

Modelación matemática del tratamiento del efluente de un Biorreactor Anaerobio de Membranas (AnMBR)

P. Yeste & R. Barat

To cite this article: P. Yeste & R. Barat (2019): Modelación matemática del tratamiento del efluente de un Biorreactor Anaerobio de Membranas (AnMBR), Ribagua, DOI: [10.1080/23863781.2019.1695551](https://doi.org/10.1080/23863781.2019.1695551)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/23863781.2019.1695551>



© 2019 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group on behalf of the International Association for Hydro-Environment Engineering and Research (IAHR)



Published online: 05 Dec 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Modelación matemática del tratamiento del efluente de un Biorreactor Anaerobio de Membranas (AnMBR)

P. Yeste^a and R. Barat^b

^aInstitut Universitari d'Investigació d'Enginyeria de l'Aigua i Medi Ambient - IIAMA, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain; ^bCALAGUA - Unidad Mixta UV-UPV, Institut Universitari d'Investigació d'Enginyeria de l'Aigua i Medi Ambient - IIAMA, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, Valencia, España

ABSTRACT

El modelo matemático desarrollado en este trabajo incluye los distintos procesos que deben ser tenidos en cuenta a la hora de tratar el efluente de un reactor AnMBR. Estos procesos se encuentran relacionados principalmente con la eliminación biológica de materia orgánica y en particular con la eliminación de sulfuro, que se encuentra presente en este tipo de efluentes debido a la actividad anaerobia. El modelo para la eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes ha sido validado con los resultados obtenidos con otro paquete de software, mostrando diferencias mínimas. El modelo para la eliminación biológica de sulfuro ha sido calibrado con datos experimentales y la sensibilidad de sus componentes ha sido estudiada mediante el método de los coeficientes de regresión estandarizados tras realizar un análisis de Monte-Carlo. Las velocidades de crecimiento de los microorganismos los parámetros gobiernan la sensibilidad de la mayor parte de los componentes del modelo.

PALABRAS CLAVE

AnMBR; modelación matemática; calibración; validación; análisis de sensibilidad

Introducción

El cambio de paradigma por el que se ha pasado de una filosofía de gestión de residuos a una filosofía de gestión de recursos ha hecho que las aguas residuales hayan pasado de ser consideradas como un residuo con un alto impacto medioambiental a ser concebidas como un potente recurso con el que poder obtener fertilizantes y efluentes de depuradora aptos para su reutilización [1]. Debido a la escasez de fuentes naturales de nitrógeno y fósforo, la recuperación de nutrientes en depuradoras está adquiriendo cada vez mayor interés e importancia frente a los tratamientos enfocados a su eliminación. De este modo, al propósito inicial de la eliminación de los contaminantes presentes en un agua residual se le añade el incremento de la sostenibilidad global de las depuradoras mediante la mejora de la eficiencia energética y la recuperación de recursos [2].

Los tratamientos anaerobios presentan un conjunto de ventajas con respecto a los tratamientos aerobios convencionales (Figura 1), constituyendo así una interesante opción que ha conseguido captar la atención de la comunidad científica [3,4]. Frente a los tratamientos aerobios, los tratamientos anaerobios conllevan un menor consumo de energía, son capaces de generar biogás y suponen una producción de fango del orden

de 10 veces menos. La reducida producción de fangos se debe al bajo rendimiento característico de los microorganismos anaerobios, de manera que la cantidad de biomasa producida en relación a la cantidad de sustrato consumido es menor que el rendimiento propio de los microorganismos aerobios [5].

Las aplicaciones más comunes de los tratamientos anaerobios son la digestión del fango y el tratamiento de aguas residuales industriales, existiendo en ambos casos una elevada carga orgánica a tratar. Sin embargo, la aplicación de este tipo de tratamientos se ha extendido a la línea de aguas de algunas depuradoras urbanas, principalmente en países de clima tropical o subtropical como Brasil y la India [6]. La alta influencia de la temperatura del agua residual sobre los procesos anaerobios hace que las condiciones climáticas de estos países sean ideales para su aplicación sobre la línea de aguas. Para temperaturas inferiores a 20°C, la actividad de los microorganismos anaerobios se ve muy reducida [7] y es necesaria la aplicación de calor para conseguir una temperatura adecuada, lo que puede conseguirse mediante la combustión del biogás generado en los procesos anaerobios.

Los Biorreactores Anaerobios de Membranas (AnMBR) representan una de las tecnologías más prometedoras a la hora de aplicar un tratamiento anaerobio sobre la línea de

CONTACT P. Yeste  pyeste@ugr.es  Institut Universitari d'Investigació d'Enginyeria de l'Aigua i Medi Ambient - IIAMA, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain

Present address: Departamento de Física Aplicada, Universidad de Granada, Av. de Fuentenueva s/n, 18071, Granada, España

© 2019 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group on behalf of the International Association for Hydro-Environment Engineering and Research (IAHR). This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

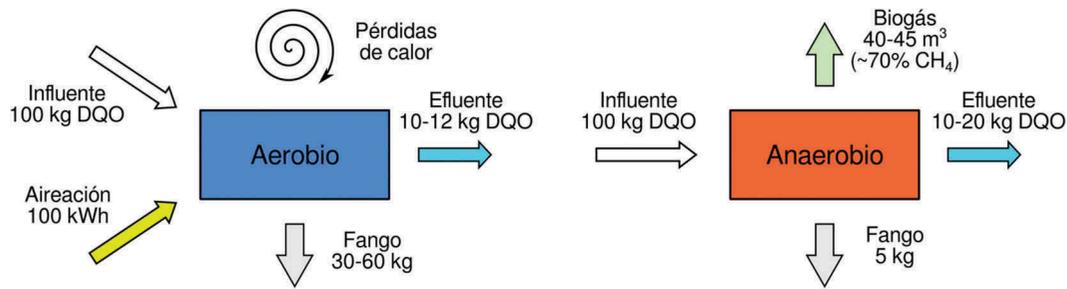


Figura 1. Ventajas de los procesos anaerobios frente a los procesos aerobios (adaptado de Henze et al. [12]).

aguas de una depuradora [4]. Con este tipo de reactores es posible obtener una producción de fango hasta un 90% inferior a la propia de un tratamiento convencional, y si las condiciones de operación permiten que el fango llegue a estabilizarse en el propio reactor no sería necesario digerir el fango en una etapa posterior [5]. La principal ventaja de los reactores AnMBR es que permiten desacoplar adecuadamente el tiempo de retención celular del tiempo de retención hidráulico, quedando el tiempo de retención celular controlado por la purga del fango desde el propio reactor realizada durante la fase de operación.

