velocidad obtenidas con CCSD(T) y B3LYP no son capaces de reproducir el comportamiento dado por la FS, aunque su validez se encuentra en el intervalo experimental, *i.e.* 1655-1822, donde k_{ET1} , k_{ET2} y k_{ET3} convergen.

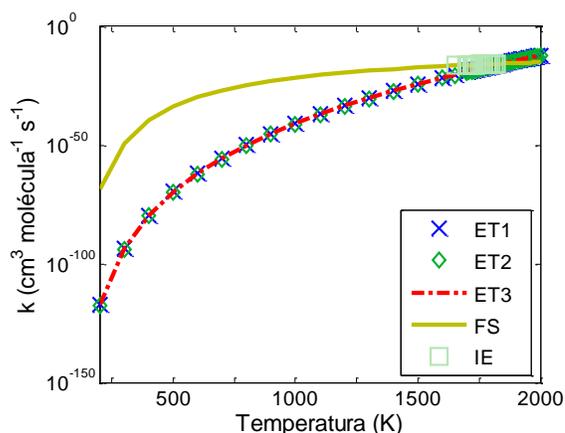


Figura 59. Comparación de los valores de la constante de velocidad obtenidos con la fórmula de Srinivasan *et al.* (FS) y las obtenidas con la TCET para las tres geometrías del estado de transición al emplear las frecuencias vibracionales de CCSD(T): i) ET1, del método CCSD(T), ii) ET2, del método B3LYP, y iii) ET3 una geometría sencilla propuesta. También se muestra el intervalo experimental (IE) realizado por Srinivasan *et al.* (2007).

Tabla 48. Cociente entre los valores de la constante de velocidad para cada estado de transición con las frecuencias de vibración de CCSD(T) y la fórmula de Srinivasan *et al.* (k_{ETi}/k_{FS}).

TEMPERATURA(K)	k_{TS1}/k_{FS}	k_{TS2}/k_{FS}	k_{TS3}/k_{FS}
1650	2.00×10^{-4}	8.74×10^{-5}	1.70×10^{-4}
1700	2.05×10^{-3}	8.97×10^{-4}	1.75×10^{-3}
1750	2.00×10^{-2}	8.76×10^{-3}	1.71×10^{-2}
1800	1.86×10^{-1}	8.16×10^{-2}	1.59×10^{-1}
1810	2.90×10^{-1}	1.27×10^{-1}	2.47×10^{-1}
1820	4.49×10^{-1}	1.97×10^{-1}	3.83×10^{-1}
1830	6.96×10^{-1}	3.05×10^{-1}	5.94×10^{-1}
1840	1.08	4.71×10^{-1}	9.18×10^{-1}
1850	1.66	7.26×10^{-1}	1.42
1860	2.56	1.12	2.18
1870	3.93	1.72	3.35
1880	6.03	2.64	5.15
1890	9.24	4.05	7.89
1900	1.41×10^1	6.19	1.21×10^1

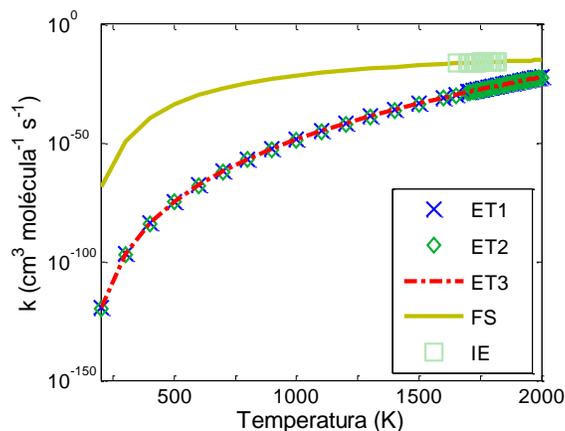


Figura 60. Comparación de los valores de la constante de velocidad obtenidos con la fórmula de Srinivasan *et al.* (FS) y las obtenida con la TCET para las tres geometrías del estado de transición al emplear las frecuencias vibracionales de B3LYP.

Tabla 49. Cociente entre los valores de la constante de velocidad para cada estado de transición con las frecuencias de vibración de B3LYP y la fórmula de Srinivasan *et al.* (k_{ETi}/k_{FS}).

TEMPERATURA(K)	k_{TS1}/k_{FS}	k_{TS2}/k_{FS}	k_{TS3}/k_{FS}
1650	7.30×10^{-14}	3.20×10^{-14}	6.23×10^{-14}
1700	6.02×10^{-13}	2.64×10^{-13}	5.14×10^{-13}
1750	4.77×10^{-12}	2.09×10^{-12}	4.07×10^{-12}
1800	3.64×10^{-11}	1.59×10^{-11}	3.11×10^{-11}
1810	5.44×10^{-11}	2.38×10^{-11}	4.64×10^{-11}
1820	8.12×10^{-11}	3.56×10^{-11}	6.93×10^{-11}
1830	1.21×10^{-10}	5.30×10^{-11}	1.03×10^{-10}
1840	1.80×10^{-10}	7.89×10^{-11}	1.54×10^{-10}
1850	2.68×10^{-10}	1.17×10^{-10}	2.28×10^{-10}
1860	3.97×10^{-10}	1.74×10^{-10}	3.39×10^{-10}
1870	5.88×10^{-10}	2.58×10^{-10}	5.02×10^{-10}
1880	8.71×10^{-10}	3.81×10^{-10}	7.43×10^{-10}
1890	1.29×10^{-9}	5.63×10^{-10}	1.10×10^{-9}
1900	1.90×10^{-9}	8.31×10^{-10}	1.62×10^{-9}

7.5 Conclusiones

La metodología de la TCET fue usada para encontrar el valor de la constante de la oxidación del metano de una forma sencilla y con poco tiempo de cálculo en una computadora de escritorio. La TCET está basada en la teoría de tres cuerpos propuesta en la formulación de London, Eyring y Polanyi con las correcciones de Sato y en la Mecánica Estadística a través de funciones de partición de los reactivos y el ET. Este estudio mostró que la TCET es capaz de reproducir los resultados obtenidos tanto por experimentación, para la energía de activación, como por cálculos *ab initio*, para la constante cinética, en el intervalo experimental (1655-1822 K). Además, la exactitud de la constante de velocidad depende fuertemente de las funciones de partición, que a su vez tienen una estrecha relación con los niveles de energía del sistema, los momentos de inercia y las frecuencias de vibración.

Durante el desarrollo de la metodología se encontraron constantes de Sato negativas, que pueden estar relacionadas con la interacción electrónica entre una molécula lineal (oxígeno) y otra no lineal; se requiere más trabajo con otros sistemas para comprender este tipo de interacciones. Es recomendable emplear óptimos valores de la energía de ruptura de enlace para un adecuado cálculo del parámetro β de las ecuaciones de Morse y antimorse. El cálculo de las funciones de partición no es difícil para moléculas lineales como el oxígeno molecular, lo que no es lo mismo para moléculas no lineales como el ET y el metano, pues este tipo de moléculas presentan una alta dependencia de la función de partición de rotación. Por otro lado, la sensibilidad de la metodología a la geometría del ET fue analizada a través de tres propuestas: dos fueron construidas con cálculos *ab initio*, una con CCSD(T) y otra con B3LYP, y una tercera con una geometría sencilla basada en la experiencia química. Inevitablemente, se encontraron discrepancias entre las frecuencias de vibración obtenidas por CCSD(T) y B3LYP para el ET, que influyen en el cálculo de las funciones de partición de vibración. Sin embargo, comportamientos similares de la constante de velocidad con respecto a la temperatura fueron obtenidos cuando se compararon las geometrías entre sí.

En este trabajo se ha presentado una molécula más compleja (metano) que las dadas como ejemplos en el texto de Laidler y se encontraron algunas diferencias respecto a los intervalos de

los valores de las funciones de partición allí expuestos, por lo que es posible corregir dichos intervalos si se acumula más evidencia con otros sistemas no lineales.

CAPÍTULO 8

Conclusiones y perspectivas

La ingeniería del RS fue abordada en este trabajo desde un punto de vista químico para comprender dos cinéticas primordiales en la gestión del mismo: la generación y la combustión de metano, con un sistema de reacciones globales y una reacción elemental, respectivamente. Para la generación de metano, se plantearon dos metodologías: i) una continua, mediante un sistema dinámico, y ii) una discreta, con el empleo de un autómata celular. La combustión de metano se abordó con la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ por medio de la Teoría Convencional del Estado de Transición. Los objetivos trazados en este trabajo fueron cumplidos. A continuación se proponen varias perspectivas y se expresan las conclusiones generales para cada tema.

El modelo dinámico considera en su diseño: i) la cinética química global de la materia orgánica, el ácido acético y el metano, ii) la difusión del sustrato en el medio heterogéneo y tortuoso, a través de la Cinética Química Fractal asociada a la metanogénesis, iii) la cinética microbiológica, también de forma global, de las bacterias metanógenas bajo la forma de un autocatalizador, iv) la inhibición ácida de estas bacterias por medio de un nivel de acidez crítico y, v) la incorporación de zonas permeables y reactivas en el modelo con el factor de percolación. Luego, al usar la Cinética Química Fractal y la Teoría de Percolación en el sistema dinámico, se adquiere una mejor caracterización del medio heterogéneo y tortuoso.

Los resultados del modelo dinámico confirman la hipótesis de que la inhibición ácida explícita, *i.e.* incluida en el sistema de EDO, produce el comportamiento errático de la producción de metano, al contener las condiciones para tal proceso que, junto con la cinética química fractal, reducen el rendimiento de metano. Por otra parte, el factor de percolación confirma que existen zonas permeables y reactivas en donde se realiza la metanogénesis y, por tal motivo, es un parámetro que lleva implícita la inhibición ácida, o mejor dicho, representa las zonas en donde la influencia de la inhibición ácida es menor. Lo anterior ratifica la primera hipótesis de este trabajo, es decir, en los racimos de percolación se lleva a cabo la mayor conversión de materia orgánica a metano. El modelo MOABM se descarta como un modelo viable para el sistema aquí tratado. Luego, el factor de percolación puede emplearse directamente en los modelos de Hoeks y MO, pero no así en los modelos MOA y MOAB, debido a que estos consideran explícitamente la inhibición. No obstante, el factor de percolación sirve para acotar el intervalo del nivel de acidez crítico del modelo dinámico complejo. Este factor debe emplearse sin condiciones de inhibición en el sistema de EDO para no sobreponer el mismo concepto.

El modelo dinámico tanto en su forma sencilla como compleja, pone en evidencia el desacierto de los modelos actualmente usados en el RS, que están concebidos para cinéticas de primer orden en medio homogéneo (en solución). Luego, en el modelo dinámico, la Cinética Química Fractal impone el retraso de la cinética y, el factor de percolación (inhibición ácida implícita), disminuye significativamente el rendimiento, como a su vez lo hace el nivel de acidez crítico (inhibición ácida explícita). Por lo tanto, el modelo Hoeks AG resulta provechoso, pues considera la inhibición ácida (el factor de percolación) conjuntamente con la fractalidad, para estimar los bajos rendimientos vistos en campo de una forma sencilla y práctica.

