

# Modelos cinéticos

# Modelos cinéticos

Hasta ahora el modelo estándar es:

$$\dot{\xi} = K \textcolor{red}{r}(\xi) - D\xi + F - Q$$

Este modelo está basado en leyes físicas (fenomenológico).



Pero...

¿qué valores toma  $r$ ?

¿cómo se relaciona con los estados?

# Modelos cinéticos

Normalmente, son relaciones determinadas empíricamente.

Sin embargo, deben cumplir algunas propiedades para mantener la positividad y conservación de masa.

## Propiedades de sistemas de balance de masa

### Positividad:

$$x_i(t) \in \mathbb{R}_+$$

No puede haber masas negativas, por lo que las variables de estado tienen que ser no negativas para todo  $t$ .

De esto se desprende que:

$$x_i = 0 \Rightarrow \dot{x}_i \geq 0$$

Independientemente de los valores de las  $x_j$  y  $x_k$ .

### Condiciones:

1. Los flujos de entrada y salida son no negativos

$$p(x, u) : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}_+^n$$

2. No puede haber flujo de salida si no queda material

$$x_i = 0 \Rightarrow q_i(x, u) = 0$$

3. Las tasas de transformación

$$r_j(x, u) : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$$

pueden ser positivas o negativas, pero deben ser positivas si no queda material

$$x_i = 0 \Rightarrow r_j(x, u) \geq 0$$

## Propiedades de sistemas de balance de masa

### Conservación de masa:

Assumiendo que todas las cantidades están expresadas en unidades normalizadas, la masa total contenida por el sistema es:

$$M = \sum_i x_i$$

Si el sistema es cerrado ( $p=q=0$ ):

$$\dot{M} = \sum_j r_j(x, u)$$

Como la masa del sistema se debe conservar ( $\dot{M} = 0$ ), por lo que las tasas de transformación satisfacen:

$$\sum_j r_j(x, u) = 0$$

# Modelos cinéticos

Todas las masas tienen que ser positivas y la masa dentro del reactor no puede exceder a la masa introducida (más la inicial).

Propiedad 1 (condición suficiente):

*Para cada variable de estado  $\xi_i$ , el campo  $\partial \xi_i / \partial t$  en el eje  $\xi_i = 0$  debe apuntar hacia cuadrantes aceptables del espacio de estados:*

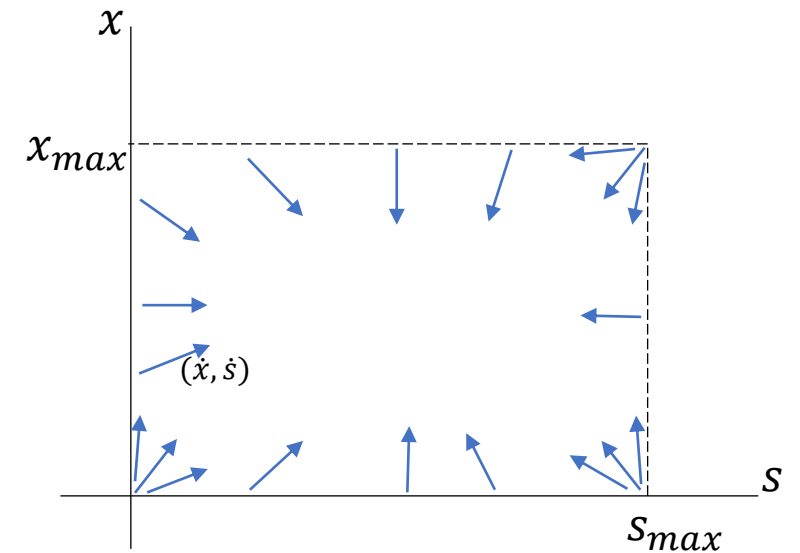


De manera general, para  $\xi \in [L_{min}, L_{max}]$ :

$$\xi = L_{min} \Rightarrow \frac{\partial \xi_i}{\partial t} \geq 0 \qquad \xi = L_{max} \Rightarrow \frac{\partial \xi_i}{\partial t} \leq 0$$

Específicamente, para  $\xi_i$  positivo:

$$\xi_i = 0 \Rightarrow \frac{\partial \xi_i}{\partial t} \geq 0$$



# Modelo cinético

La reacción no puede suceder si falta algún reactante esencial.

Propiedad 2:

Si  $\xi_j$  es un reactante esencial de la reacción  $i$ , entonces  $\xi_j$  se puede factorizar en  $r_i$ :