Las características químicas propias de los efluentes de los reactores AnMBR hacen que en muchos casos no puedan ser vertidos o reutilizados, siendo por tanto necesario aplicar un tratamiento posterior. Este tipo de efluentes presenta una alta concentración de nutrientes (NH_4^+ , PO_4^{3-}), una concentración de ácidos grasos volátiles y metano disuelto moderada y una concentración elevada de sulfuro [3]. Los motivos que hacen necesaria la aplicación de un tratamiento posterior son: (i) los límites de vertido fijados en la legislación para el nitrógeno y el fósforo, (ii) la presencia de sulfuro puede provocar malos olores, la corrosión de los equipos mecánicos e incluso la inhibición de los procesos biológicos, y (iii) las emisiones de metano hacia la atmósfera. La gran mayoría de los esfuerzos llevados a cabo en el post-tratamiento de los efluentes anaerobios ha puesto su centro de atención en la eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes por separado, y por tanto se torna necesario plantear otros esquemas de tratamiento que tengan en cuenta la totalidad de las características químicas propias de este tipo de efluentes.

La modelización matemática de los procesos físicos, químicos y biológicos involucrados en los tratamientos de aguas residuales representa una potente herramienta con la que es posible comprender el comportamiento del sistema y diseñar esquemas de tratamiento eficaces y adecuados al agua residual a tratar. El objetivo de este trabajo ha consistido en desarrollar un modelo matemático para el post-tratamiento de un efluente anaerobio que tenga en cuenta todos los procesos relacionados con los

contaminantes presentes en el agua a la salida de un reactor AnMBR.

Metodología

Desarrollo del modelo matemático

El desarrollo del modelo matemático se realizó teniendo en cuenta las características físico-químicas propias de un efluente anaerobio. Así, los procesos contemplados en el modelo fueron los siguientes:

- (1) *Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes*: se tomó como referencia el modelo de Barat et al. [8]; concretamente los procesos relacionados con el metabolismo de los microorganismos heterótrofos, los microorganismos amonio-oxidantes, los microorganismos nitrito-oxidantes y los microorganismos PAO (polyphosphate-accumulating organisms).
- (2) *Oxidación biológica del sulfuro*: se encuentra relacionada con el metabolismo de los microorganismos sulfuro-oxidantes y los microorganismos autótrofos desnitrificantes. Se tomó como referencia el modelo de Mora et al. [9] para los microorganismos sulfuro-oxidantes y los modelos de Mora et al. [10,11] para los microorganismos autótrofos desnitrificantes. Para ambos tipos de microorganismos se adaptaron las ecuaciones originales siguiendo los estándares del modelo ASM1 [12].
- (3) *Eliminación biológica de metano*: en el metabolismo de los microorganismos metanotróficos el metano es usado como fuente de carbono y de energía. Se consideraron los procesos relacionados con los microorganismos DAMO (denitrifying anaerobic methane oxidation), que emplean nitrito y nitrato como aceptores de electrones. En este caso se tomó como referencia el modelo de Chen et al. [13].
- (4) *Oxidación química del sulfuro*: para la vía química de eliminación del sulfuro se tomó como referencia el modelo de Nielsen et al. [14].

(5) *Desabsorción de gases*: estos procesos están regidos por la ley de Henry que gobierna el flujo de gases entre la fase líquida y la fase gaseosa y que por tanto constituyen una componente indispensable en el modelo. Aquí se tomó como referencia el modelo de Barat et al. [8].

El conjunto de procesos indicados anteriormente permitió definir una matriz estequiométrica y un conjunto de expresiones cinéticas siguiendo los estándares ampliamente empleados en el ámbito del tratamiento de aguas residuales del modelo ASM1 [12].

Implementación del modelo matemático

La implementación del modelo matemático se llevó a cabo aplicando un balance de materia a cada uno de sus componentes. Para el caso de un *Reactor Continuo de Tanque Agitado* (RCTA), el balance de materia vendría dado por la ecuación (1):

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{Q \cdot C_{i-e}}{V} - \frac{Q \cdot C_i}{V} + \sum_{j=1}^n \vartheta_{i,j} \cdot r_j \quad (1)$$

donde C_i es la concentración del componente i en el reactor, C_{i-e} es la concentración del componente i a la entrada del reactor, Q es el caudal de entrada y de salida del reactor en m^3/d , V es el volumen del reactor en m^3 , $\vartheta_{i,j}$ es el coeficiente estequiométrico del componente i en el proceso j , r_j es la expresión cinética del proceso j y n es el número de procesos definidos en el modelo matemático. En el caso de un *Reactor Secuencial* (SBR) la ecuación (1) se reduciría al último término debido a la ausencia de entradas y salidas.

El modelo fue implementado en los paquetes de software Excel y MatLab, y se realizó para aquellos procesos que pudieron ser calibrados con datos experimentales o validados con los cálculos realizados por el paquete de software DESASS (Design and Simulation of Activated Sludge Systems [15]). En DESASS se encuentran implementado el modelo de Barat et al. [8] y es un entorno de diseño y simulación la operación de una depuradora de aguas residuales con el que es posible investigar los procesos de eliminación de materia orgánica y nutrientes con un enfoque de entrenamiento de personal técnico y de estudiantes. Así, el modelo fue calibrado ajustando su respuesta a los datos experimentales disponibles mediante un proceso semi-automático en el que se han variado manualmente los valores de los parámetros hasta conseguir un buen ajuste, y en aquellos casos en los que no se disponía de resultados experimentales su respuesta se comparó con la de paquete de software DESASS, validando de este modo

el modelo. Por ello la implementación del modelo se ha visto reducida a los siguientes puntos:

- *Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes*: los resultados del modelo aquí desarrollado se compararon a modo de validación con los del paquete de software DESASS.
- *Oxidación biológica del sulfuro*: a partir de los datos experimentales presentados en Mora et al. [9] se calibraron un total de 10 parámetros cinéticos del modelo para los microorganismos sulfuro-oxidantes; con los datos experimentales de Mora et al. [10,11] se calibraron 14 parámetros relacionados con el comportamiento de los microorganismos autótrofos desnitrificantes.

Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad del modelo se llevó a cabo para los procesos asociados a los microorganismos sulfuro-oxidantes y los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando el paquete de software MatLab. Con ello fue posible estudiar en detalle la incertidumbre de las salidas del modelo y cuantificar su dependencia con respecto a los parámetros sujetos a calibración. Se planteó un análisis de la varianza siguiendo la especificaciones de Sin et al. [16]. La varianza de las salidas fue de este modo descompuesta en tantas partes como parámetros fueron escogidos para la calibración. Se trata, por lo tanto, de un análisis de sensibilidad global, y éste se realizó en dos pasos: en primer lugar un análisis de Monte-Carlo y en segundo lugar se aplicó el denominado ‘método de los coeficientes de regresión estandarizados’.