La aplicación del modelo dinámico complejo a los datos experimentales de Martin *et al.* (1997), demuestra que el modelo es útil para la digestión en estado sólido por lote, a pesar de la ausencia de residuos inertes en la composición y que para tal caso, la utilización de $h = 1/5$ es acertado. Así también, el empleo del factor de percolación permite entender que la forma de llenado de los reactores, en cuanto a la distribución espacial, es la diferencia crucial entre un máximo rendimiento debido a la formación de los racimos de percolación y la inhibición casi total de la generación de metano.

No cabe duda que el modelo dinámico complejo debe ser confrontado con experimentos en reactores anaerobios, cuyos medios contengan una fracción inerte que aporte tortuosidad al medio y, además, reportar datos esenciales para la comparación: el rendimiento, el volumen total de metano obtenido y, si es posible, medir la concentración de ácido acético en el lixiviado para facilitar la determinación de la fase de generación en la que se encuentran. Asimismo, resulta necesario un análisis adimensional de los modelos MOA y MOAB para entender su sensibilidad a diferentes valores de la concentración inicial de las especies participantes y la relación que guardan con las constantes cinéticas. En el caso específico del modelo MOAB, hay que estudiar la relación que guardan las bacterias metanógenas con el factor de percolación, pues aquí se encontró que en el racimo de percolación infinito el rendimiento de metano es casi nulo, lo que contradice la hipótesis planteada. Además, para este modelo, puede ser necesaria la aplicación de otras herramientas que propicien el tiempo lag en la generación de metano al inicio de la cinética, como las ecuaciones diferenciales con retraso (Erneux, 2009). Hay que mencionar que el modelo dinámico complejo es para una sola capa, así que requiere implementarse para varias de éstas como en el caso de Hoeks AG.

En el sistema dinámico complejo fueron incluidas las bacterias metanógenas como una especie química a través del modelo MOAB. Asimismo, se introdujo la cinética de Monod en este modelo para conformar la versión MOABM y, así, representar a dichas bacterias como una especie biológica. El modelo MOABM no permite la introducción de la inhibición ácida de las bacterias metanógenas por el sustrato (ácido acético) mediante el modelo de Monod, al provocar una alta inhibición que casi extingue la generación de metano, por lo que otros modelos microbiológicos pueden ser explorados, e incluso, bajo la inhibición del producto (Han y Levenspiel, 1988).

El autómata celular requirió en primera instancia, la construcción de redes correlacionadas con una nueva metodología donde un parámetro de amortiguamiento (λ) fue introducido, lo que dio eficiencia en la búsqueda de los valores del coeficiente de correlación (ξ). Sólo tres redes fueron estudiadas, por lo que falta entender relaciones importantes entre los parámetros de las redes, por ejemplo entre ξ y d_s . Luego, sólo se consideró una celda generadora de metano, que aunado a lo anterior, hace necesario tomar los resultados como preliminares. A pesar de esto, el autómata mostró que en las redes correlacionadas se forman las zonas *protectoras* que

menciona Martin (2001), por lo que una amplia investigación de su comportamiento es prometedora para ahondar en el conocimiento de la cinética de metano en RS.

Este trabajo ha permitido el establecimiento de una metodología para el estudio de la generación de metano por medio de un autómata celular, por lo que hay varias sugerencias para trabajos futuros. Primero, se propone la variación en la composición y la distribución de los residuos. Luego, variar el valor del número adimensional A_d (número de partículas de ácido a difundir) para conocer más sobre el comportamiento del autómata celular frente a esta variable, sobre todo para entender el tiempo lag. En este trabajo se hicieron los experimentos para una sola celda generadora de metano, por lo que habrá que variar su posición y aumentar su número. Una variante adicional sería el colocar más celdas generadoras y activarlas a diferentes tiempos para entender su efecto sobre el tiempo lag. El empleo de varias redes con diferente longitud de correlación que cubran el intervalo $\xi = (0, 15)$ es altamente recomendable para estudiar la tendencia de los parámetros utilizados en el autómata. También hay que entender a fondo el comportamiento de la construcción de las redes por medio del parámetro de amortiguamiento y medir su dimensión espectral (d_s) para aclarar su relación con h y ξ . Por último, hay que mencionar que el uso de números adimensionales y superficies de respuesta fueron piezas claves en la planeación de los experimentos numéricos.

En la combustión de metano se estudio la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$, que es la reacción que desencadena un complejo sistema de reacciones elementales. La TCET y la ecuación de London, Eyring, Polanyi y Sato fue empleada para obtener la superficie de energía potencial, la energía de activación y la constante cinética de dicha reacción. La energía de activación y los valores de la constante cinética determinados coincidieron con los valores experimentales y teóricos reportados en la literatura, obtenidos por medio de la técnica de tubo de choque y el método *Coupled Cluster*, respectivamente, con lo que se confirma la hipótesis de que dicha reacción puede ser tratada como una interacción de tres cuerpos. Así, la metodología de la TCET permitió el manejo de una forma sencilla y rápida del estado de transición de la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ a altas temperaturas ($>1\ 500\text{K}$) en un medio gaseoso (homogéneo).

La combustión de hidrocarburos de cadena corta como el metano ha sido y sigue siendo ampliamente estudiada, por lo que técnicas novedosas como la TCET resultan aceptadas. Sin embargo, por la experiencia adquirida en este trabajo, es una temática que todavía requiere estudios experimentales. Luego, en el RS se complica la combustión al presentarse contaminantes como el ácido sulfhídrico y, además, hacer eficiente la captura del biogás es un gran desafío, por lo que estas temáticas en torno a la oxidación del metano pueden tratarse en futuros estudios.

Finalmente, este trabajo permitió adquirir una gran práctica en la aplicación de la Química Básica a problemas de la Ingeniería Ambiental: la disposición final de los RSU y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, problemas considerados en la agenda ambiental pública y que, con más estudios como este, pueden convertir al RS (a la DESL, en general) en una alternativa viable, por su predictibilidad, para reducir el uso de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica en nuestro país. Además, el RS ha abierto un camino en el estudio de medios complejos, debido a la heterogeneidad y correlaciones entre los componentes de este medio de reacción, mismas condiciones que se pueden encontrar tanto en los sistemas químicos como en los biológicos... Después de todo, la Naturaleza es compleja.

BIBLIOGRAFÍA

- Aceves-Lara, C., Aguilar-Garnica, E., Alcaraz-González, V., González-Reynoso, O., Steyer, J. P., Domínguez-Beltrán, J., González-Álvarez, V. (2005). Kinetic parameters estimation in an anaerobic digestion process using successive quadratic programming. *Water Science & Technology*, 52 (1-2), 419-426.
- Aldana-Espitia, N., Botello-Álvarez, J., Rivas-García, P., Cerino-Córdova, F., Bravo-Sánchez, M. G., Abel-Seabra, J., Estrada-Baltazar, A. (2017). Environmental impact mitigation during the solid waste management in an industrialized city in Mexico: An approach of Life Cycle Assessment. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16 (2), 563-580.
- Alexander, S., Orbach, R. (1982). Density of states on fractals: "fractons". *Journal de Physique*, 43 (17), 625-631.
- Amini, H. R. (2012). Determination of first-order landfill gas modeling parameters and uncertainties. *Waste Management*, 32 (2), 305–316.
- Amini, H. R., Reinhart, D. R., Mackie, K. R. (2012). Determination of first-order landfill gas modeling parameters and uncertainties. *Waste Management*, 32 (2), 305-316.
- Amini, H., Reinhart, D., Niskanen, A. (2013). Comparison of first-order-decay modeled and actual field measured municipal solid waste landfill methane data. *Waste Management*, 33 (12), 2720–2728.
- Anacker, L., Kopelman, R. (1984). Fractal chemical kinetics: Simulations and experiments. *Journal of Chemical Physics*, 81 (12), 6402-6403.
- Anacker, L., Kopelman, R., Newhouse, J. (1984). Fractal chemical kinetics: Reacting random walkers. *Journal of Statistical Physics*, 36 (5-6), 591-603.
- Andreottola, G., Cossu, R., Riszkowski, M. (2019). Landfill gas generation modeling. En R. C. Stegmann (Ed.), *Solid waste landfilling. Concepts, processes, technologies*. Elsevier.
- Aranda De la Teja, C. (2003). Estudio experimental sobre la digestión de materia orgánica en sistemas anaerobios no agitados: Influencia de las propiedades de mojado. *Tesis de Licenciatura, UPIBI-IPN*. México.

-
- Aranda De la Teja, C. (2009). Producción de metano en relleno sanitario: aproximación dinámico-fractal. *Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa*. México.
- Aranda-de la Teja, C., Domínguez-Ortiz, A., Esparza-Schulz, M. (2020). Application of percolation theory and fractal geometry to landfill methane production. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19 (1), 205-214.
- Arvizu, J., Huacuz, J. (2003). Biogás de rellenos sanitarios para producción de electricidad. *Boletín IIE*, octubre-diciembre, 118-123.
- Ase, P., Bock, W., Snelson, A. (1986). Alkylperoxy and alkyl radicals. 1. Infrared spectra of CH₃O₂ and CH₃O₄CH₃ and the ultraviolet photolysis of CH₃O₂ in argon+oxygen matrices. *Journal of Physical Chemistry*, 90 (10), 2099-2109.
- Bareither, C., Wolge, G., McMahon, K., Benson, C. (2013). Microbial diversity and dynamics during methane production from municipal solid waste. *Waste Management*, 33, 1982-1992.
- Barlaz, M. A. (2000). Yard trimmings and landfill gas production. *Biocycle*, 41 (7), 19-20.
- Barlaz, M., Chanton, J., Green, R. (2009). Controls on landfill gas collection efficiency: instantaneous and lifetime performance. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59 (12), 1399-1404.
- Baulch, D.L., Bowman, C.T, Cobos, C.J., Cox, R.A., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J.; Stocker, D.; Troe, J., Tsang, W., Walker, R.W., Warnatz, J. (2005). Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34, 757-1397.
- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J. (1992). Evaluated kinetic data for combustion modeling. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 21 (3), 411-734.
- Ben-Avraham, D., Havlin, S. (2000). *Diffusion and reactions in fractals and disordered systems*. Cambridge: Cambridge.
- Blanco, G., Santall, E., Córdova, V., Levy, A. (2017). *Generación de electricidad a partir de biogás capturado de residuos sólidos urbanos: Un análisis teórico-práctico*. Nota técnica N° IDB-TN-1260, Banco Interamericano de Desarrollo, División de Energía.