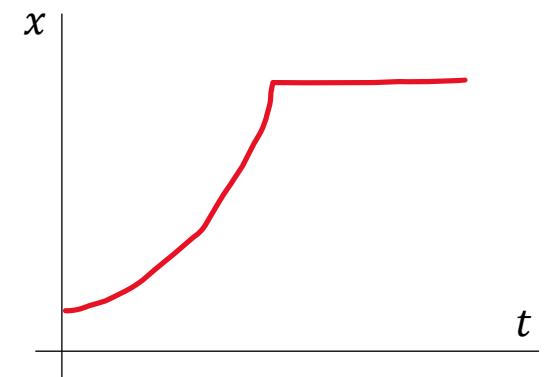
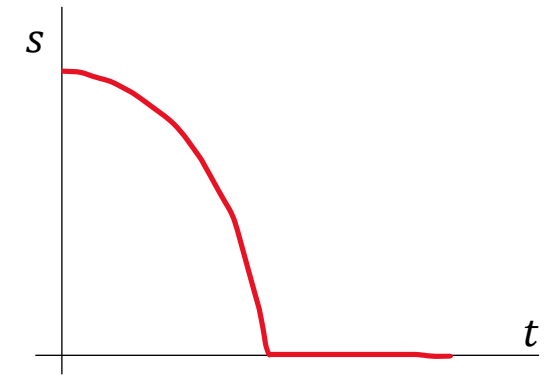
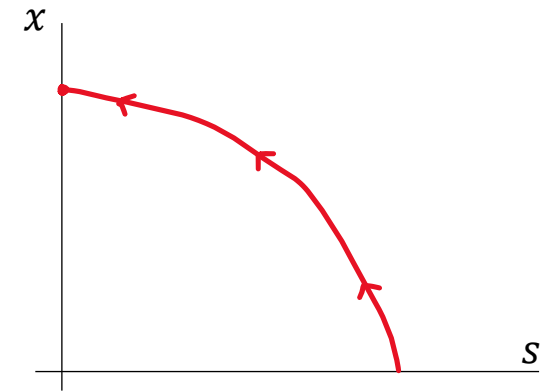
$$r_i(\xi) = \prod_j \xi_j \nu_j(\xi)$$

Luego, se verifica fácilmente que si  $\xi_j = 0 \Rightarrow r_i(\xi) = 0$ .

Por ejemplo, una tasa de crecimiento:

$$r_x(\xi) = \mu(\xi) \cdot x$$

Si  $x = 0$ , no habrá crecimiento.



# Modelos cinéticos

Por ejemplo, una tasa de crecimiento:

$$r_x(\xi) = \mu(\xi) \cdot x$$

Si  $x = 0$ , no habrá crecimiento.

Todas las tasas se suelen definir de manera similar:

$$r_s(\xi) = q_s(\xi) \cdot x$$

$$r_{O_2} = q_{O_2}(\xi) \cdot x$$

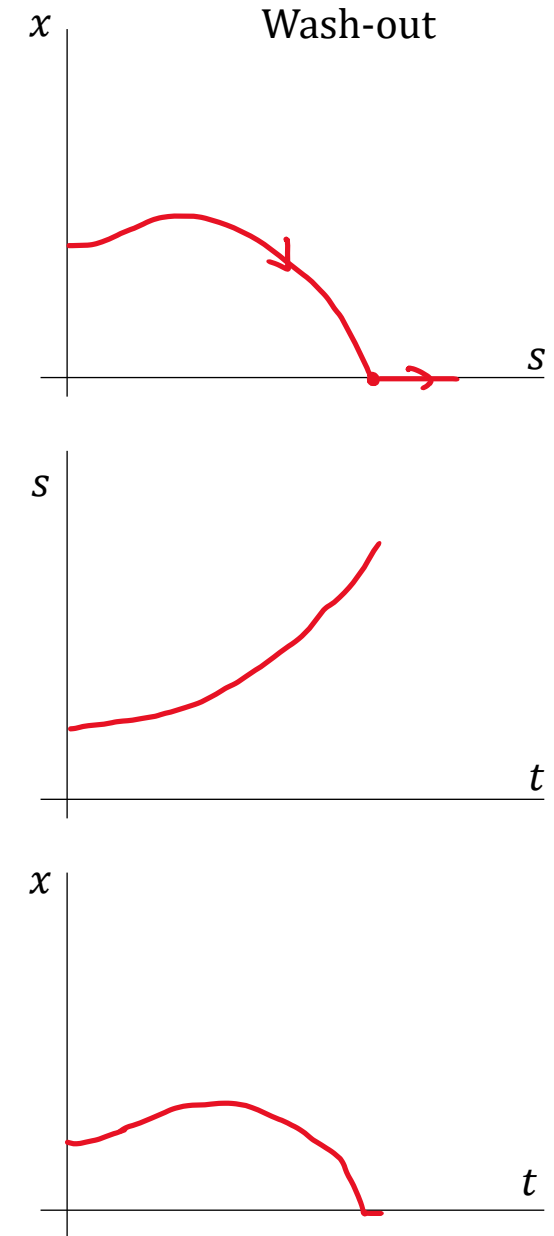
$$\mathbf{r}(\xi) = \mathbf{q}(\xi) \cdot x$$

Las  $q_i$  se conocen como tasas específicas y las  $r_i$  como tasas volumétricas.

Por ejemplo:

$r_x$  puede tener unidades de  $\left[\frac{g \text{ de } X}{h}\right]$ , en cambio  $\mu$  tiene de  $\left[\frac{1}{h}\right]$ .

$r_s$  puede tener unidades de  $\left[\frac{g \text{ de } S}{h}\right]$ , en cambio  $q_s$  tiene de  $\left[\frac{g \text{ de } S}{g \text{ de } X h}\right]$ .