Análisis de Monte-Carlo

Para cada uno de los parámetros seleccionados para el proceso de calibración se definió un intervalo de valores del $\pm 20\%$ en torno al valor calibrado, y con el conjunto de todos los intervalos se definió un espacio paramétrico sobre el que se extrajeron un conjunto de 500 muestras aleatorias aplicando la técnica del Hipercubo Latino. Con esto se obtuvo una matriz de muestreo $\Theta[AQ]$ de orden $m \times n$, donde m es el número de muestras aleatorias y n es el número de parámetros escogidos. A partir de la matriz Θ fue posible realizar un conjunto de m simulaciones con el modelo para posteriormente estudiar tanto la dependencia entre los componentes y los parámetros del modelo como la incertidumbre asociada a cada componente de manera visual mediante lo que se denomina ‘gráficos de espagueti’.

Método de los coeficientes de regresión estandarizados

A partir de las m simulaciones llevadas a cabo se obtuvo el valor medio de la serie temporal de salida de cada componente. Al conjunto de m valores medios de cada componente se aplicó un análisis de regresión lineal múltiple con el que fue posible obtener los coeficientes de regresión de cada parámetro escogido para la calibración. La ecuación (2) muestra la ecuación de regresión para el componente i .

$$y_{i,\text{est}} = a_i + \sum_{j=1}^n b_{i,j} \cdot \theta_j \quad (2)$$

donde θ_j es el parámetro j -ésimo, $b_{i,j}$ el coeficiente de regresión correspondiente al parámetro j -ésimo, a_i el intercepto e $y_{i,\text{est}}$ el valor estimado del componente i . A partir de los coeficientes de regresión es posible obtener los coeficientes de regresión estandarizados, $\beta_{i,j}$, aplicando la ecuación (3):

$$\beta_{i,j} = \frac{\sigma_{\theta_j}}{\sigma_{y_i}} \cdot b_{i,j} \quad (3)$$

donde σ_{θ_j} es la desviación estándar de los valores muestreados para el parámetro θ_j y σ_{y_i} es la desviación estándar de los valores medios de los perfiles temporales obtenidos durante el análisis de Monte-Carlo para el componente i . Los coeficientes $\beta_{i,j}$ pueden presentar valores entre -1 y 1 , y su interpretación es la siguiente:

- Un mayor valor absoluto de $\beta_{i,j}$ implica una mayor sensibilidad del componente i al parámetro θ_j .
- Un valor negativo de $\beta_{i,j}$ conlleva una disminución de la concentración del componente i al aumentar el valor del parámetro θ_j , mientras que un valor positivo es indicativo de un aumento de la concentración del componente i al aumentar el valor del parámetro θ_j .
- Valores de $\beta_{i,j}$ próximos a cero se corresponden con una baja sensibilidad del componente i al parámetro θ_j .

El ajuste de regresión lineal múltiple debe ser lo suficientemente lineal como para que los coeficientes $\beta_{i,j}$ puedan ser considerados como buenas medidas de

la sensibilidad de los componentes del modelo a los parámetros seleccionados, estableciéndose para ello un umbral de $R^2 \cong 0.7$ [16].

Resultados y discusión

Estequiometría y cinéticas

El desarrollo del modelo matemático ha conducido a la definición de una matriz estequiométrica y las expresiones cinéticas correspondientes a cada proceso, dando lugar a un total de 30 componentes y 47 procesos:

- (1) Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes: 24 procesos
- (2) Oxidación biológica del sulfuro: 12 procesos
- (3) Eliminación biológica de metano: 4 procesos
- (4) Oxidación química del sulfuro: 1 proceso
- (5) Desabsorción de gases: 6 procesos

Dado el gran volumen de datos recogidos en la matriz estequiométrica, así como el conjunto de las 47 expresiones cinéticas, se ha optado por presentar únicamente la estequiometría y las cinéticas de los procesos asociados a la oxidación biológica del sulfuro, siendo estas precisamente las ecuaciones empleadas durante el proceso de calibración.

Microorganismos sulfuro-oxidantes

Los microorganismos sulfuro-oxidantes pueden emplear tres vías de crecimiento dependiendo de si se emplea sulfuro, azufre elemental acumulado intracelularmente o tiosulfato como dador de electrones. El aceptor de electrones en todas estas vías de crecimiento es el oxígeno, que al tratarse de un gas está sujeto a desabsorción de acuerdo con la ley de Henry. Por lo tanto, el modelo para los microorganismos sulfuro-oxidantes comprende un total de cinco procesos. La [Tabla 1](#) recoge la estequiometría correspondiente a estos procesos, siendo S_{O_2} la concentración de oxígeno, S_{S_2} la concentración de sulfuro, S_{T_5} la concentración de tiosulfato, $S_{S_{O_4}}$ la concentración de sulfato, X_{S_0} la concentración de azufre elemental acumulado intracelularmente y X_{SOB} la concentración de microorganismos sulfuro-oxidantes. $Y_{SOB,1}$, $Y_{SOB,2}$ e $Y_{SOB,3}$ son

Tabla 1. Estequiometría de los procesos asociados a los microorganismos sulfuro-oxidantes.

Componentes →	S_{O_2}	S_{S_2}	S_{T_5}	$S_{S_{O_4}}$	X_{S_0}	X_{SOB}
Procesos ↓	(mg O_2 /l)	(mg S/l)	(mg S/l)	(mg S/l)	(mg S/l)	(mg DQO/l)
Crec. $X_{SOB} - S_{S_2}$	$1-1/2 \cdot 1/Y_{SOB,1}$	$-1/Y_{SOB,1}$	-	-	$1/Y_{SOB,1}$	1
Crec. $X_{SOB} - X_{S_0}$	$1-3/2 \cdot 1/Y_{SOB,2}$	-	-	$1/Y_{SOB,2}$	$-1/Y_{SOB,2}$	1
Crec. $X_{SOB} - S_{T_5}$	$1-1/Y_{SOB,3}$	-	$-1/Y_{SOB,3}$	$1/Y_{SOB,3}$	-	1
Ox. química S_{S_2}	$-3/2$	-1	$1/2$	$1/2$	-	-
Desabsorción de S_{O_2}	-1	-	-	-	-	-

los rendimientos de los microorganismos sulfuro-oxidantes en los tres procesos de crecimiento, con valores de 0.08 mg DQO/mg S, 0.285 mg DQO/mg S y 0.1775 mg DQO/mg S, respectivamente. Se trata de rendimientos bajos en comparación al rendimiento propio de los microorganismos heterótrofos [8], y por tanto la producción de fangos en una depuradora relacionada con estas tres vías de crecimiento sería reducida. Las ecuaciones (4) a (8) recogen las expresiones cinéticas de los cinco procesos anteriores:

$$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{SOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{S_2}}{k_{S_2} + S_{S_2}} \cdot \left(1 - \left(\frac{X_{S_0}/X_{SOB}}{[X_{S_0}/X_{SOB}]_{max}}\right)^\alpha\right) \cdot X_{SOB} \quad (4)$$