-
- Bogner, J., Spokas, K. (1993). Landfill CH₄: Rates, fates, and role in global carbon cycle. *Chemosphere*, 26 (1-4), 369-386.
- Boulanger, A., Pinet, E., Bouix, M., Bouchez, T., Mansour, A. (2012). Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential. *Waste Management*, 32, 2258-2265.
- Bunde, A., Havlin, S., Nossal, R., Stanley, H., Weiss, G. (1985). On controlled diffusion-limited drug release from a leaky matrix. *The Journal of Chemical Physics*, 83 (11), 5909-5913.
- Cordero Sánchez, S. (1998). Simulación de redes porosas por métodos de Monte Carlo. *Tesis de Maestría, UAM Iztapalapa* . México.
- Cruz Vázquez, R. (2012). Lotka-Volterra en medios tortuosos y mal agitados: estudio in silico. *Tesis de Maestría, UAM Iztapalapa* . México.
- Cruz, O., Hidalgo, R., Alas, S., Cordero, S., Meraz, L., López, R., Domínguez, A. (2011). Is the Alexander-Orbach conjecture suitable for treating diffusion in correlated percolation clusters? *Adsorption Science & Technology*, 29 (7), 663-676.
- Chakraborty, M. S. (2011). Methane emission estimation from landfills in Delhi: A comparative assessment of different methodologies. *Atmospheric Environment*, 45 (39), 7135-7142.
- Chanton, J., Liptay, K. (2000). Seasonal variation in methane oxidation in a landfill cover soil as determined by an in situ stable isotope technique. *Global Biogeochemical Cycles*, 14 (1) , 51-60.
- Daccord, G. (1987). Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid. *Physical Review Letters*, 58 (5), 479-482.
- De Gioannis, G., Muntoni, A., Cappai, G., Milia, S. (2009). Landfill gas generation after mechanical biological treatment of municipal solid waste. Estimation of gas generation rate constants. *Waste Management*, 29, 1026-1034.
- Del-Castillo-Negrete, D., Carreras, B. A., Lynch, V. (2003). Front dynamics in reaction-diffusion systems with Lévy flights: A fractional diffusion approach. *Physical Review Letters*, 91 (1), 018302-1-018302-4.
- Demongeot, J., Françoise, J.-P., Nerini, D. (2009). From biological and clinical experiments to mathematical models. *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367 (1908), 4657-4663.

-
- Deutsch, A., Dormann, S. (2005). *Cellular automaton modeling of biological pattern formation*. (N. Bellomo, Ed.) Boston, EUA: Birkhäuser.
- Di Trapani, D., Mannina, G., Nicosia, S., Viviani, G. (2018). Biogas from municipal solid waste landfills: a simplified mathematical model. *Water Science & Technology*, 77 (10), 2426-2435.
- Eleazer, W., Odle, W., Wang, Y.-S., Barlaz, M. (1997). Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory-scale landfills. *Environmental Science and Technology*, 31 (3), 911-917.
- El-Fadel, M., Findikakis, A., Leckie, J. (1989). A numerical model for methane production in managed sanitary landfills. *Waste Management & Research*, 7, 31-42.
- El-Fadel, M., Findikakis, A., Leckie, J. (1996). Numerical modelling of generation and transport of gas and heat in landfills i. Model formulation. *Waste Management & Research*, 14, 483-504.
- El-Fadel, M., Findikakis, A., Leckie, J. (1997). Numerical modelling of generation and transport of gas and heat in sanitary landfills iii. Sensitivity analysis. *Waste Management & Research*, 15, 87-102.
- EPA-COCEF-ICMA. (2011). *Guía para el aprovechamiento del gas metano en rellenos sanitarios*.
- Epstein, I. R. (1990). Differential delay equations in chemical kinetics: Some simple linear model. *Journal of Chemical Physics*, 92 (3), 1702-1712.
- Epstein, I. R., Pojman, J. A. (1998). *An introduction to nonlinear chemical dynamics. Oscillations, waves, patterns, and chaos*. (D. G. Truhlar, Ed.) New York: Oxford University Press.
- Erneux, T. (2009). *Applied delay differential equations*. New York: Springer.
- Evans, C. M., Findley, G. L. (1999). A new transformation for the Lotka-Volterra problem. *Journal of Mathematical Chemistry*, 25, 105-110.
- Fang, H., Kwong, T. (1995). Anaerobic digestion of starch particulates in an upflow sludge blanket filter reactor. *Environmental Technology*, 16 (1), 13-23.

-
- Galindo Hernández, F., Méndez Ruiz, F. (2003). Determinación de la energía de activación para la reacción de H+H₂ mediante el cálculo de superficies de energía potencial. *Revista Mexicana de Física*, 49 (3), 264-270.
- Goel, N. S., Maitra, S. C., Montroli, E. (1971). On the Volterra and other nonlinear models of interacting populations. *Reviews of Modern Physics*, 43 (2).
- Halvadakis, C., Findikakis, A., Papelis, C., Leckie, J. (1988). The Mountain View controlled landfill project field experiment. *Waste Management & Research*, 6, 103-114.
- Han, K.; Levenspiel, O. (1988). Extended Monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, 32, 430-437
- Havlin, S., Ben-Avraham, D. (2002). Difusion in disordered media. *Advances in Physics*, 51 (1), 187-292.
- Hering, R. H. (1990). Oscillations in Lotka-Volterra systems of chemical reactions. *Journal of Mathematical Chemistry*, 5, 197-202.
- Hidalgo-Olguín, D.R.; Cruz-Vázquez, R.O.; Alas-Guardado, S.J.; Domínguez-Ortiz, A. (2015) *Trans. Porous Media*, 107, 717–729.
- Hoeks, J. (1983). Significance of biogas production in waste tips. *Waste Management & Research*, 1, 323-335.
- Isichenko, M. (1992). Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Reviews of Modern Physics*, 64 (4), 961-1043.
- Kalman, D. Dot products, spherical coordinates, and 109°. *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, 13 (4), 493-494.
- Kamalan, H., Sabour, M., Shariatmadari, N. (2011). A review in available landfill gas models. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4 (2), 79-92.
- Kier, L., Seybold, P., Cheng, C.-K. (2005). *Cellular Automata Modeling of Chemical Systems. A textbook and laboratory manual*. Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- King, G. (1978). Autocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 7, 297-316.
- Knox, J. (1971). *Molecular partition functions*. London: Wiley-Interscience.
- Kopelman, R. (1986). Rate processes on fractals: Theory, simulations, and experiments. *Journal of Statistical Physics*, 42 (1/2), 185-200.

-
- Kopelman, R. (1988). Fractal reaction kinetics. *Science*, 241, 1620-1626.
- Kozma, G., Nachmias, A. (2009). The Alexander-Orbach conjecture hold in high dimensions. *Inventiones mathematicae*, 178, 635.
- Krause, M., Chickering, G., Townsend, T. (2016a). Translating landfill methane generation parameters among first-order decay models. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66, 1084-1097.
- Krause, M., Chickering, G., Townsend, T., Reinhart, D. (2016b). Critical review of the methane generation potential of municipal solid waste. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46 (13), 1117–1182.
- Laidler, K. J. (1987). *Chemical kinetics* (3a. edición ed.). New York: Harper Collins.
- Lakshmiathan, P., Sughosh, P., White, J., Sivakumar Babu, G. (2017). Experimental and modelling studies on a laboratory scale anaerobic bioreactor treating mechanically biologically treated municipal solid waste. *Waste Management & Research*, 35 (7), 700-708.
- Lemon, W., Hase, W. (1987). A potential energy function for the hydroperoxyl radical. *Journal of Physical Chemistry*, 91 (6), 1596-1602.
- Lenormand, R., Daccord, G. (1988). Flow patterns in porous media. En H. Stanley, & N. Ostrowsky (Edits.), *Random fluctuations and pattern growth. Experiments and models.* (págs. 69-74). Dordrecht, Netherlands: Springer.
- Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR). (8 de octubre de 2003). *Diario Oficial de la Federación* . México.
- Liu, Y. (2007). Overview of some theoretical approaches for derivation of the Monod equation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73, 1241-1250.
- Liu, Y., Liu, Z., Lv, G., Jiang, L., Sun, J. (2006). Product polarization distribution: Stereodynamics of the reactions $Cl+CH_4 \rightarrow HCl+CH_3$ and $Cl+CD_4 \rightarrow DCl+CD_3$. *Chemical Physics Letters*, 423, 157-164.
- Lotka, A. (1920). Analytical note on certain rhythmic relations in organic systems. *Proceedings of National Academy of Sciences. Biology*, 6, 410-415.
- Lotka, J. A. (1909). Contribution to the Theory of Periodic Reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, 14 (3), 271-274.

-
- Majdinasab, A., Yuan, Q. (2017). Performance of the biotic systems for reducing methane emissions from landfill sites: A review. *Ecological Engineering*, 104, 116-130.
- Majdinasab, A., Zhang, Z., Yuan, Q. (2017). Modelling of landfill gas generation: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 16, 361-380.
- Mandelbrot, B. B. (1997) La geometría fractal de la Naturaleza. Barcelona: Tusquets Editores. Tr. Josep Llosa.
- Martin, D. J. (2000). A novel mathematical model of solid-state digestion. *Biotechnology Letters*, 22, 91-94.
- Martin, D. J. (1999a). Mass transfer limitations in solid-state digestion. *Biotechnology Letters*, 21, 809-814.
- Martin, D. J. (1999b). Mass transfer limitations in anaerobic composting and their implications for seeding practice. *4th European Biosolids and Organic Residuals Conference* (págs. 49_1 - 49_13). Wakefields, UK: Aqua Enviro.
- Martin, D. J. (2001). The site of reaction in solid-state digestion. A new hypothesis. *Trans IChemE*, 79, 29-37.
- Martin, D. J., Potts, L. G., Reeves, A. (1997). Small-scale simulation of waste degradation in landfills. *Biotechnology Letters*, 19 (7), 683-685.
- Mayagoitia, V., Rojas, F., Pereyra, V., Zgrablich, G. (1989). Mechanistic study of surface processes on adsorbents I. Statistical description of adsorptive surfaces. *Surface Science*, 221 (1-2), 394-408.
- Mehta, R., Barlaz, M., Yazdani, R., Augenstein, D., Bryars, M., Sinderson, L. (2002). Refuse decomposition in the presence and absence of leachate recirculation. *Journal of Environmental Engineering*, 128 (3), 228-236.
- Meraz, L., Domínguez, A. (1998). A calorimetric description of the digestion of organic matter in landfills. *The Chemical Educator*, 3 (6), 1-6.
- Meraz, R. (1997). Decharge controlée et production de biogaz: Etude expérimentale et modélisation sur un site industriel et à l'échelle pilote. *Tesis de doctorado de L'Institut National Polytechnique de Toulouse*. Toulouse, Francia.
- Meraz, R.L., Vidales, A.M., Domínguez, A. (2004). A fractal-like kinetics equation to calculate landfill methane production. *Fuel*, 83, 73-80.