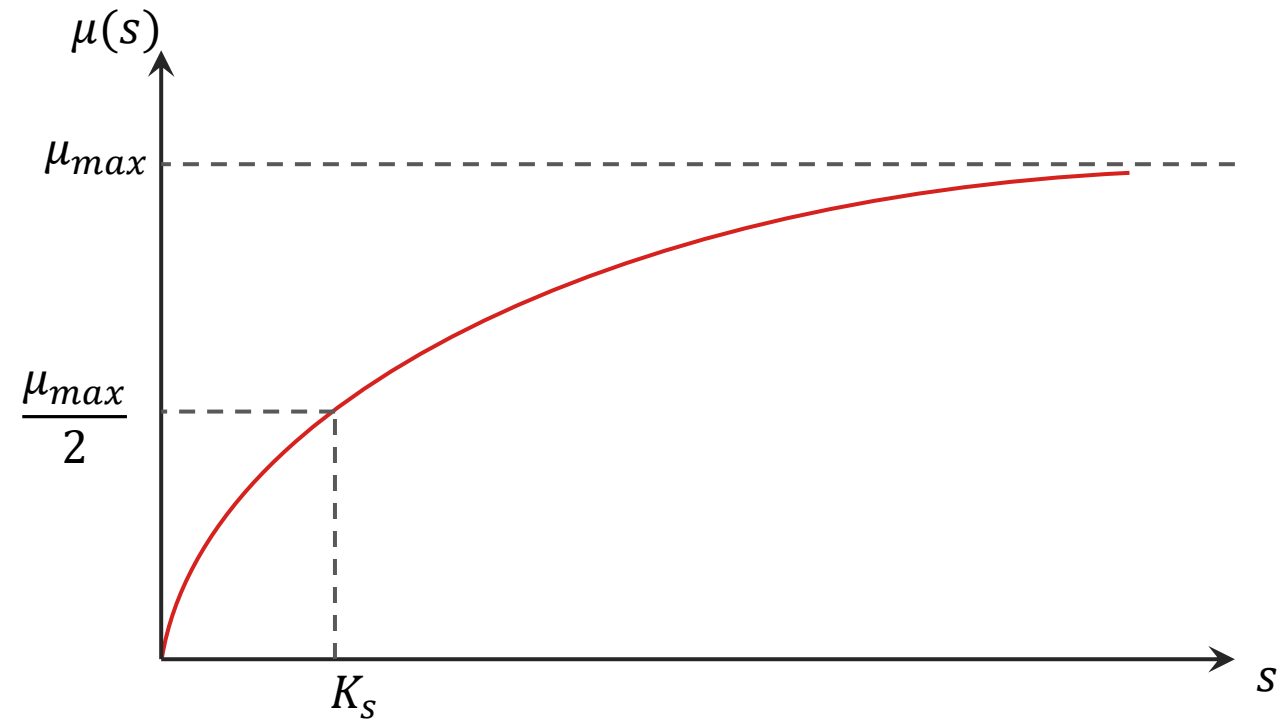


# Tasas específicas: Modelo de Monod

- Expresión más comúnmente usada.
- Empírica, basada en ley de Michaelis-Menten para cinéticas enzimáticas.
- Monótona (no hay inhibición).

$$\mu = \mu_{max} \frac{s}{s + K_s}$$

$$\mu_{max} = \left[ \frac{1}{h} \right] \quad K_s = \left[ \frac{g}{l} \right]$$