$$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{SOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{k_{iS_2}}{k_{iS_2} + S_{S_2}} \cdot \frac{X_{S_0}/X_{SOB}}{k_{S_0} + X_{S_0}/X_{SOB}} \cdot \frac{X_{S_0}/X_{SOB}}{X_{S_0}/X_{SOB} + S_{TS}} \cdot X_{SOB} \cdot \eta_{S_0} \quad (5)$$

$$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{SOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{k_{iS_2}}{k_{iS_2} + S_{S_2}} \cdot \frac{S_{TS}}{k_{TS} + S_{TS}} \cdot \frac{S_{TS}}{\frac{X_{S_0}}{X_{SOB}} + S_{TS}} \cdot X_{SOB} \cdot \eta_{TS} \quad (6)$$

$$\frac{dS_{S_2}}{dt} = k_{ox} \cdot S_{S_2}^\delta \quad (7)$$

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_{La,O_2} \cdot (S_{O_2} - S_{O_2}^*) \quad (8)$$

donde μ_{SOB} (d^{-1}) es la velocidad de crecimiento de los microorganismos sulfuro oxidantes, η_{S_0} y η_{TS} son factores de corrección energéticos para los procesos de crecimiento empleando azufre elemental acumulado intracelularmente y tiosulfato, respectivamente, k_{O_2} (mg O_2/l), k_{S_2} (mg S/l), k_{S_0} (mg S/mg DQO) y k_{TS} (mg S/l) son las constantes de semisaturación del oxígeno, del sulfuro, del azufre elemental acumulado intracelularmente y del tiosulfato, respectivamente, $[X_{S_0}/X_{SOB}]_{max}$ (mg S/mg DQO) expresa el máximo contenido de azufre elemental que se puede acumular intracelularmente, α es un exponente, k_{iS_2} (mg S/l) es la constante de inhibición del sulfuro, k_{ox} (d^{-1})

es la velocidad de oxidación química del sulfuro, δ es el orden de reacción del sulfuro en el proceso de oxidación química del sulfuro, K_{La,O_2} (d^{-1}) es el coeficiente de transferencia del oxígeno y $S_{O_2}^*$ (mg O_2/l) es la concentración de oxígeno en saturación. Los 10 parámetros cinéticos de las ecuaciones (4) a (6) fueron calibrados. Los parámetros presentes en las ecuaciones (7) y (8) han sido tomados de Mora et al. [9]

Microorganismos autótrofos desnitrificantes

En este caso existe un total de seis vías de crecimiento, actuando como dadores de electrones el sulfuro, el azufre elemental extracelular y el tiosulfato, y como aceptores de electrones el nitrito y el nitrato. El modelo para los microorganismos autótrofos desnitrificantes, en consecuencia, se compone de seis procesos. La estequiometría queda recogida en la [Tabla 2](#), siendo S_{NO_2} la concentración de nitrito, S_{NO_3} la concentración de nitrato, S_{S_0} la concentración de azufre elemental extracelular y X_{AD} la concentración de microorganismos autótrofos desnitrificantes. $Y_{AD1,1}$, $Y_{AD1,2}$, $Y_{AD1,3}$, $Y_{AD1,4}$, $Y_{AD2,1}$ e $Y_{AD2,2}$ son los rendimientos de los microorganismos autótrofos desnitrificantes en los seis procesos de crecimiento, y sus valores son 0.065 mg DQO/mg S, 0.4 mg DQO/mg S, 0.06 mg DQO/mg S, 0.17 mg DQO/mg S, 0.3425 mg DQO/mg S y 0.2225 mg DQO/mg S, respectivamente. Al igual que ocurría con los microorganismos sulfuro-oxidantes, los rendimientos son menores que los rendimientos propios de los microorganismos heterótrofos, siendo esperable una producción de fangos reducida. Las ecuaciones (9) a (14) se corresponden con las seis expresiones cinéticas de dichas vías de crecimiento:

$$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1} \cdot \frac{k_{iO_2}}{k_{iO_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3,1} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{S_2}}{k_{S_2} + S_{S_2}} \cdot X_{AD} \quad (9)$$

$$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2} \cdot \frac{k_{iO_2}}{k_{iO_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3,1} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot \frac{k_{iS_2}}{k_{iS_2} + S_{S_2}} \cdot \frac{S_{S_0}}{k_{S_0} + S_{S_0}} \cdot \frac{S_{S_0}}{S_{S_0} + S_{TS}} \cdot X_{AD} \quad (10)$$

Tabla 2. Estequiometría de los procesos asociados a los microorganismos autótrofos desnitrificantes.

Componentes →	S_{NO_2}	S_{NO_3}	S_{S_2}	S_{S_0}	S_{TS}	S_{S_04}	X_{AD}
Procesos ↓	(mg N/l)	(mg N/l)	(mg S/l)	(mg S/l)	(mg S/l)	(mg S/l)	(mg DQO/l)
Crec. $X_{AD} - S^{2-} - NO_3^-$	-	28/80·(1-1/2·1/ $Y_{AD1,1}$)	-1/ $Y_{AD1,1}$	1/ $Y_{AD1,1}$	-	-	1
Crec. $X_{AD} - S^0 - NO_3^-$	-	28/80·(1-3/2·1/ $Y_{AD1,2}$)	-	-1/ $Y_{AD1,2}$	-	1/ $Y_{AD1,2}$	1
Crec. $X_{AD} - S^{2-} - NO_2^-$	28/48·(1-1/2·1/ $Y_{AD1,3}$)	-	-1/ $Y_{AD1,3}$	1/ $Y_{AD1,3}$	-	-	1
Crec. $X_{AD} - S^0 - NO_2^-$	28/48·(1-3/2·1/ $Y_{AD1,4}$)	-	-	-1/ $Y_{AD1,4}$	-	1/ $Y_{AD1,4}$	1
Crec. $X_{AD} - S_{TS} - NO_3^-$	-14/16·(1-1/ $Y_{AD2,1}$)	14/16·(1-1/ $Y_{AD2,1}$)	-	-	-1/ $Y_{AD2,1}$	1/ $Y_{AD2,1}$	1
Crec. $X_{AD} - S_{TS} - NO_2^-$	28/48·(1-1/ $Y_{AD2,2}$)	-	-	-	-1/ $Y_{AD2,2}$	1/ $Y_{AD2,2}$	1

$$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,3} \cdot \frac{k_{iO_2}}{k_{iO_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2,1} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{S_2}}{k_{S_2} + S_{S_2}} \cdot X_{AD} \quad (11)$$

$$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,4} \cdot \frac{k_{iO_2}}{k_{iO_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2,1} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{S_0}}{k_{S_0} + S_{S_0}} \cdot \frac{S_{NO_3} + S_{NO_2}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{S_2}}{k_{S_2} + S_{S_2}} \cdot \frac{S_{S_0}}{S_{S_0} + S_{TS}} \cdot X_{AD} \quad (12)$$

