

|       |                                                      |                                                      |                                                      |                   |                   |  |    |
|-------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--|----|
| g DQO |                                                      |                                                      |                                                      | $1 - f_{XU,HSRO}$ | $1 - f_{XU,ASRO}$ |  |    |
| g DQO |                                                      |                                                      |                                                      | $f_{XU,HSRO}$     | $f_{XU,ASRO}$     |  |    |
| g S   | $\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}}$              | $\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}}$              | $\frac{1 - Y_{ASRO}}{2 \cdot Y_{ASRO}}$              |                   |                   |  |    |
| g S   | $-\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}} - i_{S,Bio}$ | $-\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}} - i_{S,Bio}$ | $-\frac{1 - Y_{ASRO}}{2 \cdot Y_{ASRO}} - i_{S,Bio}$ |                   | $U_{5,S}$         |  |    |
| mol C | $U_{1,Ig,C}$                                         | $U_{2,Ig,C}$                                         | $U_{3,Ig,C}$                                         | $U_{4,Ig,C}$      | $U_{5,Ig,C}$      |  | -1 |

# MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS INCLUYENDO LAS BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS. APLICACIÓN A UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE MEMBRANAS

TESIS DOCTORAL  
FREDDY DURÁN PINZÓN

DIRECTORES:  
Dr. JOAQUÍN SERRALTA SEVILLA  
Dr. JOSEP RIBES BERTOMEU



VALENCIA, DICIEMBRE 2013







UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA HIDRÁULICA Y MEDIO AMBIENTE

MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL TRATAMIENTO  
ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS  
INCLUYENDO LAS BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS.  
APLICACIÓN A UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE  
MEMBRANAS

Memoria que, para optar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València, presenta FREDDY DURÁN PINZÓN

Valencia, diciembre de 2013

Diseño de portada: Ángela Rojas



## AGRADECIMIENTOS

Durante la elaboración de esta tesis doctoral he tenido la fortuna de contar con el apoyo y la compañía de muchas personas, quiero aprovechar estas primeras líneas para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas ellas.

En primer lugar a mis directores, el doctor Joaquín Serralta Sevilla y el doctor Josep Ribes Bertomeu. Porque gracias a su constante dedicación e incalculable ayuda durante estos años ha sido posible moldear este trabajo de investigación. Gracias por la orientación, el seguimiento, la supervisión, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido.

Al doctor José Ferrer Polo y la doctora Aurora Seco Torrecillas, por haberme brindado la oportunidad de formar parte este grupo de investigación, por la financiación que he tenido, por la confianza que en mí han depositado y por haber sido también unos directores de esta tesis.

A la Universitat Politècnica de València, en especial al departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente y al departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, por el buen trato y la ayuda que siempre he recibido.

A los compañeros y amigos del grupo de investigación Calagua:

A mis compañeros de planta (Ángel, Juan y Laura C.) por todas las experiencias (y horas) que hemos vivido 'pilotando' esta planta. Porque sin ese trabajo conjunto hoy no sería posible tener este documento.

A Alberto, Daniel, Ramón, Paqui, Luis, Nuria y Vicky por ser siempre un referente y por estar siempre dispuestos a ayudar y a aportar ideas en la resolución de las dudas en toda esta travesía de la investigación.

A Vicky, Emérita, Javi, Ángel, Javier E. y Brenda, con quienes he podido forjar una muy buena amistad. Gracias por todos los momentos compartidos y por ese toque de alegría que hace más fácil el trabajo cada día.

A Sara, y Ana M. por la alegría que siempre le han aportado al laboratorio y por la ayuda que he recibido.

A Marcela, Laura S., Rafa, Antonio, Dani, Ana, Ruth, Silvia, Mónica, Joana, Patricia, Álex y Tao. Por la inmensa ayuda y todos los espacios de distensión compartidos.

A mis amigos: Alexander, Carlos Fernando, Christian, Cristina, David, Evelio, Fillol, Henny Jhoana, Hernán, Humberto, Johanna, Julio, María del Mar, Xiomara... Por todos los años compartidos y por ser como unos hermanos.

A mi familia, especialmente a mi mamá, a Rómulo, que ha sido más que un padre y a mis tíos Luz Marina y Félix Antonio. Gracias por el amor y el apoyo que me han brindado y por creer en mí.

A mi familia política, a mis suegros Aleyda y Enrique, a mis cuñadas Isabel y Luisa y a los abuelos Mireya y Pompilio. Por tratarme como un hijo más desde siempre.