# Tasas específicas: Modelo de Monod

$$\mu = \mu_{max} \frac{s}{s + K_s}$$

Si  $s \ll K_s$

Si  $s \gg K_s$

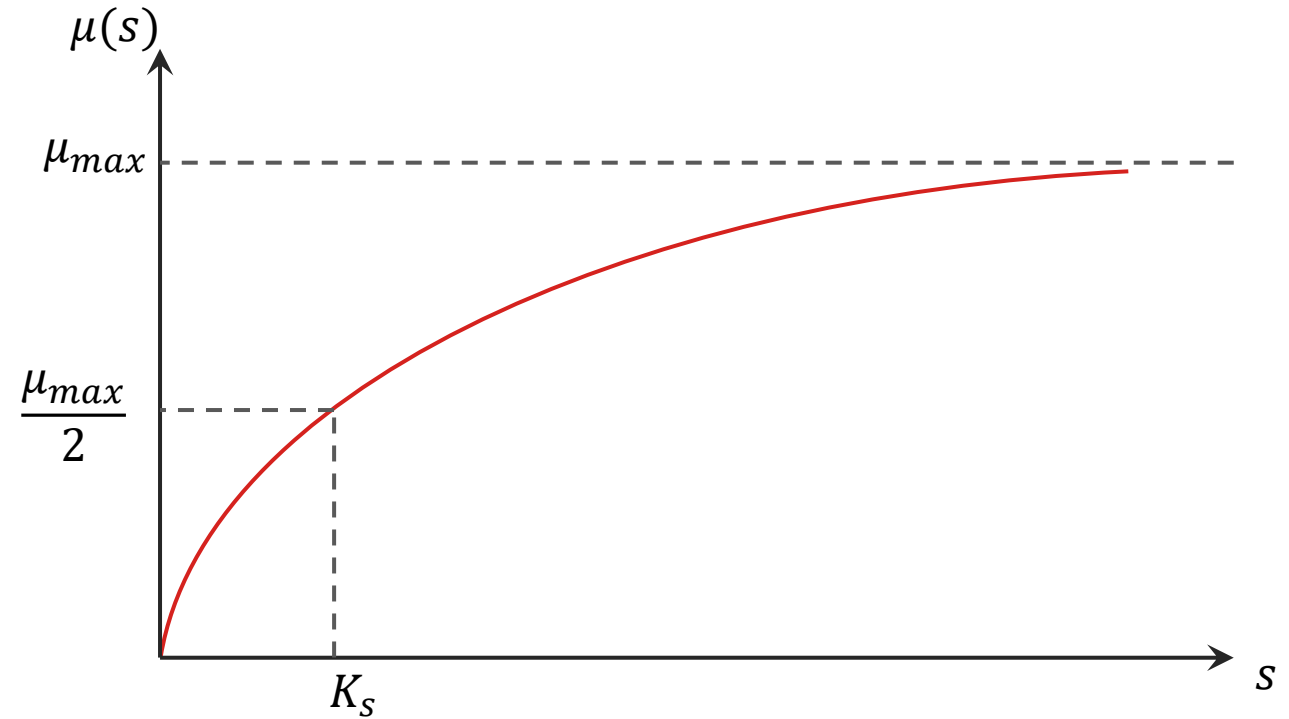
$$\mu \approx \mu_{max} \frac{s}{K_s}$$

$$\mu \approx \mu_{max}$$

Además:

$$r_x = \mu \cdot x = s \cdot x \cdot \left( \mu_{max} \frac{1}{s + K_s} \right)$$

$$r_i(\xi) = \prod_j \xi_j v_j(\xi)$$

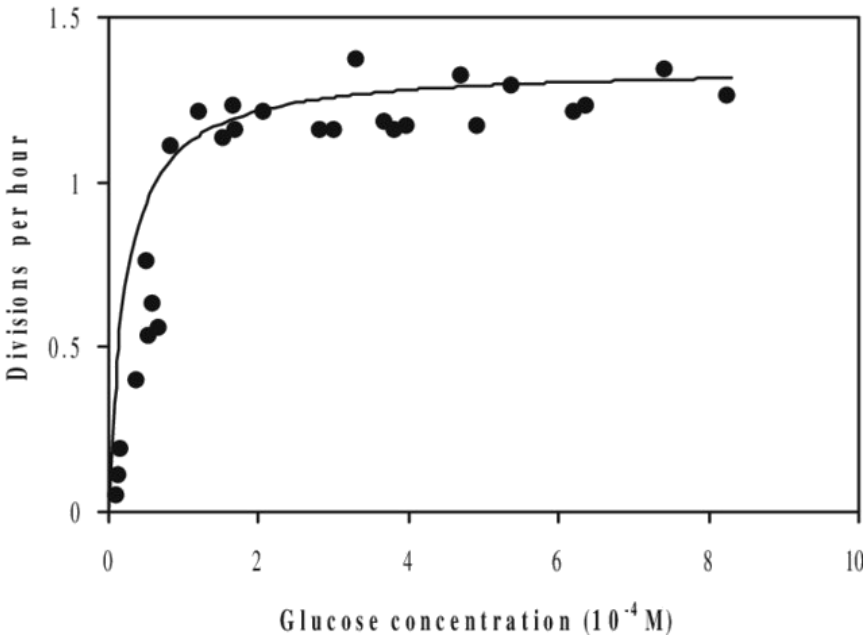




# Tasas específicas: Modelo de Monod

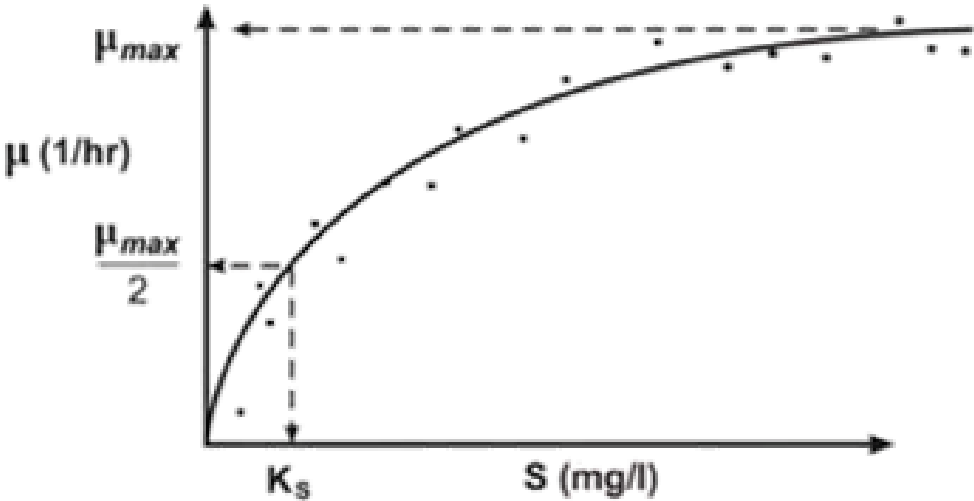
Sustrato limitante	$K_S$ (mg/l)
Glucosa	4
Lactosa	20
$\text{PO}_4\text{H}_2^-$	1,6
Arginina	0,5
$\text{NH}_4^+$	0,1-1