$$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1} \cdot \frac{k_{iO_2}}{k_{iO_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3,2} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot \frac{k_{iS_2}}{k_{iS_2} + S_{S_2}} \cdot \frac{S_{TS}}{k_{TS} + S_{TS}} \cdot \frac{S_{TS}}{S_{S_0} + S_{TS}} \cdot X_{AD} \quad (13)$$

$$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2} \cdot \frac{k_{iO_2}}{k_{iO_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{k_{NO_2,2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot \frac{k_{iS_2}}{k_{iS_2} + S_{S_2}} \cdot \frac{S_{TS}}{k_{TS} + S_{TS}} \cdot \frac{S_{TS}}{S_{S_0} + S_{TS}} \cdot X_{AD} \quad (14)$$

donde μ_{AD} (d^{-1}) es la velocidad de crecimiento de los microorganismos sulfuro oxidantes, $\eta_{AD1,1}$, $\eta_{AD1,2}$, $\eta_{AD1,3}$, $\eta_{AD1,4}$, $\eta_{AD2,1}$ y $\eta_{AD2,2}$ son los factores de corrección energética para los seis vías de crecimiento, $k_{NO_3,1}$ (mg N/l) y $k_{NO_2,1}$ son las constantes de semisaturación del nitrato y del nitrito, respectivamente, en los procesos empleando sulfuro y azufre elemental extracelular, $k_{NO_3,2}$ (mg N/l) y $k_{NO_2,2}$ son las constantes de semisaturación del nitrato y del nitrito, respectivamente, en las vías de crecimiento empleando tiosulfato, k_{S_2} (mg S/l), k_{S_0} (mg S/mg DQO) y k_{TS} (mg S/l) son las constantes de semisaturación del sulfuro, del azufre

elemental extracelular y del tiosulfato, respectivamente, y k_{iS_2} (mg S/l) es la constante de inhibición del sulfuro. Se calibraron los 14 parámetros cinéticos de las ecuaciones (9) a (14).

Implementación del modelo para la eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes

La validación del modelo se realizó para los procesos de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes empleando el paquete de software MatLab para implementar el modelo y comparando los resultados obtenidos con los del paquete de software DESASS. El modelo fue aplicado en un esquema de tratamiento A²/O (Figura 2) para un agua residual con las características físico-químicas recogidas en la Tabla 3, donde Q (m^3/d) es el caudal, T ($^{\circ}C$) la temperatura, S_A (mg DQO/l) la concentración de ácido acético, S_F (mg DQO/l) la concentración del resto de compuestos orgánicos solubles biodegradables, S_{NH_4} (mg N/l) la concentración de amonio, S_{PO_4} (mg P/l) la concentración de fósforo y X_S (mg DQO/l) la concentración de compuestos orgánicos particulados biodegradables. La Tabla 4 recoge los parámetros de operación del esquema de tratamiento y el volumen de cada uno de los reactores, siendo θ_c (d) el tiempo de retención celular, r_{int} el factor de recirculación entre el reactor aerobio y el reactor anóxico, $V_{anaerobio}$ (m^3), $V_{anoxico}$ (m^3) y $V_{aerobio}$ (m^3) son los volúmenes de los reactores y S_{O_2-aer} (mg O_2/l) es la concentración de oxígeno suministrada por las soplantes en el reactor aerobio.

La Tabla 5 recoge los resultados para las concentraciones de los componentes solubles del modelo a la salida del esquema de tratamiento. La incorporación de un decantador posterior al tratamiento biológico ha hecho que la presencia de componentes particulados en el efluente del sistema sea muy reducida y que pueda

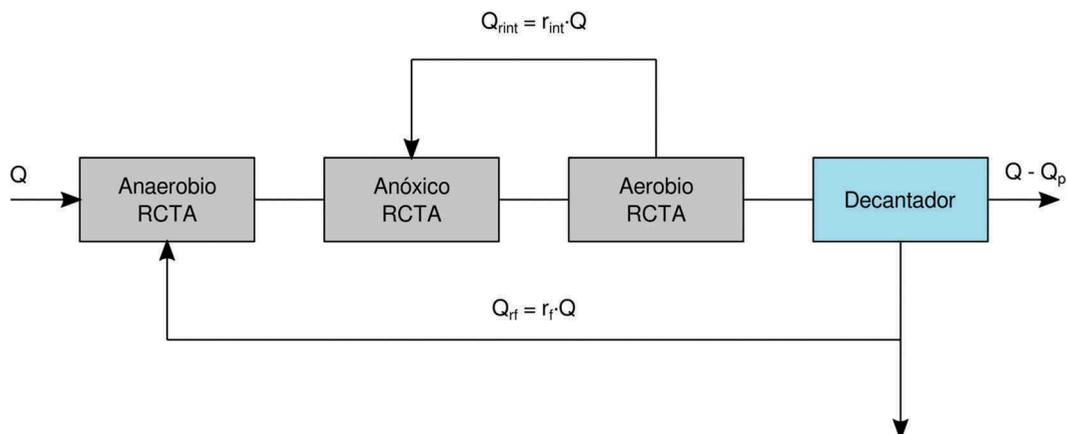


Figura 2. Esquema A²/O del caso práctico implementado en MatLab y DESASS.

Tabla 3. Características físico químicas del agua residual a tratar.

Parámetro	Q (m ³ /d)	T (°C)	S _A (mg DQO/l)	S _F (mg DQO/l)	S _{NH4} (mg N/l)	S _{PO4} (mg P/l)	X _S (mg DQO/l)
Valor	10000	20	100	20	50	7	100

Tabla 4. Parámetros de operación de la planta y volúmenes de los reactores.

Parámetro	θ_c (d)	r_{int} -	V _{anaerobio} (m ³)	V _{anóxico} (m ³)	V _{aerobio} (m ³)	S _{O2-aer} (mg O ₂ /l)
Valor	10	2	500	2000	2500	2

Tabla 5. Concentraciones de los componentes solubles en el efluente de la planta.

Componente	S _A (mg DQO/l)	S _F (mg DQO/l)	S _{NH4} (mg N/l)	S _{NO2} (mg N/l)	S _{NO3} (mg N/l)	S _{PO4} (mg P/l)
MatLab	0.079	0.582	0.901	3.954	11.607	4.860
DESASS	0.072	0.569	0.861	3.919	11.689	4.824
Diferencia (%)	9.987	2.155	4.633	0.884	-0.701	0.749

considerarse prácticamente nula. Las concentraciones de nitrito y nitrato en la salida se debe a los procesos metabólicos propios de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes. Se ha expresado la diferencia porcentual entre las concentraciones obtenidas con ambos paquetes de software tomando como referencia los resultados obtenidos con DESASS. Las diferencias son mínimas y pueden deberse a que en DESASS se encuentra implementados los procesos de desabsorción de gases, mientras que en la implementación en MatLab no ha sido así por dos motivos: (i) su influencia es mínima en comparación con la actividad biológica que tiene lugar en los reactores; y (ii) el coeficiente de transferencia K_{La} (d⁻¹) no presenta un valor constante que se haya podido obtener de una referencia bibliográfica puesto que depende de la superficie de contacto entre la fase líquida y la fase gaseosa y de la agitación en el reactor.