-
- Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, 3, 371-394.
- Mønster, J., Samuelsson, J., Kjeldsen, P., Scheutz, C. (2015). Quantification of methane emissions from 15 Danish landfills using the mobile tracer dispersion method. *Waste Management*, 35, 177–186.
- Moss, S., Coady, C. (1983). Potential-energy surfaces and transition-state theory. *Journal of Chemical Education*, 60 (6), 455-461.
- National Renewable Energy Laboratory (NREL). (1997). *Comparison of models for predicting landfill methane recovery*. Final report.
- Nielsen, J., Villadsen, J., Lidén, G. (2003). *Bioreaction engineering principles* (Segunda ed.). Nueva York: Springer.
- NOM-083-SEMARNAT-2003. (20 de octubre de 2004). Norma Oficial 083. Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial. *Diario Oficial de la Federación*. México.
- Páez Lara, M. (2011). *Escalado de la producción industrial de levadura de panificación usando dos reactores modelo y un bio-reactor prototipo*. Tesis de Licenciatura, Escuela Politécnica Nacional, Quito.
- Palasota, J., Deming, S. (1992). Central composite experimental designs: Applied to chemical systems. *Journal of Chemical Education*, 69 (7), 560-563.
- Pavlostathis, S., Giraldo-Gomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science & Technology*, 24 (8), 35-59.
- Pawłowska, M., Stępniewski, W. (2006). Biochemical reduction of methane emission from landfills. *Environmental Engineering Science*, 23 (4), 666-672.
- Pensin, Y., Climenhaga, V. (2009). *Lectures on fractal geometry and dynamical systems*. Providence, RI: AMS.
- Plasson, R., Brandenburg, A., Jullien, L., Bersini, H. (2011). Autocatalyses. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 8073-8085.
- Pohland, F.G., Harper, S.R. (1985). *Critical review and summary of leachate and gas production from landfills*. United States Environmental Protection Agency.

-
- Rada, E., Ragazzi, M., Stefani, P., Schiavon, M., Torretta, V. (2015). Modelling the potential biogas productivity range from a MSW landfill for its sustainable exploitation. *Sustainability*, 7, 482-495.
- Ree, J., Kim, Y., Shin, H. (2007). Classical trajectory study of the formation of XeH and XeCl⁺ in the Xe⁺⁺HCl collision. *The Journal of Chemical Physics*, 127 (5), 054304-1-054304-13.
- Reichel, T., Ivanova, L., Beaven, R., Haarstrick, A. (2007). Modeling decomposition of MSW in a consolidating anaerobic reactor. *Environmental Engineering Science*, 24 (8), 1072-1083.
- Riccardo, J., Pereyra, V., Zgrablich, G., Rojas, F., Mayagoitia, V., Kornhauser, I. (1993). Characterization of energetic surface heterogeneity by a dual site-bond model. *Langmuir*, 9 (10), 2730-2736.
- Rothschild, W. (1998). *Fractals in Chemistry*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Sahimi, M. (1993). Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing. *Reviews of Modern Physics*, 65 (4), 1393-1537.
- Sanchez, R. T. (2007). Computer simulation of gas generation and transport in landfills. III: Development of landfills' optimal model. *Chemical Engineering Science*, 62 (22), 6378-6390.
- Sato, S. (1955). On a new method of drawing the potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, 23, 592-593.
- Scheutz, C., Cassini, F., De Schoenmaeker, J., Kjeldsen, P. (2017). Mitigation of methane emissions in a pilot-scale biocover system at the AV Miljø landfill Denmark: 2. Methane oxidation. *Waste Management*, 63, 203-212.
- Sel, I., Çakmakçı, M., Özkaya, B., Güreli, F. (2017). BMP estimation of landfilled municipal solid waste by multivariate statistical methods using specific waste parameters: case study of a sanitary landfill in Turkey. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19, 1479-1487.
- SEMARNAT. (10 de enero de 2017). Recuperado el 25 de julio de 2019, de Residuos sólidos urbanos : www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/residuos-solidos-urbanos-rsu
- SEMARNAT. (2014). *El medio ambiente en México. 2013-2014*. Recuperado el 6 de julio de 2018, de Residuos sólidos urbanos: http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/07_residuos/7_1_2.html

-
- Shaw, R. (1978). Semi-empirical extrapolation and estimation of rate constants for abstraction of H from methane by H, O, HO and O₂. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* , 7 (3), 1179-1190.
- Shelley, M., Nixon, W., Bleckmann, C., Colborn, P., Benter, B. (2001). Dynamic simulation of landfill waste stabilization. *Journal of Environmental Engineering* , 127 (12), 1100-1110.
- Skinner, G., Lifshitz, A., Scheller, K., Burcat, A. (1972). Kinetics of methane oxidation. *The Journal of Chemical Physics* , 56 (8), 3853-3861.
- Soderblom, D., Hillenbrand, L., Jeffries, R., Mamajek, E., Naylor, T. (2014). Ages of young stars. En H. Beuther, R. S. Klessen, C. P. Dullemond, T. Henning (Edits.), *Protostars and planets VI* (págs. 219-241). Tucson: The University of Arizona.
- Solera, R., Romero, L., Sales, D. (2001). Measurement of microbial numbers and biomass contained in thermophilic anaerobic reactors. *Water Environment Research* , 73 (6), 684-690.
- Srinivasan, N., Michael, J., Harding, L., Klippenstein, S. (2007). Experimental and theoretical rate constants for CH₄+O₂-->CH₃+HO₂. *Combustion and Flame* , 149, 104-111.
- Staley, B., De los Reyes III, F., Barlaz, M. (2011). Effect of spatial differences in microbial activity, pH, and substrate levels on methanogenesis initiation in refuse. *Applied and Environmental Microbiology* , 77 (7), 2381-2391.
- Stauffer, D., Aharony, A. (1991). *Introduction to percolation theory* (segunda ed.). Londres: Taylor and Francis.
- Stepniewski, W., Pawlowska, M., Widomski, M., Pawlowski, A., Hung, Y.-T. (2014). Landfilling of municipal solid waste in Europe. En N. K. Shammas, L. K. Wang, Y.-T. Hung (Edits.), *Handbook Of Environment And Waste Management* (Vol. Volume 2: Land And Groundwater Pollution Control, págs. 287-314). New Jersey: World Scientific.
- Stroot, P., Saikaly, P., Oerther, D. (2005). Dynamic growth rates of microbial populations in activated sludge systems. *Journal of Environment Engineering* , 131 (12), 1698-1705.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. (1993). *Integrated solid waste management*. New York: McGraw-Hill.
- Thompson, S., Sawyer, J., Bonam, R., Valdivia, J.E. (2009). Building a better methane generation model: Validating models with methane recovery rates from 35 Canadian landfills. *Waste Management* , 29 (7), 2085–2091.

-
- Tindall, J., Kunkel, J., Anderson, D. (1999). *Unsaturated zone Hydrology for scientist and engineers*. New Jersey: Prentice-Hall.
- Tintner, J., Kühleitner, M., Binner, E., Brunner, N., Smidt, E. (2012). Modeling the final phase of landfill gas generation from long-term observations. *Biodegradation* , 23, 407–414.
- Toffoli, T. (1984). Cellular automata as an alternative to (rather than an approximation of) differential equations in modeling physics. *Physica 10D* , 117-127.
- Tsang, W., Hampson, R. (1986). Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* , 15 (3), 1087-1279.
- Universidad de Valencia (UV). (2009). *Lección 9. Propiedades ópticas de los semiconductores*. Consultado el 23/jul/2019 en <https://www.uv.es/electfis/ef/Propsc.pdf>.
- US EPA. (2005). *Landfill Gas Emissions Model (LandGEM) Version 3.02 User's Guide*. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency.
- Vavilin, V. A., Angelidaki, I. (2005). Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnology and bioengineering* , 89 (1), 113-122.
- Vavilin, V. A., Jonsson, S., Ejlerthsson, J., Svensson, B. H. (2006). Modelling MSW decomposition under landfill conditions considering hydrolytic and methanogenic inhibition. *Biodegradation* , 17 (5), 389-402.
- Vavilin, V. A., Rytov, S., Lokshina, L., Pavlostathis, S., Barlaz, M. (2003). Distributed model of solid waste anaerobic digestion. Effects of leachate recirculation and pH adjustment. *Biotechnology and bioengineering* , 81 (1).
- Vavilin, V., Angelidaki, I. (2005). Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnology and bioengineering* , 89 (1), 113-122.
- Verma, M., Sreekrishnan, T. R., Tyagi, R. D. (2005). Cell agglomeration in acidogenic, mixed and methanogenic cultures at different loading and mixing conditions. *Environmental Technology* , 26 (7), 745-756.
- Vichniac, G. (1984). Simulating physics with cellular automata. *Physica 10D* , 96-116.

-
- Wang, X., Ben-Nun, M., Levine, R. (1995). Peripheral dynamics of the $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ reaction. *Chemical Physics*, 197, 1-17.
- Wang, Y.-S., Odle, W., Eleazer, W., Barlaz, M. (1997). Methane potential of food waste and anaerobic toxicity of leachate produced during food waste decomposition. *Waste Management & Research* (15), 149-167.
- Whalen, S., Reeburgh, W., Sandbeck, K. (1990). Rapid methane oxidation in a landfill cover soil. *Applied and environmental microbiology*, 56 (11), 3405-3411.
- Wolfram, S. (1984). Preface. *Physica 10D*, vii-xii.
- Zhang, F., Huang, C., Xie, B., Wu, X. (2019). Revisiting the chemical kinetics of $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ and its impact on methane ignition. *Combustion and Flame*, 200, 125-164.
- Zhu, R., Hsu, C.-C., Lin, M. (2001). Ab initio study of the $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ reaction: Kinetics, mechanism and product branching probabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 115 (1), 195-203.

GLOSARIO DE SIGLAS Y SÍMBOLOS

Siglas

2D	Dos dimensiones
AG	Acidogeométrico (modelo de Hoeks)
AGV	Ácidos grasos volátiles
B3LYP	<i>Beck's 3 parameters exchange, Lee, Yang and Parr correlation functional</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster single-doble and perturbative triple method</i>
EDO	Ecuaciones diferenciales ordinarias
ET	Estado de transición
IE	Intervalo experimental
LEPS	London, Eyring, Polangy y Sato (Energía potencial de)
LGPGIR	Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos
RS	Relleno sanitario
RSU	Residuos sólidos urbanos
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TCET	Teoría Convencional del Estado de Transición

Símbolos

α	Coeficiente R_0/L_0 , adimensional
β	Factor de percolación, adimensional
	Constante de interacción de Morse, Å^{-1}
Λ	Lagunaridad, adimensional
ξ	Longitud de correlación, adimensional
σ	Número de simetría, adimensional
φ	Fracción ocupada por el racimo de percolación infinito, adimensional
ω_e	Frecuencia de vibración, cm^{-1}
A	Ácido acético
	Concentración de ácido acético, kg/ton o adimensional

	Átomo de reactivo
A_0	Concentración inicial de ácido acético, kg/ton
A_d	Número de partículas de A para difundir
A_{ll}	Cantidad de partículas de A liberadas de una partícula de L
A_m	Cantidad de partículas de A para generar metano
A_C	Nivel de acidez crítico, kg/ton
	Número de partículas de A del nivel de acidez crítico
A_R	Valor inicial de partículas de A liberadas de una partícula de L
B	Bacteria metanógena
	Concentración de bacterias metanógenas, kg/ton
	Átomo de reactivo
	Celda generadora de metano
B_0	Concentración inicial de bacterias metanógenas, kg/ton
C	Átomo de producto
C_{ij}^0	Concentración inicial de RSU de la categoría i enterrada en el año j
$C^{xy}(r)$	Coefficiente de correlación de una red, adimensional
CH_4	Concentración de metano, m ³ /ton
$CH_{4,0}$	Concentración inicial de metano, m ³ /ton
d	Dimensión euclidiana, adimensional
d_f	Dimensión fractal, adimensional
d_s	Dimensión espectral, adimensional
d_w	Dimensión del caminante aleatorio, adimensional
D_e	Energía de disociación clásica, kJ/mol
E_{aM}	Energía potencial de antienlace o antiMorse, kJ/mol
E_C	Energía de activación, kJ/mol
E_{HL}	Energía potencial de la aproximación de Heitler-London
E_{LEP}	Energía potencial de London, Eyring y Polangi, kJ/mol
E_{LEPS}	Energía potencial de London, Eyring, Polangi y Sato, kJ/mol
E_M	Energía potencial de Morse, kJ/mol
h	Parámetro cinético fractal, adimensional
	Constante de Planck, J s
I	Residuo inerte
	Concentración de residuos inertes, kg/ton o adimensional