Y finalmente, a la persona que más amo, mi esposa Ángela, a quien dedico esta Tesis. Gracias por estar a mi lado y por acompañarme durante esta etapa de mi vida.

| RESUMEN





## RESUMEN

Con el aumento de la población y de la demanda de bienes y servicios a escala global, se ha producido un deterioro en la calidad y disponibilidad del agua, poniendo de manifiesto la necesidad inminente de un cambio de mentalidad en la sociedad. Este cambio debe incluir, tanto la intensificación de las disposiciones legales que permitan prevenir la contaminación, como el desarrollo e implementación de tecnologías de depuración más eficaces, sostenibles y respetuosas con el ambiente.

En la actualidad, en la mayoría de países desarrollados el tratamiento de aguas residuales urbanas está basado en los sistemas de fangos activados como tratamiento principal. Estos sistemas se caracterizan por presentar un elevado consumo energético y una alta generación de fango biológico, que debe ser sometido a algún tratamiento de estabilización previo a su reutilización o disposición final. Una alternativa a estas tecnologías son los sistemas basados en procesos anaerobios, cuya implementación supone mayor sostenibilidad, menor coste económico y energético, y menor impacto ambiental. Sin embargo, es necesario superar las limitaciones asociadas a las bajas velocidades de crecimiento de la biomasa anaerobia (en comparación con los microorganismos aerobios) y a la baja eficacia en la separación de la biomasa mediante procesos de sedimentación. La combinación del proceso anaerobio de degradación de la materia orgánica con un proceso de filtración con membranas, permite superar los inconvenientes mencionados, pudiéndose establecer tiempos de retención celular elevados sin necesidad de incrementar el volumen de reacción y obtener un efluente de alta calidad.

Una de las ventajas de los sistemas anaerobios es la recuperación de parte de la energía contenida en la materia orgánica en forma de metano. Sin embargo, cuando hay presencia de sulfato en el medio se desarrollan bacterias sulfatorreductoras, las

cuales compiten por los sustratos, reduciéndose la eficiencia en la conversión de materia orgánica a metano, y generando sulfuro de hidrógeno (sulfurogénesis), que inhibe los procesos biológicos y disminuye la calidad del biogás generado.

Debido a la importancia que tiene el proceso de sulfurogénesis en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, varios autores han propuesto modelos matemáticos que incluyen los procesos biológicos, físicos y químicos asociados a las bacterias sulfatorreductoras. Sin embargo, no existe un modelo global que permita simular en conjunto los procesos que tienen lugar tanto en la línea de agua como en la de fango, y donde esté incluido este proceso. También es destacable la ausencia de una metodología sistemática para la calibración de los parámetros de los modelos anaerobios de tratamiento de aguas residuales.

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es la modelación matemática del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas con elevado contenido de sulfato. Con este fin, se ha desarrollado un modelo matemático capaz de describir el proceso biológico de sulfurogénesis y se ha propuesto una metodología de calibración de los parámetros. El modelo desarrollado ha sido incorporado al modelo global *Biological Nutrient Removal Model* No. 2 (BNRM2).

Tanto el modelo como la metodología de calibración han sido validados mediante simulación con el programa DESASS, comparando los resultados predichos por el modelo con los valores experimentales obtenidos en un biorreactor anaerobio de membranas a escala demostración.



## RESUM

Amb l'augment de la població i de la demanda de béns i serveis a escala global, s'ha produït un deteriorament en la qualitat i disponibilitat de l'aigua, reforçant la necessitat imminent d'un canvi de mentalitat en la societat. Aquest canvi ha d'incloure, per una banda la intensificació de les disposicions legals que permeten prevenir la contaminació, i per altra, el desenvolupament i implementació de tecnologies de depuració més eficaces, sostenibles i respectuoses amb el medi ambient.

Actualment, en la majoria de països desenvolupats el tractament d'aigües residuals urbanes està basat en els sistemes de fangs activats com a tractament principal. Aquests sistemes es caracteritzen per presentar un elevat consum energètic i una alta generació de fang biològic, que ha de ser sotmès a algun tractament d'estabilització previ a la seua reutilització o disposició final. Una alternativa a aquestes tecnologies són els sistemes basats en processos anaerobis, la implementació dels quals suposa una major sostenibilitat (menor cost econòmic i energètic i menor impacte ambiental). Tanmateix, és necessari superar les limitacions associades a les baixes velocitats de creixement de la biomassa anaeròbia (tot comparant amb els microorganismes aerobis) i a la baixa eficàcia en la separació de la biomassa mitjançant processos de sedimentació. La combinació del procés anaerobi de degradació de la matèria orgànica amb un procés de filtració amb membranes, permet superar els inconvenients esmentats, és a dir, es poden establir temps de retenció cel·lulars elevats sense necessitat d'incrementar el volum de reacció i obtenir un efluent d'alta qualitat.