Implementación del modelo para la oxidación biológica del sulfuro

Microorganismos sulfuro-oxidantes

La calibración del modelo para los microorganismos sulfuro-oxidantes se realizó con los datos experimentales presentados en Mora et al. [9], que fueron obtenidos en un ensayo con un reactor SBR. Durante el ensayo las concentraciones de carbono inorgánico y nutrientes fueron suficientes para que el crecimiento de los microorganismos no se viera limitado, y se monitorearon las concentraciones de sulfuro, tiosulfato y sulfato bajo un pH = 7 y una temperatura de 25°C. Los valores calibrados de los 10 parámetros cinéticos se recogen en la Tabla 6, y en la Figura 3 se muestran las concentraciones de los

Tabla 6. Valores de los parámetros cinéticos calibrados para los microorganismos sulfuro-oxidantes.

Parámetro	Valor	Unidades
μ_{SOB}	7.5	d ⁻¹
k_{O2}	0.146	mg O ₂ /l
k_{S2}	1	mg S/l
$[X_{SO}/X_{SOB}]_{max}$	0.141	mg S/mg DQO
α	1.71	-
k_{iS2}	0.25	mg S/l
k_{S0}	0.1	mg S/l
η_{S0}	0.07	-
k_{TS}	0.1	mg S/l
η_{S0}	0.08	-

componentes S_{S2}, X_{SO}, S_{TS} Y S_{SO4} a lo largo del ensayo calculadas con el modelo junto con las determinadas experimentalmente. El proceso de calibración ha arrojado un buen ajuste a los datos experimentales, aunque los resultados para el componente X_{SO} no han podido ser ajustados dado que en Mora et al. [9] no se midió su concentración a lo largo del experimento.

Microorganismos autótrofos desnitrificantes

Los resultados experimentales de los tres ensayos para este tipo de microorganismos [10,11] se realizaron bajo un pH = 7.5 y una temperatura de 30°C con unas concentraciones de carbono inorgánico y nutrientes suficientes. El primer ensayo se hizo empleando como aceptor de electrones nitrato y se midieron las concentraciones de sulfuro, sulfato y nitrato a lo largo del experimento. En el segundo se empleó como aceptor de electrones nitrito y se monitorearon las concentraciones de sulfuro, sulfato y nitrito. En el último ensayo tanto el nitrato como el nitrito se emplearon como aceptores de electrones, siendo el tiosulfato el dador de electrones. En este caso se realizó un monitoreo de las concentraciones de tiosulfato, sulfato, nitrato y nitrito. La Tabla 7 recoge los valores de la calibración de los 14 parámetros cinéticos y en la Figura 4 se muestran las concentraciones de los distintos componentes modeladas y experimentales, teniéndose de nuevo un ajuste satisfactorio.

Análisis de sensibilidad

Análisis de Monte-Carlo

La extracción de las 500 muestras aleatorias se realizó sobre el espacio paramétrico definido por el conjunto de intervalos de los parámetros de la calibración de los microorganismos sulfuro-oxidantes y los microorganismos autótrofos desnitrificantes una vez fueron

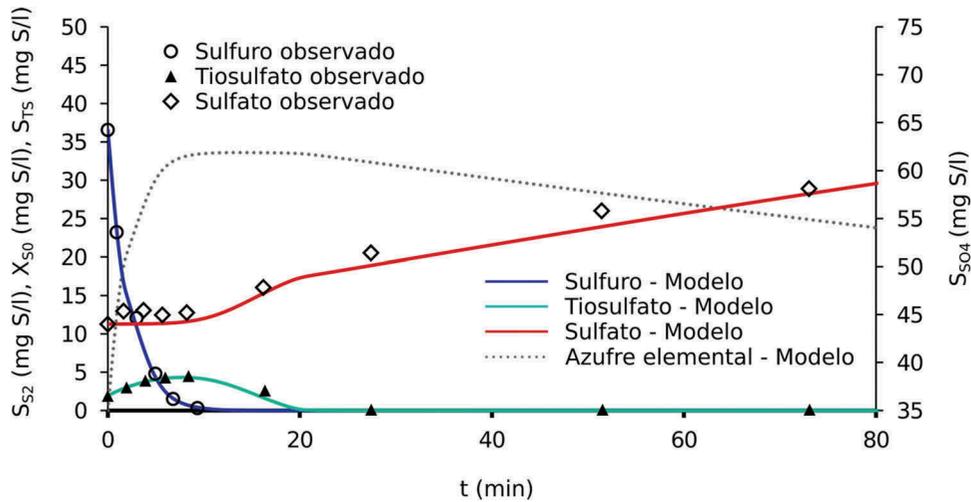


Figura 3. Calibración del modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes con los datos de Mora et al. [9] para el ensayo llevado a cabo.

Tabla 7. Valores de los parámetros cinéticos calibrados para los microorganismos autótrofos desnitrificantes.

Parámetro	Valor	Unidades	Parámetro	Valor	Unidades
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$	1.625	d^{-1}	$k_{NO3,2}$	0.79	mg N/l
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2}$	5.943	d^{-1}	$k_{NO2,1}$	1.109	mg N/l
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,3}$	1.311	d^{-1}	$k_{NO2,2}$	1.856	mg N/l
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,4}$	1.205	d^{-1}	k_{S2}	1.948	mg S/l
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1}$	1.9	d^{-1}	k_{S2}	3.437	mg S/l
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2}$	0.7	d^{-1}	k_{S0}	0.789	mg S/l
$k_{NO3,1}$	0.79	mg N/l	k_{TS}	16.1	mg S/l

calibrados. En la **Figura 5** se muestran los resultados de las 500 simulaciones del análisis de Monte-Carlo correspondientes al sulfuro en el ensayo de los microorganismos sulfuro-oxidantes y los correspondientes a la concentración de microorganismos sulfuro-oxidantes en el mismo ensayo. En la **Figura 5** se recogen igualmente los perfiles obtenidos con la calibración del modelo.