Tabla 2.1: Constante de saturación media de sustratos para *E. coli* creciendo a 37°C



Microorganismos/células	$\mu_{max}$ ( $h^{-1}$ )	$t_D$ (h)
Bacterias	0,6-1,4	0,5-1,15
Levaduras y hongos filamentosos	0,2-0,6	1,15-3
Célula animales	0,01-0,04	17-70
Célula vegetales	0,007-0,03	23-100

Tabla 2.2:  $\mu_{max}$  y  $t_D$  para diferentes tipos de microorganismos y células



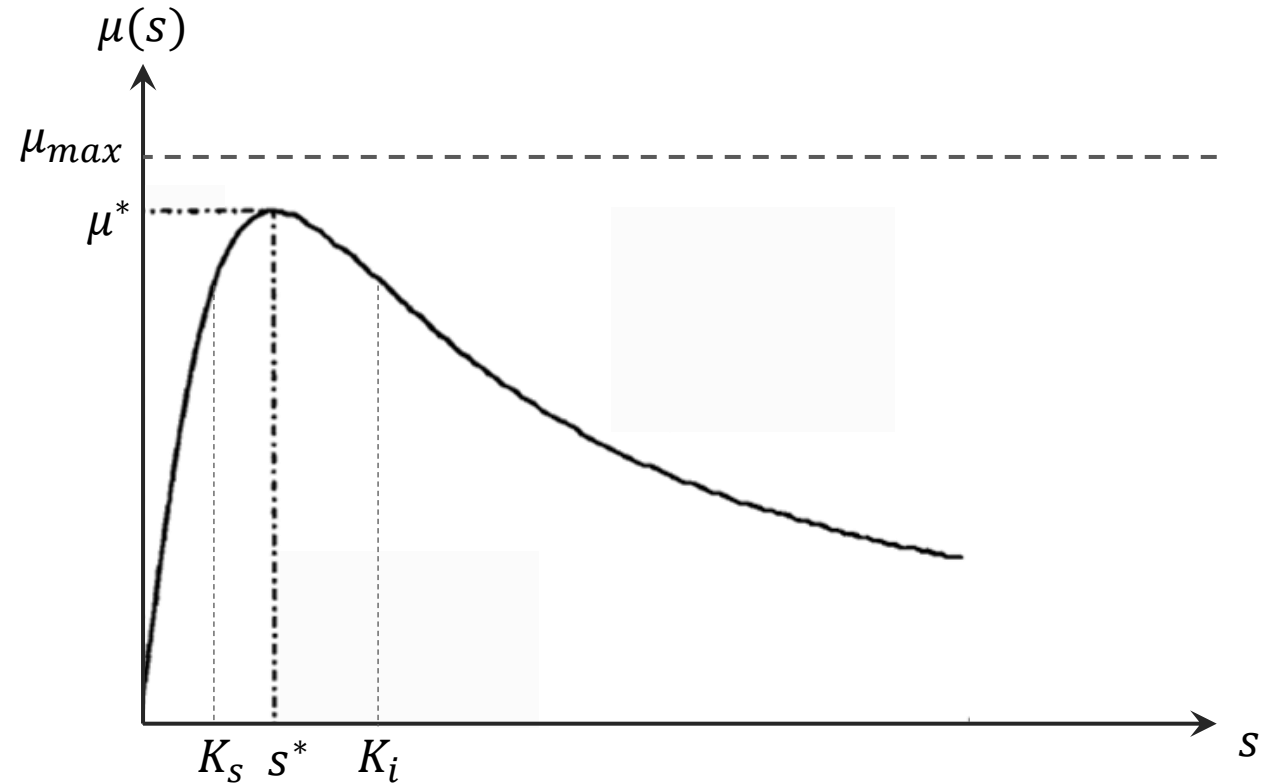
# Tasas específicas: Modelo de Haldane

- No Monótona