Un dels avantatges dels sistemes anaerobis és la recuperació de part de l'energia continguda en la matèria orgànica en forma de metà. Tanmateix, quan hi ha sulfat en el medi es desenvolupen bacteris sulfatorreductors, que competeixen pels

substrats, reduint-ne l'eficiència en la conversió de matèria orgànica a metà, i generant sulfur d'hidrogen (sulfurogènesi), que inhibeix els processos biològics i disminueix la qualitat del biogàs generat.

Donada la importància del procés de sulfurogènesi en els sistemes de tractament d'aigües residuals, diversos autors han proposat models matemàtics que inclouen els processos biològics, físics i químics associats als bacteris sulfatorreductors. Tanmateix, no existeix un model global que permeti simular en conjunt els processos que tenen lloc tant en la línia d'aigua com en la de fang, on estiga inclòs aquest procés. També és destacable l'absència d'una metodologia sistemàtica per a la calibració dels paràmetres dels models anaerobis de tractament d'aigües residuals.

L'objectiu principal de la present tesi doctoral és la modelació matemàtica del tractament anaerobi d'aigües residuals urbanes amb elevat contingut de sulfat. Amb aquesta finalitat, s'ha desenvolupat un model matemàtic capaç de descriure el procés biològic de sulfurogènesi i s'ha proposat una metodologia de calibració dels paràmetres. El model desenvolupat ha sigut incorporat al model global *Biological Nutrient Removal Model* No. 2 (BNRM2).

Tant el model com la metodologia de calibració han sigut validats mitjançant simulació amb el programari DESASS, comparant els resultats predits pel model amb els valors experimentals obtinguts en un biorreactor anaerobi de membranes a escala demostració.

## ABSTRACT

With the increase in both population and goods and services demand on a global scale, there has been a decrease in the quality and availability of water. This shows the need for a change of society's mentality. This change should include both a tightening of laws to prevent pollution, and the development and implementation of more efficient, sustainable and environmentally-friendly wastewater treatment technologies.

Currently, in most developed countries, urban wastewater treatment is based on activated sludge processes. These systems are characterized by high energy consumption and high biological sludge production, which must be stabilized prior to reuse or disposal. An alternative to these classical technologies is based on anaerobic processes, whose implementation involves more sustainability (lower costs and energy consumption, and lower environmental impact). However, it is necessary to overcome the limitations associated with the slow growth rates of anaerobic biomass (compared with aerobic microorganisms) and the low efficiency in biomass separation by sedimentation processes. To overcome the aforementioned drawbacks, anaerobic degradation of organic matter can be combined with a membrane filtration process. This allows a high sludge retention time without increasing the reaction volume and high effluent quality can be achieved.

One advantage of anaerobic systems is the energy recovery from organic matter in the form of methane. However, when there is sulphate present in the water the sulphate-reducing bacteria will grow and compete with the other microorganisms for the substrates. This reduces the efficiency of methane production, and generates hydrogen sulphide (sulphidegenesis), which inhibits the biological processes and reduces the quality of the produced biogas.



Due to the importance of sulphidegenesis process in wastewater treatment systems, several authors have proposed mathematical models that include the biological, physical and chemical processes associated with sulphate-reducing bacteria. However, there are no global models to simulate this process in combination with the processes taking place in the whole wastewater treatment plant. Also noteworthy is the absence of a systematic methodology for parameter calibration in anaerobic wastewater treatment models.

The main aim of this thesis is the mathematical modelling of anaerobic treatment of urban sulphate-rich wastewater. To this end, a mathematical model capable of describing the biological process of sulphate reduction has been developed and a methodology for parameters calibration has been proposed. The developed model has been incorporated into the global model Biological Nutrient Removal Model No. 2 (BNRM2).

Both the model and calibration methodology have been validated by simulation using the software DESASS. The results predicted by the model have been compared with the experimental values obtained in an anaerobic membrane bioreactor at semi-industrial scale.