Método de los coeficientes de regresión estandarizados

La **Tabla 8** recoge los valores de los coeficientes de regresión estandarizados para el modelo correspondiente a los microorganismos sulfuro-oxidantes, resaltando en **negrita** los dos parámetros a los que cada componente es más sensible. Únicamente se han obtenido valores de $R^2 < 0.7$ para el componente X_{S0} , de modo que los coeficientes β no representarían en este caso buenas medidas de la sensibilidad a los parámetros de la calibración. Los parámetros μ_{SOB} y $[X_{S0}/X_{SOB}]_{max}$ dominan la sensibilidad de la mayor parte de los componentes, siendo su interpretación la siguiente:

- μ_{SOB} presenta un efecto positivo para los componentes S_{SO4} y X_{SOB} , por lo que cuanto mayor sea la

velocidad de crecimiento de los microorganismos mayor será la concentración de sulfato y la concentración de los microorganismos. El efecto negativo de este parámetro se produce sobre los componentes S_{O2} y S_{TS} , de manera que una mayor velocidad de crecimiento trae consigo un consumo de oxígeno superior y un mayor consumo de tiosulfato.

- El ratio $[X_{S0}/X_{SOB}]_{max}$ presenta un efecto positivo para los componentes S_{SO4} y X_{SOB} , de manera que un mayor valor de este ratio da lugar a una producción de sulfato superior en la vía de crecimiento en la que se emplea el componente X_{S0} . El efecto negativo de este parámetro se da para los componentes S_{S2} y S_{TS} . Una mayor acumulación de azufre elemental conlleva una mayor oxidación de sulfuro, disminuyendo así su concentración, y al haber menos sulfuro disponible para ser oxidado por vía química la producción de tiosulfato también se ve reducida.

Para el caso de los microorganismos autótrofos desnitrificantes la sensibilidad de la mayor parte de los componentes viene dada por las velocidades de crecimiento en las distintas vías, pero debido al volumen de información que suponen los resultados del análisis de sensibilidad de los tres ensayos se ha optado por no mostrar los valores de los coeficientes de regresión. En cualquier caso, la interpretación es análoga a la del caso anterior.

Conclusiones

Las diferencias obtenidas con respecto a DESASS a la hora de validar el modelo de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes han sido mínimas. Así, el modelo puede emplearse en el diseño de depuradoras de fangos activados de manera que cumplan con los límites

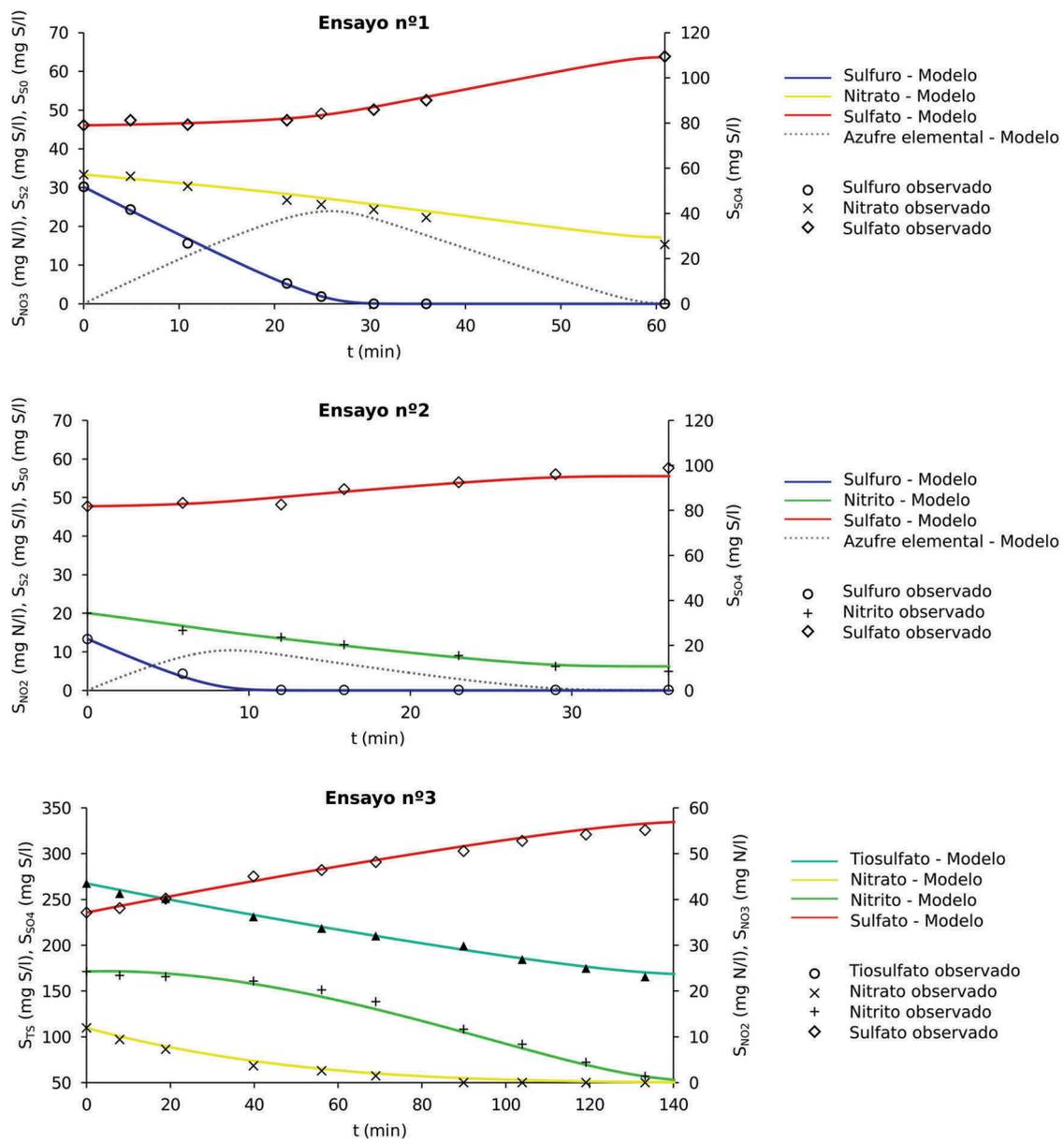


Figura 4. Calibración del modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes con los datos de Mora et al. [10] y Mora et al. [11] para los tres ensayos llevados a cabo.

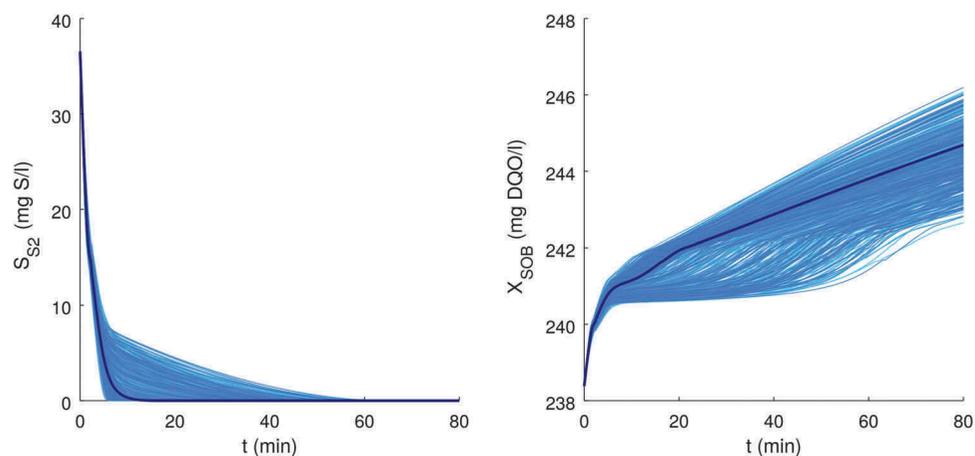


Figura 5. Gráficos de espagueti para la concentración de sulfuro (izquierda) y para la concentración de microorganismos sulfuro-oxidantes (derecha) en el ensayo correspondiente a los microorganismos sulfuro-oxidantes.