- Inhibición por exceso de sustrato

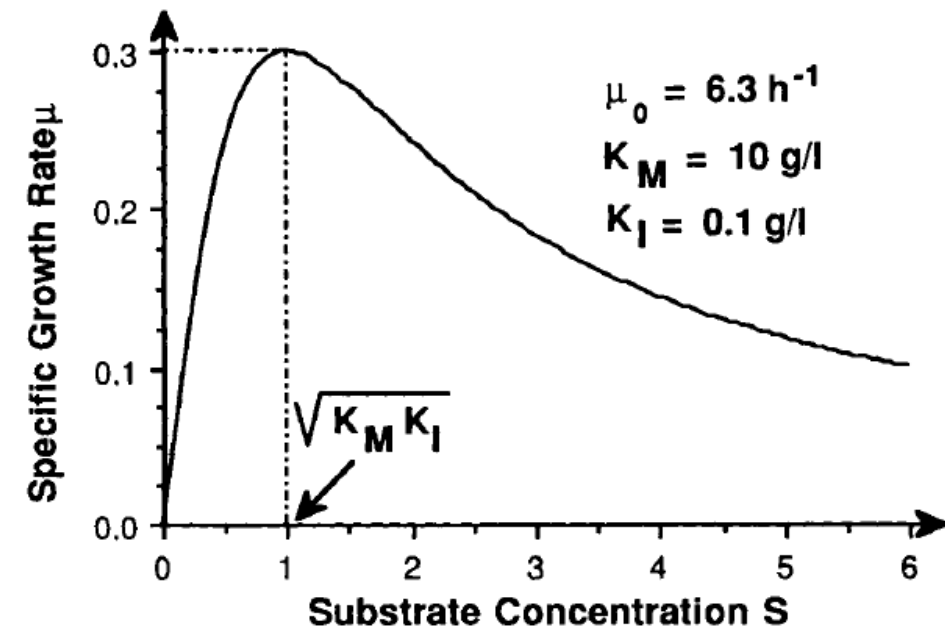
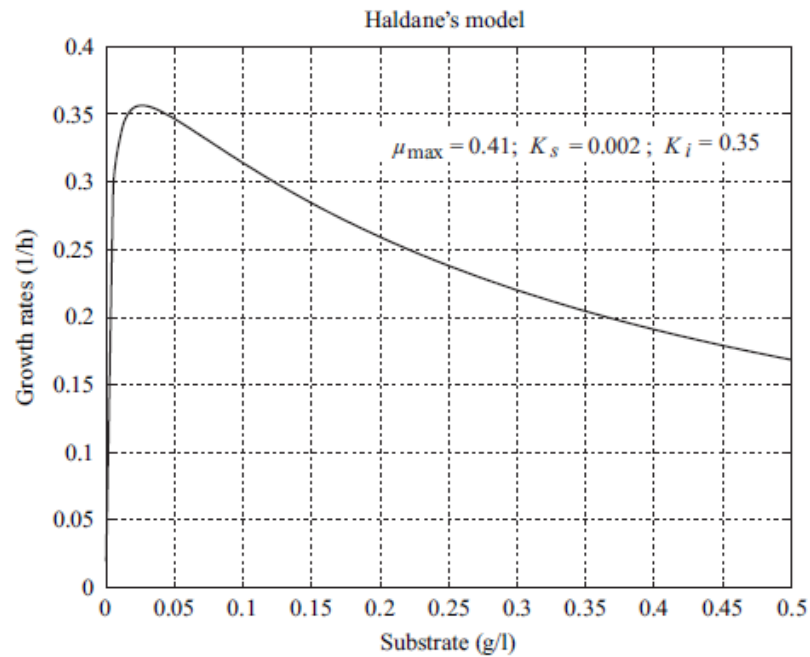
$$\mu = \mu_{max} \frac{s}{K_s + s + \frac{s^2}{K_i}} = \mu_{max} \frac{s}{K_s + s \left(1 + \frac{s}{K_i}\right)}$$

$$s^* = \sqrt{K_s K_i} \quad \mu^* = \frac{\mu_{max}}{1 + 2\sqrt{\frac{K_s}{K_i}}}$$

$$\mu_{max} = \left[\frac{1}{h}\right] \quad K_s = \left[\frac{g}{l}\right] \quad K_i = \left[\frac{g}{l}\right]$$