# | ÍNDICE







## ÍNDICE

|       |                                                                                          |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.    | INTRODUCCIÓN                                                                             | 3  |
| 1.1   | Tratamiento de aguas residuales                                                          | 3  |
| 1.2   | Tratamientos biológicos de aguas residuales                                              | 5  |
| 1.2.1 | Transformaciones bioquímicas                                                             | 5  |
| 1.2.2 | Medios bioquímicos                                                                       | 6  |
| 1.2.3 | Configuración del biorreactor                                                            | 7  |
| 1.2.4 | Microorganismos que intervienen en los tratamientos biológicos                           | 7  |
| 1.3   | Tecnologías de tratamiento anaerobio de aguas residuales                                 | 8  |
| 1.3.1 | Digestores anaerobios                                                                    | 10 |
| 1.3.2 | Filtros anaerobios (USSB, <i>upflow static sludge bed</i> )                              | 11 |
| 1.3.3 | Reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB, <i>upflow anaerobic sludge blanket</i> ) | 11 |
| 1.3.4 | Biorreactores anaerobios de membranas (AnMBR, <i>anaerobic membrane bioreactor</i> )     | 12 |
| 1.4   | Procesos implicados en el tratamiento anaerobio de aguas residuales                      | 16 |
| 1.4.1 | Hidrólisis                                                                               | 16 |
| 1.4.2 | Acidogénesis                                                                             | 18 |
| 1.4.3 | Acetogénesis                                                                             | 18 |
| 1.4.4 | Metanogénesis                                                                            | 19 |
| 1.4.5 | Sulfurogénesis                                                                           | 20 |
| 1.5   | Parámetros que afectan los procesos biológicos anaerobios                                | 25 |
| 1.5.1 | Temperatura                                                                              | 26 |
| 1.5.2 | pH                                                                                       | 28 |
| 1.5.3 | Tóxicos e inhibidores                                                                    | 29 |
| 1.5.4 | Nutrientes                                                                               | 29 |
| 1.5.5 | Tiempo de retención celular                                                              | 30 |
| 1.5.6 | Agitación                                                                                | 31 |
| 1.6   | Modelación matemática en el tratamiento de aguas residuales                              | 32 |
| 1.6.1 | Modelación matemática de los procesos biológicos                                         | 34 |

|         |                                                                                                            |    |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.6.1.1 | Cinética del crecimiento microbiano                                                                        | 35 |
| 1.6.1.2 | Estequiometría y cinética de los procesos biológicos                                                       | 41 |
| 1.6.1.3 | Formato y notación                                                                                         | 43 |
| 1.6.2   | Modelos matemáticos para el sistema de fangos activados                                                    | 46 |
| 1.6.3   | Modelos matemáticos para la digestión anaerobia                                                            | 49 |
| 1.6.3.1 | Modelo propuesto por Costello y colaboradores                                                              | 50 |
| 1.6.3.2 | Modelos propuestos por Siegrist y colaboradores                                                            | 51 |
| 1.6.3.3 | Modelo propuesto por Münch y colaboradores                                                                 | 53 |
| 1.6.3.4 | <i>Anaerobic Digestion Model No. 1</i> (ADM1)                                                              | 54 |
| 1.6.4   | Modelos matemáticos para los sistemas de tratamiento anaerobio que incluyen los procesos de sulfurogénesis | 55 |
| 1.6.4.1 | Modelo propuesto por Gupta y colaboradores                                                                 | 56 |
| 1.6.4.2 | Modelo propuesto por Fomichev y Vavilin                                                                    | 56 |
| 1.6.4.3 | Modelo propuesto por Kalyuzhnyi y colaboradores                                                            | 57 |
| 1.6.4.4 | Modelo propuesto por Knobel y Lewis                                                                        | 58 |
| 1.6.4.5 | Extensión del modelo ADM1 con procesos de reducción de sulfato                                             | 60 |
| 1.6.4.6 | Modelo propuesto por Lizarralde y colaboradores                                                            | 60 |
| 1.6.4.7 | Modelo propuesto por Frunzo y colaboradores                                                                | 61 |
| 1.6.5   | Modelación de EDAR completas                                                                               | 62 |
| 1.7     | Modelo BNRM ( <i>Biological Nutrient Removal Model</i> )                                                   | 64 |
| 1.7.1   | Componentes del modelo                                                                                     | 66 |
| 1.7.2   | Ecuaciones de continuidad                                                                                  | 67 |
| 1.7.3   | Procesos del modelo                                                                                        | 70 |
| 1.7.3.1 | Procesos gobernados por la cinética                                                                        | 70 |
| 1.7.3.2 | Procesos gobernados por el equilibrio                                                                      | 71 |
| 1.8     | <i>Software</i> de simulación DESASS                                                                       | 73 |
| 1.9     | Calibración de los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales                                  | 75 |
| 1.9.1   | Metodologías de calibración                                                                                | 76 |
| 1.9.1.1 | Calibración en estado estacionario                                                                         | 76 |
| 1.9.1.2 | Calibración dinámica                                                                                       | 77 |
| 1.9.1.3 | Calibración <i>off-line</i>                                                                                | 77 |
| 1.9.2   | Análisis de sensibilidad e identificabilidad del modelo                                                    | 77 |
| 1.9.3   | Protocolos de Calibración                                                                                  | 80 |
| 1.9.3.1 | Protocolo de calibración STOWA                                                                             | 80 |
| 1.9.3.2 | Protocolo de calibración BIOMATH                                                                           | 82 |
| 1.9.3.3 | Protocolo de calibración WERF                                                                              | 83 |