	Momento de inercia molécula diatómica
$I_A I_B I_C$	Momento de inercia de una molécula no lineal
J_{AB}	Energía de intercambio de una molécula diatómica AB , kJ/mol
k	Constante cinética clásica
k_0	Constante cinética de la degradación de residuos rápidamente biodegradables, sin valor
k_1	Constante cinética de la degradación de residuos rápidamente biodegradables (modelo MO), año ⁻¹ , año ^{-1+h}
	Constante cinética de la degradación de residuos moderadamente biodegradables, año ⁻¹
k_2	Constante cinética de la degradación de residuos moderadamente biodegradables (modelo MO), año ^{-1+h}
	Constante cinética de la degradación de residuos lentamente biodegradables, año ⁻¹
k_3	Constante cinética de la degradación de residuos lentamente biodegradables (modelo MO), año ^{-1+h}
	Constante cinética de la metanogénesis, año ^{-1+h} (MOA), (kg/ton) ⁻¹ año ^{-1+h}
k_4	Constante cinética de inhibición de la metanogénesis, (kg/ton) ⁻¹ año ⁻¹
k_B	Constante de Boltzman, J/K
k_i	Constante cinética de primer orden de la materia orgánica de categoría i
K	Coeficiente cinético de Kopelman
K_{AB}	Constante de Sato, adimensional
K_S	Constante de saturación, mol/kg
L	Residuos lentamente biodegradables
	Concentración de residuos lentamente biodegradables, kg/ton o adimensional
L_0	Concentración inicial de residuos lentamente biodegradables, kg/ton
	Producción potencial de metano de RSU bajo condiciones estándar, m ³ /ton
L_{inf}	Límite inferior de Laidler para la función de partición de traslación, rotación o vibración, m ⁻³ , adimensional, adimensional
L_{sup}	Límite superior de Laidler para la función de partición de traslación, rotación o vibración, m ⁻³ , adimensional, adimensional
m	Masa reducida, kg
M	Residuos moderadamente biodegradables
	Concentración de residuos moderadamente biodegradables, kg/ton
M_j	Masa de RSU enterradas en el año j , kg
MOH	Materia orgánica hidrolizada, kg

$MONH$	Materia orgánica no hidrolizada, kg
$NTPM$	Número total de partículas de metano, adimensional
p	Probabilidad de percolación, adimensional
p_c	Umbral de percolación, adimensional
P_∞	Racimo de percolación infinito
PMC	Paso de Monte Carlo, adimensional
q_\ddagger	Función de transición del estado de transición
q_A	Función de transición del reactivo A
Q_{AB}	Energía coulombica de una molécula diatómica AB
Q, Q_{CH_4}	Producción de metano, m ³ /año
r	Distancia entre sitios de una red, adimensional
R	Residuos rápidamente biodegradables
	Concentración de residuos rápidamente biodegradables, kg/ton o adimensional
	Distancia internuclear, Å
	Constante universal de los gases ideales, J/(mol K)
R_0	Concentración inicial de residuos rápidamente biodegradables, kg/ton
R_e	Distancia internuclear de equilibrio, Å
S	Integral de traslape
t	Tiempo, d, años
T	Temperatura, K
	Dimensión de tiempo
t_0	Tiempo inicial, d, años
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media, años

APÉNDICE A

CINÉTICA QUÍMICA CLÁSICA

A.1 Introducción

La cinética es un área de estudio fundamental en la Química, la cual trata de conocer la velocidad y el mecanismo de los reactivos para generar productos. El entendimiento de la cinética debe considerar la temperatura del medio, la concentración inicial así como la naturaleza de los reactivos. Clásicamente, estos conocimientos se basan en fenómenos químicos que suceden en fase gaseosa o en disolución y cuya velocidad no sea instantánea ni tarde meses o incluso años (Maron y Pruton, 1970). Sin embargo, esta idealidad no puede ser aplicada a medios de reacción de naturaleza heterogénea o a sistemas de reacción complejos.

El nacimiento de la cinética química se le atribuye al químico alemán Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) quien en 1850 estudió la velocidad de inversión de la sacarosa desde un punto de vista cuantitativo. Wilhelmy representó el curso de la reacción por medio de una ecuación diferencial y también propuso una ecuación empírica para expresar la dependencia entre la velocidad y la temperatura. En el periodo de 1865 a 1867 Augustus George Vernon Harcourt (1834-1919) llevó a cabo investigaciones experimentales bastante detalladas de la reacción entre peróxido de hidrógeno y yoduro de hidrógeno, así también entre permanganato de potasio y ácido oxálico, poniendo particular atención a la influencia de las concentraciones de los reactivos en la velocidad de reacción. Estos resultados fueron analizados matemáticamente en términos de formas integradas de ecuaciones diferenciales, por William Esson (1839-1916), cuyos procedimientos son muy similares a los usados actualmente. La cinética química cubre desde periodos ínfimos (mucho menores a 1 s) hasta de millones de años, así como en distintos medios, siendo en fase gas y disolución los más populares.

A.2 Conceptos básicos

La ecuación química representa una reacción química; del lado izquierdo se colocan los reactivos y del derecho los productos. El número de átomos de cada elemento debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación ajustada. Los coeficientes de cada especie presente (ión, molécula, átomo) en la ecuación se llama *coeficiente estequiométrico*. La *estequiometría* analiza las relaciones cuantitativas de las masas moleculares y atómicas de la ecuación química y la fórmula química (Petrucci *et al.*, 2003).

Una reacción química de estequiometría conocida puede expresarse de forma general como



Resulta conveniente reservar las primeras letras del alfabeto para los reactivos y las últimas para los productos. En la Tabla A1 se muestran algunas recomendaciones para escribir ecuaciones químicas.

Tabla A1. Tipos de flechas a usarse en la escritura de reacciones químicas.

SÍMBOLO	ECUACIÓN QUÍMICA	FENÓMENO QUÍMICO
Dos flechas de media cabeza	$A+B \rightleftharpoons Y$	Estado de equilibrio.
Flecha simple	$A+B \rightarrow Y$	Reacción que sucede en una dirección.
Dos flechas con cabeza gruesa en sentido opuesto	$A+B \rightleftarrows Y$	Reacción en dos direcciones.
Flecha con cabeza gruesa	$A+B \xrightarrow{\quad} Y$	Reacción elemental.

El símbolo ν es usado para referirse al *coeficiente estequiométrico* de una especie en una ecuación química balanceada, el cual es negativo para reactivos y positivo para productos. Una reacción tiene una estequiometría independiente del tiempo si durante el curso de una reacción la ecuación estequiométrica es aplicable, esto es, si cantidades insignificantes de intermediarios son formadas. Así, para la ecuación (A1):

$$\frac{n_A - n_A^0}{-a} = \frac{n_B - n_B^0}{-b} = \dots = \frac{n_Y - n_Y^0}{-y} = \frac{n_Z - n_Z^0}{-z}. \quad (\text{A2})$$

Al contrario, si la estequiometría cambia a través del desarrollo de la reacción, se dice que su estequiometría depende del tiempo. En ausencia de información sobre el mecanismo, la estequiometría no debe ser usada para hacer predicciones sobre la cinética de la reacción.

Un objetivo de la cinética química es el estudio de las velocidades de cambio de las concentraciones de reactivos y productos. Así, en el tiempo t la velocidad de consumo de A (ν_A) está definida como el negativo de la pendiente de la tangente a la curva de A en el punto t :

$$v_A \equiv -\frac{d[A]}{dt}. \quad (\text{A3})$$

Por su parte la velocidad de formación de Z (v_z) está definida como

$$v_z \equiv \frac{d[Z]}{dt}. \quad (\text{A4})$$

Las ecs. (A3-A4) se ilustran en la Figura A1.

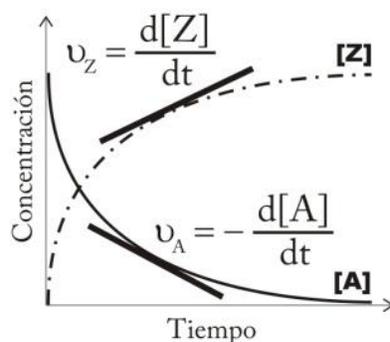


Figura A1. Comportamiento del consumo del reactivo A y de la generación del producto Z para la reacción $A \rightarrow Z$.

En 1922, T. de Donder introdujo el concepto de *avance de reacción*, la cual para una especie de una reacción con estequiometría independiente del tiempo se define como

$$\xi \equiv \frac{n - n^0}{\nu}, \quad (\text{A5})$$

donde n^0 es la cantidad inicial de sustancia (n) es la cantidad en el tiempo t y ν es el coeficiente estequiométrico para cada especie. Así, para la ecuación general (A1) el avance de la reacción es la cantidad Δn de cada producto formado dividido por su coeficiente estequiométrico especificado en la respectiva ecuación química:

$$\xi \equiv \frac{\Delta n_Y}{y} = \frac{\Delta n_Z}{z}. \quad (\text{A6})$$

Luego, para los reactivos:

$$\xi \equiv \frac{\Delta n_A}{-a} = \frac{\Delta n_B}{-b}. \quad (\text{A7})$$

Nótese que las cantidades de (A6) y (A7) son iguales.

Comúnmente las velocidades de consumo y formación no son las mismas para todas las especies involucradas en una reacción química. Par una reacción estequioméricamente independiente del tiempo

se puede definir una misma velocidad para todas las especies, la velocidad de reacción, por medio del avance de reacción:

$$\xi \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \quad (\text{A8})$$

donde V es el volumen donde se desarrolla la reacción. La ecuación (A8) se puede expresar en términos de coeficiente estequiométrico (ν) y la cantidad de sustancia (n), luego para la especie i :

$$\nu = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}. \quad (\text{A9})$$

Así, para la ecuación (A1):

$$\nu = -\frac{1}{aV} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{bV} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{yV} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{zV} \frac{dn_Z}{dt}. \quad (\text{A10})$$

Si el volumen no cambia durante el curso de la reacción, dn_i/V puede ser sustituido por dc_i , donde c_i es la concentración de la especie i . Entonces, la ecuación (A9) queda como

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}. \quad (\text{A11})$$

En consecuencia, la ecuación (A10) presenta la forma:

$$\nu = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}. \quad (\text{A12})$$

Para algunas reacciones la velocidad de reacción ν puede ser expresada por una ecuación cinética:

$$\nu = k[A]^\alpha[B]^\beta, \quad (\text{A13})$$

donde k , α y β son independientes de la concentración y el tiempo.