# Tasas específicas: Modelo de Haldane



# Tasas específicas: otros modelos

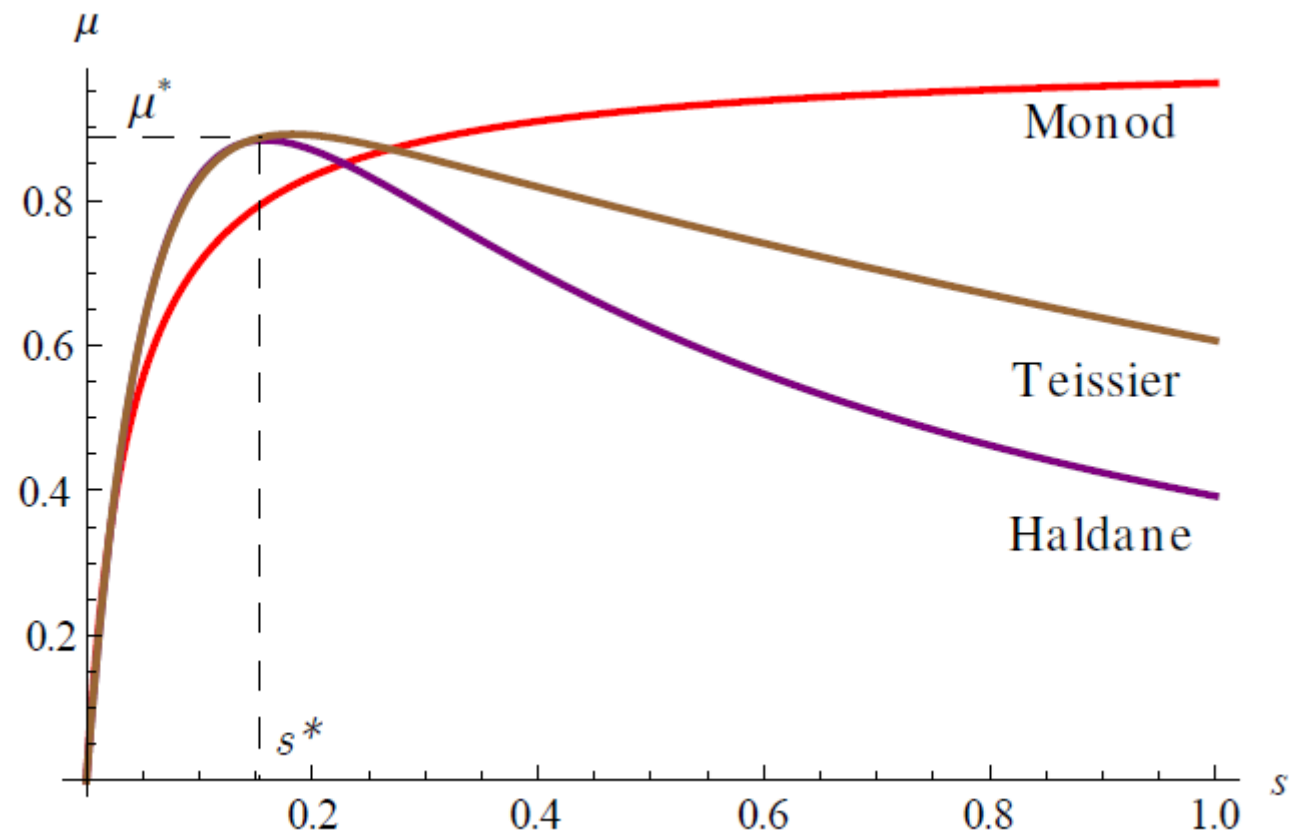
## Sin inhibición

	Name	Remark	Normalized kinetics $\tilde{r}(C_S)$
a	Monod	Only the substrate uptake step is rate limiting	$\frac{C_S}{K_S + C_S}$
b	Blackman	Another rate limiting step besides substrate uptake determines the maximum rate	$\min(1, K_S C_S)$
c	Teissier	Empirical equation	$1 - e^{-K_S C_S}$
d	Moser	Substrate uptake with higher order of reaction, e.g. for gaseous substrates	$\frac{C_S^N}{K_S^N + C_S^N}$
e	Contois	Diffusion layer around the cell	$\frac{C_S}{K_S C_X + C_S}$
f	Powel	Considers back diffusion of inner substrate	$\frac{C_S - K_1 \tilde{r}(C_S)}{K_S + C_S - K_1 \tilde{r}(C_S)}$
g	Mason and Millis	Parallel uptake by transport and diffusion	$\frac{C_S}{K_S + C_S} + K_1 C_S$
h	Vavilin	Extension of d) for initial inactivation by toxic substrates	$\frac{C_S^N}{K_S^{N-M} C_{S(t=0)}^M + C_S^N}$

## Con inhibición

	Name	Normalized kinetics $\tilde{r}(C_S)$
a	Haldane (uncompetitive) <sup>a</sup>	$\frac{C_S}{K_S + C_S \left(1 + \frac{C_S}{K_I}\right)}$
b	Ierusalimsky (non-competitive) <sup>a</sup>	$\frac{C_S}{K_S + C_S} \frac{1}{\left(1 + \frac{C_S}{K_I}\right)}$
c	Aiba, Edwards	$\frac{C_S}{K_S + C_S} e^{-\frac{C_S}{K_I}}$
d	Yano (generalized uncompetitive)	$\frac{C_S}{K_S + C_S \left(1 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_S}{K_{Ii}}\right)^i\right)}$
e	Teissier type	$e^{-\frac{C_S}{K_I}} - e^{-K_S C_S}$
f	Webb	$\frac{C_S \left(1 + \frac{C_S}{K_{Ii}}\right)}{K_S + C_S \left(1 + \frac{C_S}{K_I}\right)}$
g	Hill (allosteric)	$\frac{C_S^N}{K_S^N + C_S^N}$
h	Wayman and Tseng (toxic substrate)	$\frac{C_S}{K_S + C_S} - K_I \min(C_{SI} - C_S, 0)$

# Tasas específicas: otros modelos



# Tasas específicas: factores

Múltiples factores afectan las tasas de crecimiento o consumo:

- Concentración de sustratos
- Concentración de biomasa
- pH
- Temperatura
- Iluminación (microalgas)
- Inhibidores

La forma usual de componer los efectos es mediante su producto:

$$\mu = \mu(s) \cdot \mu(x) \cdot \mu(p) \cdot \mu(pH) \cdot \mu(T) \cdot \mu(I) \dots$$