Tabla 8. Coeficientes de regresión estandarizados para el modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes.

Componentes →						
Parámetros ↓	S _{O2}	S _{S2}	S _{TS}	S _{SO4}	X _{SO}	X _{SOB}
μ _{SOB}	-0.3020	-0.1144	-0.0897	0.3786	-0.3767	0.2932
k _{O2}	0.0070	0.0049	-0.0045	-0.0078	0.0150	-0.0085
k _{S2}	0.0042	-0.0074	-0.0106	0.0011	0.0162	-0.0022
[X _{SO} /X _{SOB}] _{max}	-0.0389	-0.8421	-0.8795	0.7378	0.5147	0.8597
α	-0.0066	-0.0092	0.0176	-0.0203	0.0105	-0.0112
k _{iS2}	-0.0110	-0.0310	-0.0596	0.0631	0.0031	0.0489
k _{SO}	0.1220	-0.0096	-0.0182	-0.0923	0.1638	-0.0548
η _{SO}	-0.2332	-0.0091	-0.0131	0.2289	-0.3123	0.1696
k _{TS}	0.0012	-0.0072	-0.0087	0.0010	0.0137	0.0027
η _{TS}	-0.0649	0.0007	-0.0671	0.1498	-0.1288	0.0951
k _{ox}	-0.1229	-0.1392	-0.0645	0.2684	-0.2377	0.1219
δ	-0.0920	-0.1290	-0.0156	0.2080	-0.2203	0.0743
k _{L,O2}	0.9053	-0.1224	-0.0355	-0.0144	0.1281	0.0298
R ²	0.9708	0.7458	0.7853	0.8698	0.6924	0.8605

de vertido fijados por la legislación para las concentraciones de materia orgánica y nutrientes.

Los modelos correspondientes a la oxidación biológica del sulfuro, ya sea el desarrollado para los microorganismos sulfuro-oxidantes o el desarrollado para los microorganismos autótrofos desnitrificantes, han producido un buen ajuste a los datos experimentales una vez que los parámetros cinéticos han sido calibrados. La sensibilidad de los distintos componentes del modelo a estos parámetros ha sido evaluada mediante el método de los coeficientes de regresión estandarizados, teniéndose que la mayor parte de los componentes son sensibles a las velocidades de crecimiento de los microorganismos en los distintos procesos, y en el caso de los microorganismos sulfuro-oxidantes también dominaba la sensibilidad de los distintos componentes el máximo contenido de azufre. Los buenos ajustes obtenidos durante la calibración hacen que el modelo pueda ser aplicado para diseñar ensayos en laboratorio, dimensionar plantas piloto e incluso plantas de mayor tamaño.

Agradecimientos

La elaboración de este trabajo no habría sido posible sin la financiación por parte del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, que se ha realizado a través de una beca general para estudiar el segundo curso del Máster en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente en la Universitat Politècnica de València. Gracias a Aguas de Valencia por la beca concedida para la participación en las V Jornadas de Ingeniería del Agua, fruto de la cual ha resultado este artículo.

ORCID

P. Yeste  <http://orcid.org/0000-0002-0546-9866>

Referencias

- [1] Mei X, Wang Z, Miao Y, et al. Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor: operating parameters optimization and energy balance analysis. *Energy*. 2016;98:146–154.
- [2] Mo W, Zhang Q. Energy-nutrients-water nexus: integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. *J Environ Manage*. 2013;127:255–267.
- [3] Henze M, van Loosdrecht MCM, Ekama G, et al. Biological wastewater treatment. Principles, modelling and design. London: IWA Publishing; 2008.
- [4] Giménez JB, Robles A, Carretero L, et al. Experimental study of the anaerobic urban wastewater treatment in a submerged hollow-fibre membrane bioreactor at pilot scale. *Bioresour Technol*. 2011;102:8799–8806.
- [5] Ferrer J, Pretel R, Durán F, et al. Design methodology for submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBR): a case study. *Sep Purif Technol*. 2015;141:378–386.
- [6] Von Sperling M, Chernicharo CA. Biological wastewater treatment in warm climate regions. London: IWA Publishing; 2005.
- [7] Ferrer J, Seco A. Tratamientos biológicos de aguas residuales. Editorial UPV 2007.
- [8] Barat R, Serralta J, Ruano MV, et al. Biological nutrient removal model no. 2 (BNRM2): a general model for wastewater treatment plants. *Water Sci Technol*. 2013;67:1481–1489.
- [9] Mora M, López LR, Lafuente J, et al. Respirometric characterization of aerobic sulfide, thiosulfate and elemental sulfur oxidation by S-oxidizing biomass. *Water Res*. 2016;89:282–292.
- [10] Mora M, Dorado AD, Gamisans X, et al. Investigating the kinetics of autotrophic denitrification with thiosulfate: modeling the denitrification mechanisms and the effect of the acclimation of SO-NR cultures to nitrite. *Chem Eng J*. 2015;262:235–241.
- [11] Mora M, Fernández M, Manuel Gómez J, et al. Kinetic and stoichiometric characterization of anoxic sulfide oxidation by SO-NR mixed cultures from anoxic biotrickling filters. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2015;99:77–87.
- [12] Henze M, Gujer W, Mino T, et al. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. London: IWA Publishing; 2007.
- [13] Chen X, Guo J, Xie GJ, et al. Achieving complete nitrogen removal by coupling nitrification-anammox and methane-dependent denitrification: a model-based study. *Biotechnol Bioeng*. 2016;113:1035–1045.
- [14] Nielsen AH, Vollertsen J, Hvitved-Jacobsen T. Kinetics and stoichiometry of aerobic sulfide oxidation in wastewater from sewers - effects of pH and temperature. *Water Environ Res*. 2006;78:275–283.
- [15] Ferrer J, Seco A, Serralta J, et al. DESASS: a software tool for designing, simulating and optimising WWTPs. *Environ Model Softw*. 2008;23:19–26.
- [16] Sin G, Gernaey KV, Neumann MB, et al. Global sensitivity analysis in wastewater treatment plant model applications: prioritizing sources of uncertainty. *Water Res*. 2011;45:639–651.