El exponente α en la ec. (A13) es conocido como el *orden de la reacción* respecto de A . Este término fue introducido por W. Ostwald en 1887 que puede ser confundido con *molecularidad* usado por Van't Hoff. De manera similar, β es el orden respecto a B . α y β son llamados órdenes parciales, la suma de estos órdenes (n) es conocida como el *orden total* o simplemente *orden*. Todos los órdenes son cantidades experimentales y no necesariamente son cantidades enteras, sin embargo, varias reacciones pueden clasificarse como de primer o segundo orden. La constante k de la ecuación (A13) es conocida como la constante cinética, sus unidades dependen del orden de la reacción, en general: concentración¹⁻ⁿ tiempo⁻¹.

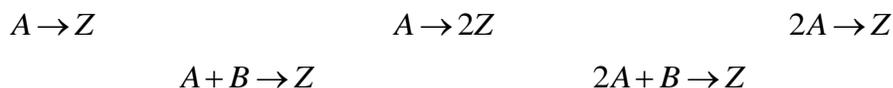
Una *reacción elemental* (tentativamente) es una reacción que ocurre en un solo paso y experimentalmente no puede ser detectado un intermediario. Un *catalizador* es una sustancia que se comporta como reactivo y a la vez como producto; su concentración está implicada en la ecuación cinética pero no así en su constante de equilibrio. Una catálisis realizada por uno de los productos de la reacción se le llama *autocatálisis*. En contraste, un *inhibidor* es una sustancia que disminuye la velocidad de la reacción química. Un inhibidor puede ser consumido durante el curso de la reacción.

A.3 Determinación de la velocidad de reacción

Primeramente, se asume que la reacción es a temperatura y volumen constante, y además, la reacción es irreversible. Existen dos métodos que se emplean comúnmente para encontrar la dependencia entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos: i) el método diferencial, y ii) el método integral. En el primer caso, la velocidad es medida directamente: se determina la tangente de las curvas de concentración contra el tiempo y se busca su relación con la concentración de los reactivos. El método de integración involucra proponer un orden tentativo de la reacción. La ecuación diferencial correspondiente a tal orden es integrada, con lo cual se obtiene una expresión de la concentración en función del tiempo. Una prueba entonces es hecha para comprobar si los resultados experimentales tienen semejanza con la ecuación integrada, si esto sucede, se obtiene el orden de reacción adecuado y en consecuencia, la constante cinética. En otro caso, otro orden debe escogerse. A continuación se detallará el método de integración para las reacciones de primer y segundo orden.

A.4 Reacciones de primer orden

Una reacción que es de primer orden con respecto al reactivo A y de orden cero respecto a algún otro reactivo puede corresponder a varias estequiometrías, por ejemplo:



El método integral cubre todas estas posibilidades. Supóngase que al inicio de la reacción ($t = 0$), no hay producto presente, la concentración de A es a_0 y que al tiempo t la cantidad de A que ha sido consumido por unidad de volumen es x , la concentración de A es $-d(a_0 - x)/dt = dx/dt$. Así, se puede escribir

$$\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x), \quad (\text{A14})$$

donde k_A es la constante de primer orden que se relaciona con el consumo de A . La separación de variables x y t de la ec. (A14) da

$$\frac{dx}{a_0 - x} = k_A dt. \quad (\text{A15})$$

La integración de la ec. (A15) resulta en

$$-\ln(a_0 - x) = k_A t + I, \quad (\text{A16})$$

donde I es la constante de integración. Esta constante es evaluada al usar en $x = 0$ cuando $t = 0$ como condiciones iniciales, así:

$$-\ln a_0 = I. \quad (\text{A17})$$

La sustitución de la ec. (A17) en (A16) da:

$$-\ln\left(\frac{a_0}{a_0 - x}\right) = k_A t. \quad (\text{A18})$$

La ecuación (A18) puede ser escrita como

$$x = a_0[1 - \exp(-k_A t)], \quad (\text{A19})$$

o bien

$$a_0 - x = a_0 \exp(-k_A t), \quad (\text{A20})$$

Esta última ecuación muestra que la concentración del reactivo ($a_0 - x$), decrece exponencialmente con el tiempo, desde un valor inicial a_0 hasta un valor final cercano a cero.

La ecuación de primer orden puede ser probada y la constante cinética determinada con un procedimiento gráfico: a partir de la ec. (A18), se grafica (con los datos experimentales) $\ln[a_0/(a_0-x)]$ versus t , lo cual dará una recta si la reacción es de primer orden, también se puede graficar $\ln(a_0-x)$ versus t .

A.5 Reacciones de segundo orden

Existen dos posibilidades para las reacciones de segundo orden: i) la velocidad es proporcional al producto de dos reactivos con la misma concentración, ii) el producto de dos reactivos con concentraciones diferentes. La primera opción ocurre para un solo reactivo involucrado: $2A \rightarrow Z$ o también en $A + B \rightarrow Z$ si la concentración inicial es la misma, aunque para otra estequiometría cambia la expresión de la ecuación integrada.

En cada una de dichas situaciones la velocidad de reacciones puede ser expresada como

$$\frac{dx}{dt} = k_A (a_0 - x)^2, \quad (\text{A21})$$

donde x es la cantidad de A que ha reaccionado en una unidad de volumen al tiempo t , y a_0 es la concentración inicial de A . La separación de variables conduce a

$$\frac{dx}{(a_0 - x)^2} = k_A dt. \quad (\text{A22})$$

Al integrar la ecuación (A21) se obtiene

$$\frac{1}{a_0 - x} = k_A t + I, \quad (\text{A23})$$

donde I es la constante de integración. Las condiciones iniciales son $x = 0$ cuando $t = 0$, entonces

$$I = \frac{1}{a_0}. \quad (\text{A24})$$

Luego,

$$\frac{x}{a_0(a_0 - x)} = k_A t. \quad (\text{A25})$$

Este resultado muestra que la variación de x respecto a t no es exponencial. Con los datos experimentales se puede verificar la ec. (A25) y obtener la constante cinética k_A . Un procedimiento es graficar $x/a_0(a_0-x)$ contra t , si se obtiene una línea recta que atraviesa el origen, la pendiente será k_A . Otra forma es graficar $x/(a_0-x)$ versus t , para obtener también una recta cuya pendiente será $a_0 k_A$. Por otra parte, si la velocidad es proporcional al producto de las concentraciones de dos diferentes reactivos cuyas concentraciones iniciales no son las mismas, la integración procede de forma distinta. Supóngase que la estequiometría corresponde a $A+B \rightarrow Z$ y que las concentraciones iniciales son a_0 y b_0 , la velocidad a la que una cantidad x (por unidad de volumen) de A reacciona es

$$\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x)(b_0 - x). \quad (\text{A26})$$

La integración de la ecuación (A26) bajo $x = 0$ a $t = 0$ es

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \left[\frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} \right] = k_A t. \quad (\text{A27})$$

Esta ecuación puede ser verificada al graficar el término de la izquierda contra el tiempo, si se obtiene una línea recta, su pendiente es k_A .

A.6 Reacciones de n-ésimo orden

Supóngase que una reacción es de n -ésimo orden e involucra un solo reactivo con una concentración a_0 o reactivos con las mismas concentraciones y estequiometría $A+B+\dots \rightarrow Z$. Si la concentración de A que permanece después del tiempo t es $a_0 - x$, la velocidad de consumo de A es

$$v_A \equiv \frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x)^n. \quad (\text{A28})$$

La ecuación (A28) se integra bajo la condición inicial $x = 0$ en $t = 0$. Si $n > 1$, la solución es

$$k_A = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(a_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{a_0^{n-1}} \right], \quad (\text{A29})$$

para $n > 1$.

A.7 Tiempo de vida media

Para una reacción dada, el tiempo de vida media, $t_{1/2}$, de un reactivo en particular está definido como el tiempo necesario para que su concentración se reduzca a la mitad. El valor del tiempo de vida media es siempre inversamente a la constante cinética y generalmente depende de la concentración de los reactivos. En consecuencia para una reacción de primer orden, ec. (A18), se obtiene

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}. \quad (\text{A30})$$

Esto muestra que el tiempo de vida media es independiente de la concentración inicial. Si en la estequiometría de la reacción interviene un reactivo se puede hablar del *tiempo de vida media de la reacción*.

El tiempo de vida media de una reacción de segundo orden que involucra un reactivo o dos con las mismas concentraciones iniciales con la siguiente estequiometría $A+B \rightarrow Z$ es

$$t_{1/2} = \frac{1}{a_0 k_A}. \quad (\text{A31})$$

Así, el tiempo de vida media es inversamente proporcional a la concentración del reactivo.

Debido a que el tiempo de vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración, puede ser utilizada en lugar de la constante cinética. Por otra parte, para reacciones de diferente orden, el tiempo de vida media provee una forma conveniente para comparar las velocidades.

A.8 Influencia de la temperatura en la velocidad de reacción¹

Hoy en día, la influencia de la temperatura en las velocidades de reacción es usualmente interpretada en términos de lo que se conoce como la *ecuación de Arrhenius*, de acuerdo a la cual la constante de velocidad k es el producto de un *factor preexponencial* A y un factor exponencial:

$$k = A \exp(-E_a/RT). \quad (\text{A32})$$

El factor exponencial involucra la temperatura (T), la constante de los gases (R), y la energía de activación (E_a) (Laidler, 1987). En 1889, Svante Arrhenius (1859-1927), un físico y químico sueco (García *et al.*, 2008), construyó la ecuación (A32) al considerar que la influencia de la temperatura en la constante cinética podría ser del mismo tipo que las constantes de equilibrio. Por similitud con la

¹ Sección basada en Levine (2004).

ecuación de Van't Hoff sobre la variación de la constante de equilibrio (con base en la presión) con la temperatura para un gas ideal:

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (\text{A33})$$

La variación de la constante de equilibrio (en función de la concentración) respecto a la temperatura para un gas ideal es:

$$\frac{d (\ln K_c^0)}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (\text{A34})$$

De ahí que Arrhenius escribió:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (\text{A35})$$

cuya integración es la ec. (A32) si se considera que E_a no depende de T . La ecuación de Arrhenius, ec. (A32), se cumple para una gran cantidad de reacciones homogéneas elementales y varias complejas.

La ley de distribución de Maxwell Boltzmann² considera el número de moléculas en los distintos niveles de energía, esto es, el número n_n de átomos en la energía E_n está relacionado con el número n_0 que tienen la energía E_0 :

$$n_n = n_0 \exp(-E_n/kT), \quad (\text{A36})$$

donde k es la constante de Boltzmann (constante de los gases R entre el número de Avogadro N_0) (Laidler, 1974). Arrhenius seguramente conocía esta teoría y explicó de la siguiente forma la ec. (A32): se necesita una energía cinética mínima para iniciar la ruptura de enlaces y formar productos después de una colisión. Obsérvese que una energía de activación (E_a) pequeña implica una cinética rápida, por el contrario, una energía de activación grande corresponde a una reacción lenta. Cabe mencionar que comúnmente $E_a \gg RT$; las energías de activación experimentales de reacciones elementales se encuentran en el intervalo de 0 a 80 kcal/mol (330 kJ/mol).