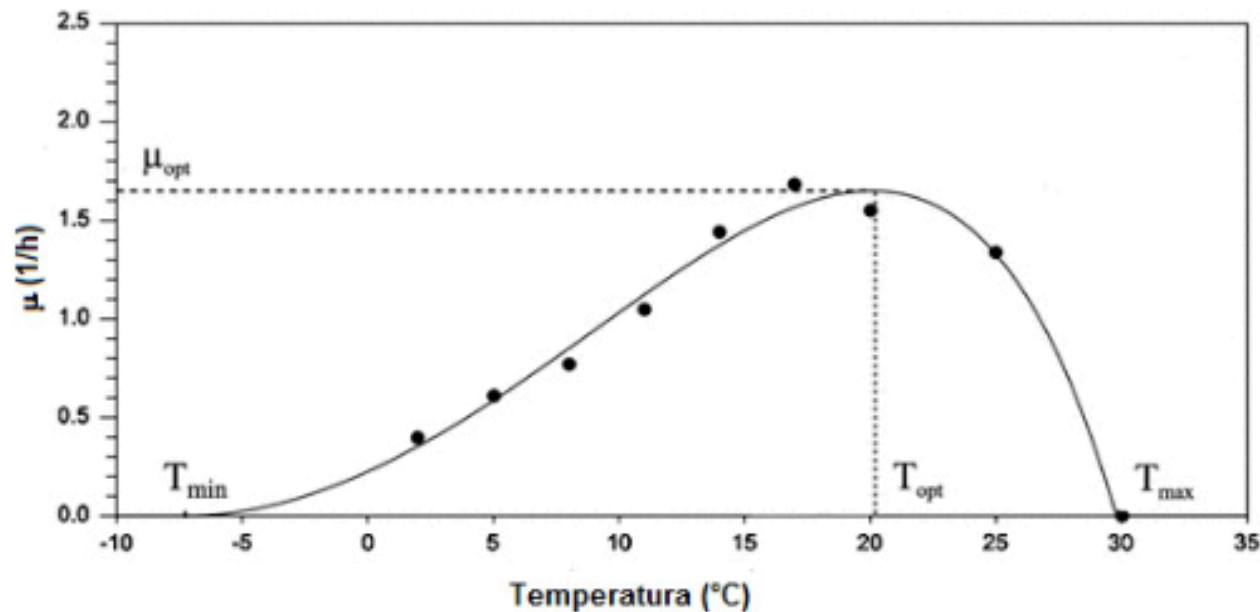
Ejemplo típico:

$$\mu = \mu_{max} \frac{s}{s + K_s} \cdot \frac{c}{c + K_c}$$

# Tasas específicas: efecto de la temperatura

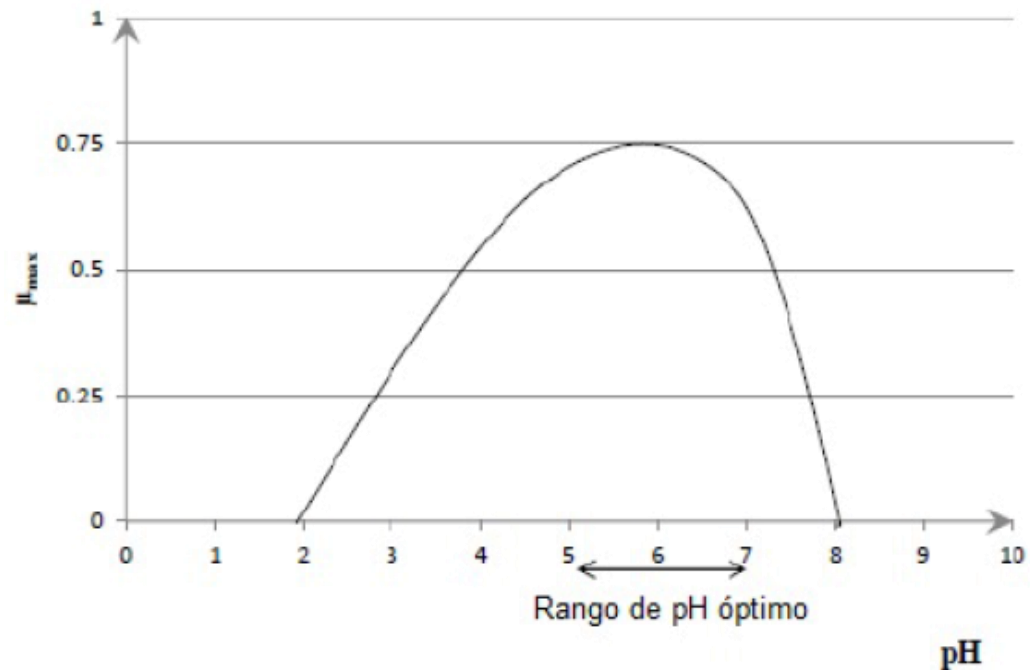
- Efecto muy importante y complejo.
- Cada microorganismo tiene una temperatura óptima.
- El control de temperatura es un lazo esencial.

Clasificación	Rango de temperatura (°C)	Temperatura óptima (°C)
Psicrófilos	0-20	~ 15
Psicrótrofos	10-30	~ 20
Mesófilos	15-45	~ 35
Termófilos	35-70	~ 60



# Tasas específicas: efecto del pH

- Efecto muy importante y complejo.
- Cada microorganismo tiene un pH óptim.
- El control de pH es un lazo esencial\*.



Clasificación	Rango de pH óptimo
Acidófilos	2-5,5
Neutrófilos	5,5-8
Alcalófilos	8-11