A.9 Molecularidad de una reacción³

De acuerdo a los resultados experimentales, se puede establecer un orden de reacción u otros factores de una ley cinética. Si la reacción ocurre en una sola etapa se trata de una reacción elemental, esto se puede comprobar mediante el orden de reacción, aunque una cinética de primer orden no necesariamente corresponde a una reacción elemental. Una vez establecida como elemental una reacción, se debe discutir sobre su *molecularidad*, i.e. el número de partículas reactivas (átomos, moléculas, radicales libres o

² El físico inglés James Clerk Maxwell (1831-1879) (García y Pascual, 2008) la presentó heurísticamente en 1860 y más tarde, en 1886, el físico austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) la formuló rigurosamente (McQuarrie *et al.*, 1997).

³ Sección basada en Laidler (1974, 1987).

iones) que participan en cada evento químico individual. El orden de la reacción generalmente se asocia a la molecularidad y se habla de reacciones unimoleculares, bimoleculares y trimoleculares. Es importante hacer hincapié en que la molecularidad se infiere de toda evidencia disponible de la reacción, en contraste, el orden de reacción simplemente expone la velocidad como dependiente de la concentración.

A.10 Reacciones unimoleculares⁴

La historia temprana de las reacciones unimoleculares gaseosas estuvo inmersa en la confusión tanto experimental como teóricamente. En el S. XIX, van't Hoff conocía dos reacciones de primer orden en fase gaseosa (las descomposiciones del arsano y el fosfano), pero él asumió que ocurrían en una extensión considerable de la superficie del recipiente de reacción. En 1919 Jean Baptiste Perrin (1870-1942)⁵ concluyó que las reacciones unimoleculares en fase gas podrían ser comprendidas sólo por la hipótesis de la radiación, de acuerdo con la cual la energía requerida para que se lleve a cabo la reacción es proveída por la radiación de las paredes del recipiente contenedor. En 1919, sin embargo, no se conocía una reacción unimolecular y no existía alguna razón real para creer que tales reacciones existieran. Perrin al considerar dicha hipótesis, proponía que las reacciones de primer orden se realizarían bajo cualquier presión: imagínese un recipiente infinito donde las moléculas están muy separadas (a baja presión), mas la reacción ocurre por la sola presencia del recipiente. Para algunos este argumento fue suficiente, otros permanecieron escépticos.

En 1920, el físico inglés Frederick Alexander Lindemann (1886-1957) (Farren *et al.*, 1958) refutó por escrito (Lindemann, 1920a; Lindemann, 1920b) la hipótesis de la radiación para las reacciones químicas. Luego, en 1921 durante una reunión de la *Faraday Society* sobre *La teoría de la radiación en la acción química* (28 de septiembre de 1921), que incluyó a las reacciones unimoleculares, expresó una gran oposición a dicha teoría y dio a conocer una explicación alternativa que después fue publicada⁶ (Lindemann, 1922). Unos días después de que Lindemann hizo su presentación oral, el químico danés Jens Anton Christiansen (1888-1969)⁷ publicó su tesis de doctorado, en la cual el mismo tratamiento fue incluido, en una forma más detallada y explícita que la presentada por Lindemann. Esta hipótesis provee una forma por la cual, bajo algunas condiciones, la activación por colisiones puede dar paso a la cinética de primer orden. Esto lleva a la importante predicción que a presiones suficientemente bajas todas las reacciones unimoleculares deben ser de segundo orden. Hinshelwood y otros interpretaron y expandieron

⁴ Sección basada en McQuarrie *et al.* (1997) y Levine (2004).

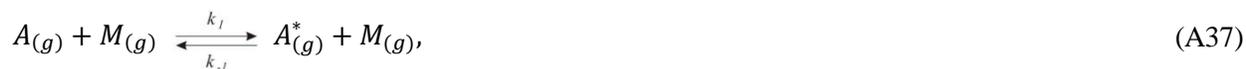
⁵ J.B. Perrin fue galardonado con el premio Nobel de física en 1926 por su trabajo en la estructura discontinua de la materia y por su descubrimiento del equilibrio de la sedimentación. A un nivel práctico, el trabajo de Perrin permitió importantes desarrollos en la observación de coloides y la difusión (Zambelli, 2010).

⁶ Es la exposición de la discusión entre los asistentes a dicha presentación oral en la Faraday Society: Lindemann, Arrhenius, Langmuir, Dhar, Perrin y Lewis.

⁷ Su tesis contiene los fundamentos de la cinética química, además de la teoría de la colisión para las reacciones unimoleculares, expuso una teoría de la velocidad que es esencialmente equivalente a lo que más tarde se le llamaría la Teoría del Estado de Transición. Sus posteriores investigaciones abarcaron una gran variedad de soluciones a procesos químicos, incluidas la descomposición del peróxido de hidrógeno, las reacciones periódicas y las enzimáticas (Tamm, 2003).

la hipótesis de Lindemann Christiansen como hoy se conoce. Los primeros trabajos para comprobar esta hipótesis causaron confusión ya que se hicieron con reacciones que no eran verdaderamente unimoleculares.

Lindemann propuso que la fuente de energía para una reacción unimolecular resulta de colisiones bimoleculares. Además postuló que debe existir un tiempo de espera, activación o lag, entre la colisión (paso energizante) y la reacción efectiva. Entonces, si la colisión tiene la suficiente energía, así como un tiempo lag adecuado, la molécula posiblemente irá a una colisión bimolecular de activación que le dará la oportunidad de reaccionar. Luego, para la reacción $A_{(g)} \rightarrow Z_{(g)}$ se tiene



El símbolo $A_{(g)}^*$ en las ecuaciones (A37) y (A38) representan una molécula del reactivo energizado y $M_{(g)}$ es una molécula de colisión, la cual puede ser otra molécula de reactivo, una molécula del producto o una molécula no reactiva del gas vector. La velocidad de formación del producto para las ecuaciones (A37) y (A38), que se conoce como el *mecanismo de Lindemann*, está dada por

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*]. \quad (\text{A39})$$

Al tener en cuenta que en cualquier momento la concentración de $A_{(g)}^*$ es muy pequeña, se puede realizar la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*]. \quad (\text{A40})$$

Si se resuelve para $[A^*]$:

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]}. \quad (\text{A41})$$

Al sustituir la ec. (A41) en la ec. (A39) se obtiene la velocidad de reacción:

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]} = k[A], \quad (\text{A42})$$

de donde

$$k = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1}[M]}. \quad (\text{A43})$$

Véase que para esta última ecuación, k depende de la concentración y puede tomar dos casos límite: i) a una alta concentración de M , la velocidad de desactivación, v_{-1} , será mucho más grande que la velocidad de reacción, v_2 . En este caso, $k_{-1}[A^*][M] \gg k_2[A^*]$ o $k_{-1}[M] \gg k_2$, con lo que

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}. \quad (\text{A44})$$

La velocidad de reacción, en consecuencia, toma la forma

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}}, \quad (\text{A45})$$

es decir, la reacción se presenta como una de primer orden. ii) A una baja concentración de M , la velocidad de reacción, v_2 , es más grande que la velocidad de desactivación, v_{-1} . Esto significa que $k_2 \gg k_{-1}[M]$ y

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A][M]. \quad (\text{A46})$$

En términos del intervalo de tiempo que existe entre la energización de A a A^* y la transformación de A^* en productos, se observa que este tiempo permite, por un lado, que se produzca la reversibilidad de la ecuación (A37) y una cinética de primer orden, pero si el consumo de A^* es muy rápida, *i.e.* el tiempo de transformación de esta especie a productos es casi cero, la reacción se vuelve de segundo orden. Los casos que predice la ecuación (A43) se han comprobado en reacciones unimoleculares en fase gaseosa con base en la presión (a mayor concentración se tiene mayor presión y a menor concentración, menor presión). Debe mencionarse que el mecanismo de Lindemann representa la transferencia de energía y no reacciones químicas elementales, lo que permite explicar las reacciones unimoleculares debidas a colisiones y su comportamiento a bajas presiones (Levine, 2004).

A.11 Bibliografía

Farren, W., Thomson, G. P. (1958). Frederick Alexander Lindemann, Viscount Cherwell. 1886-1957. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, 4, 45-71.

García, T., Pascual, E. (2008). *El pequeño Larousse ilustrado*. Colombia: Larousse.

Laidler, K. J. (1987). *Chemical kinetics* (3a. edición ed.). Nueva York: Harper Collins.

Laidler, K. J. (1974). *Fundamentos de Química* (2a. edición ed.). (J. A. Buriel, Trad.) Madrid: Paraninfo.

Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica* (5a. edición ed., Vol. 2). (Á. González Ureña, Trad.) Madrid: Mc Graw Hill.

Lindemann, F. (1920a). Note on the significance of the chemical constant and its relation to the behaviour of gases at low temperatures. *Philosophical Magazine Series 6*, 39 (229), 21-25.

Lindemann, F. (1920b). Note on the theory of the velocity of chemical reaction. *Philosophical Magazine Series 6*, 40 (39), 671-673.

Lindemann, F., Arrhenius, S., Langmuir, I., Dhar, N., Perrin, J., Lewis, W. (1922). Discussion on the radiation theory of chemical action. *Transactions of the Faraday Society*, 17, 598-606.

McQuarrie, D. A., Simon, J. (1997). *Physical chemistry. A molecular approach*. Sausalito: University Science Books.

Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. (2003). *Química General*. (C. Pardo, & N. Iza, Trans.) Madrid: Prentice Hall.

Tamm, V. (Ed.). (2003). *The Houghton Mifflin dictionary of biography*. Boston: Houghton Mifflin.

Zambelli, S. (2010). Chemical kinetics and diffusion a pproach: the history of the Klein-Kramers equation. *Archive for History Exact Sciences* , 64, 395-428.

APÉNDICE B

SISTEMA DINÁMICO COMPLEJO EN MEDIO HOMOGÉNEO

B.1 Modelo MOA con inhibición

Tabla B1. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOA con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (42-45), para $\alpha = 0.16$ a diferentes valores de A_c . Se muestra el periodo sin producción de metano que se genera entre dos picos, que presenta la cinética.

A_c (kg/ton)	DURACIÓN DEL PRIMER MÁXIMO (años)	PERIODO SIN PRODUCCIÓN DE CH ₄ (años)	R% EN 30 AÑOS
107.21	10	~0	66
100.00	5	9	40
88.11	4	16	26
78.95	2	21	15

Tabla B2. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOA con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (42-45), para $\alpha = 0.50$ a diferentes valores de A_c . Se muestra el periodo de retraso al inicio de la cinética.

A_c (kg/ton)	PERÍODO DE RETRASO (años)	R% EN 30 AÑOS
117.12	2*	72
94.29	11	40
76.36	15	25
64.92	20	15

*Al inicio hay un escalón que dura 0.2 años.

Tabla B3. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOA con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (42-45), para $\alpha = 1.14$ a diferentes valores de A_c . Se muestra el periodo de retraso al inicio de la cinética.

A_c (kg/ton)	PERÍODO DE RETRASO (años)	R% EN 30 AÑOS
141.14	2	80
87.69	11	40
66.07	16	25
50.75	20	15

B.2 Modelo MOAB sin inhibición. Concentración inicial de bacterias

Al variar B_0 en el modelo MOAB sin inhibición, ecs. (47-50, 52), se observa la aparición de un tiempo de retraso que depende del valor de α , ver Tabla B4, debido al efecto del factor $-k_3AB$, ec. (49), sobre la ec. (50), pues A se acumula conforme la constante de metanogénesis se hace más lenta. Para $\alpha = 0.16$, la producción de metano empieza su retraso en $B_0 = 1 \times 10^0$ kg/ton a ~ 1 año de iniciar la cinética; con $\alpha = 0.50$ la producción ya presenta retraso en $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton, para cuyo caso el periodo de retraso es de ~ 5 años. Finalmente, cuando $\alpha = 1.14$, el retraso aparece en $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton, 4 años después del inicio de la cinética. No se muestran los comportamientos para $\alpha = \{0.16, 1.14\}$. Para todos los valores de α cuando $B_0 = 1 \times 10^{-3}$ kg/ton, el retraso se prolonga por más de 10 años. Las Figuras B1 y B2 muestran el comportamiento del sistema cuando $\alpha = 0.50$. Para las simulaciones se escogió $B_0 = 1 \times 10^0$ kg/ton.

Tabla B4. Sensibilidad a B_0 del retraso de la producción de metano del modelo MOAB con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (47-50, 52), para $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$.

B_0 (kg/ton)	PERIODO DE RETRASO		
	$\alpha = 0.16$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 1.14$
1×10^1	1 día	1 día	1 día
1×10^0	1 año	1 día	1 día
1×10^{-1}	6 años	5 años	4 años
1×10^{-2}	10 años	8 años	7 años
1×10^{-3}	12 años	10 años	10 años

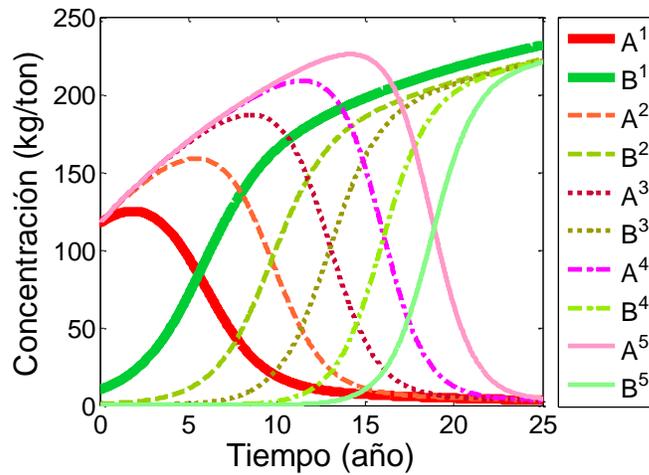


Figura B1. Evolución del ácido acético (A) y las bacterias metanógenas (B) del modelo MOAB con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (47-50, 52), con $\alpha = 0.50$ bajo diferentes valores de B_0 : 1) 1×10^1 , 2) 1×10^0 , 3) 1×10^{-1} , 4) 1×10^{-2} , 5) 1×10^{-3} , en kg/ton. La especie B retrasa su crecimiento por varios años a partir de $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton.

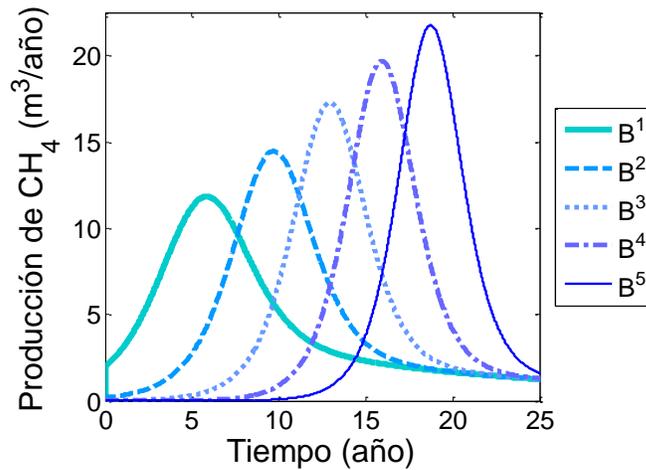


Figura B2. Evolución de la producción de metano (CH₄) del modelo MOAB con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (47-50, 52), $\alpha = 0.50$ bajo diferentes valores de B_0 : 1) 1×10^1 , 2) 1×10^0 , 3) 1×10^{-1} , 4) 1×10^{-2} , 5) 1×10^{-3} , en kg/ton. Obsérvese que ya hay un marcado retraso cuando $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton.

B.3 Modelo MOAB con inhibición

Tabla B5. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOAB con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (47-52), para $\alpha=0.16$ a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	ETAPA INICIAL (años)	R% EN 30 AÑOS
152.25	13	82
145.94	40	40
132.13	86	25
112.61	194	15

Tabla B6. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOAB con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (47-52), para $\alpha=0.50$ a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	ETAPA INICIAL (años)	R% EN 30 AÑOS
158.56	11	90
155.20	33	40
146.85	74	25
135.44	157	15

Tabla B7. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOAB con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (47-52), para $\alpha=1.14$ a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	ETAPA INICIAL (años)	R% EN 30 AÑOS
168.77	12	98
167.06	27	40
163.60	53	25
157.18	111	15

B.4 Modelo MOABM sin inhibición. Concentración inicial de bacterias

Respecto a la cantidad inicial de bacterias metanógenas B_0 , se examinó la sensibilidad del modelo MOABM sin inhibición, ecs. (53-56, 58), a dicho parámetro bajo $B_0 = \{1 \times 10^1, 1 \times 10^0, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-3}\}$ kg/ton, ver Figura B3, sin inhibición ácida. Al igual que en el modelo MOAB (Figura B2), existe un retraso en el inicio de la producción de metano (Figura B4), para $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton es de aproximadamente una década y aumenta a dos o tres décadas para los subsecuentes valores analizados, ver Tabla B8. Al comparar estos retrasos con los obtenidos en el modelo MOAB sin inhibición, véase la Tabla B4, se observa que en el modelo MOABM sin inhibición han aumentado los retrasos por algunas décadas.

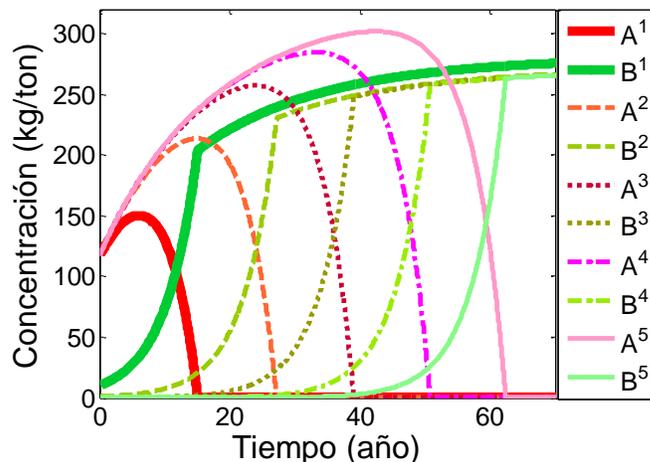


Figura B3. Evolución del ácido acético (A) y las bacterias metanógenas (B) del modelo MOABM con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (53-56, 58), con $\alpha = 0.50$ y $k_3 = 1 \times 10^{-1}$ (kg/ton) $^{-1}$ año $^{-1}$ bajo diferentes valores de B_0 : 1) 1×10^1 , 2) 1×10^0 , 3) 1×10^{-1} , 4) 1×10^{-2} , 5) 1×10^{-3} , en kg/ton. La especie B retrasa su crecimiento por varios años a partir de $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton.

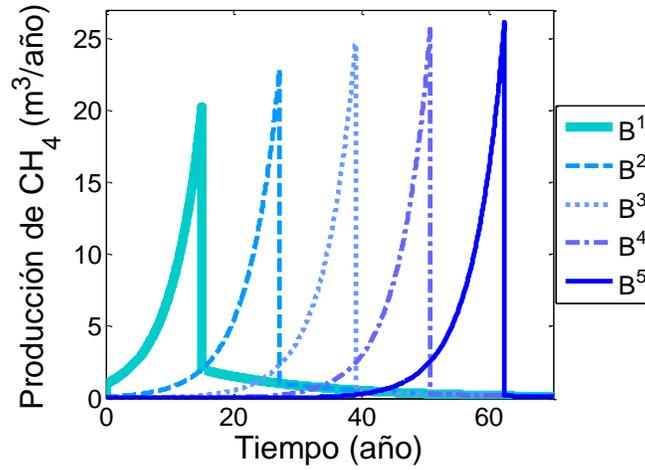


Figura B4. Evolución de la producción de metano (CH_4) del modelo MOABM con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (53-56, 58), $\alpha = 0.50$ bajo diferentes valores de B_0 : 1) 1×10^1 , 2) 1×10^0 , 3) 1×10^{-1} , 4) 1×10^{-2} , 5) 1×10^{-3} , en kg/ton. Obsérvese que ya hay un marcado retraso cuando $B_0 = 1 \times 10^{-1}$ kg/ton.

Tabla B8. Sensibilidad a B_0 del retraso de la producción de metano del modelo MOABM con $h = 0$, $\beta = 1$ y sin inhibición, ecs. (53-56, 58), para $\alpha = \{0.16, 0.50, 1.14\}$.

B_0 (kg/ton)	PERIODO DE RETRASO		
	$\alpha = 0.16$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 1.14$
1×10^1	1 día	1 día	1 día
1×10^0	1 día	1 día	1 día
1×10^{-1}	11 años	12 años	12 años
1×10^{-2}	23 años	23 años	23 años
1×10^{-3}	34 años	34 años	34 años

B.5 El modelo MOABM con inhibición

Tabla B9. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOABM con $h = 0$ y $\beta = 1$, ec. (53-58), para $\alpha=0.16$ a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
226.6	83
226.3	40
224.9	25
210.8	15

Tabla B10. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOABM con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (53-58), para $\alpha=0.50$ a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
213.5	91
213.3	40
212.8	25
204.5	15

Tabla B11. Sensibilidad del comportamiento del modelo MOABM con $h = 0$ y $\beta = 1$, ecs. (53-58), para $\alpha=1.14$ a diferentes valores de A_c .

A_c (kg/ton)	R% EN 30 AÑOS
203.9	99
203.6	40
203.4	25
199.8	15



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00166

Matrícula: 207180146

Generación y combustión de metano en relleno sanitario: de la cinética química global a la elemental.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 13 del mes de diciembre del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. CONCEPCION KEIKO SHIRAI MATSUMOTO
DR. CARLOS FELIPE MENDOZA
DR. SALOMON DE JESUS ALIAS GUARDADO



CLAUDIA ARANDA DE LA TEJA
ALUMNA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: CLAUDIA ARANDA DE LA TEJA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A PROBAR

REVISÓ

MTRA. ROSALVA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. CONCEPCION KEIKO SHIRAI
MATSUMOTO

VOCAL

DR. CARLOS FELIPE MENDOZA

SECRETARIO

DR. SALOMON DE JESUS ALIAS GUARDADO