|           |                                                                          |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.9.3.4   | Protocolo de calibración HSG                                             | 84        |
| 1.9.4     | Calibración de modelos anaerobios                                        | 86        |
| 1.9.5     | Validación de los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales | 87        |
| <b>2.</b> | <b>OBJETIVOS</b>                                                         | <b>91</b> |
| 2.1       | Objetivo general                                                         | 92        |
| 2.2       | Objetivos específicos                                                    | 92        |
| <b>3.</b> | <b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>                                              | <b>97</b> |
| 3.1       | Planta SAnMBR a escala demostración                                      | 97        |
| 3.1.1     | Elementos que componen la planta SAnMBR                                  | 98        |
| 3.1.1.1   | Rotofiltro (RF)                                                          | 98        |
| 3.1.1.2   | Tanque de regulación (TR)                                                | 99        |
| 3.1.1.3   | Reactor anaerobio (RAn)                                                  | 100       |
| 3.1.1.4   | Tanque de membranas (TM)                                                 | 101       |
| 3.1.1.5   | Tanque CIP                                                               | 102       |
| 3.1.1.6   | Sistema de impulsión de agua y de fango                                  | 103       |
| 3.1.1.7   | Sistema de distribución de biogás                                        | 103       |
| 3.1.2     | Descripción de la operación de la planta SAnMBR                          | 104       |
| 3.1.3     | Instrumentación de la planta SAnMBR                                      | 106       |
| 3.2       | Montajes experimentales para la calibración de los parámetros del modelo | 108       |
| 3.2.1     | Montaje experimental en botellas                                         | 109       |
| 3.2.2     | Montaje experimental en reactores cerrados                               | 110       |
| 3.2.3     | Montaje experimental en reactores herméticos                             | 112       |
| 3.2.4     | Metodología para la obtención y preparación de muestras                  | 115       |
| 3.2.4.1   | Toma de muestras de fango de la planta SAnMBR                            | 115       |
| 3.2.4.2   | Llenado de los reactores de calibración con el fango                     | 115       |
| 3.2.4.3   | Inyección de los reactivos a los reactores de calibración                | 115       |
| 3.2.4.4   | Toma de muestras de fango de los reactores de calibración                | 116       |
| 3.3       | Métodos analíticos                                                       | 118       |
| 3.3.1     | Seguimiento de la planta SAnMBR                                          | 118       |
| 3.3.2     | Seguimiento de los ensayos de calibración                                | 119       |

|                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4. MODELO MATEMÁTICO DE LOS PROCESOS BIOLÓGICOS LLEVADOS A CABO POR LAS BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS</b>         | <b>123</b> |
| 4.1 Componentes del modelo                                                                                          | 127        |
| 4.1.1 Componentes solubles, $S$                                                                                     | 127        |
| 4.1.2 Componentes particulados, $X$                                                                                 | 128        |
| 4.2 Materiales a conservar                                                                                          | 129        |
| 4.3 Procesos del modelo                                                                                             | 131        |
| 4.3.1 Procesos gobernados por la cinética                                                                           | 132        |
| 4.3.1.1 Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas a partir de $S_{VFA}$ y $S_{Ac}$               | 132        |
| 4.3.1.2 Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas                                                  | 135        |
| 4.3.1.3 Lisis de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas                                                      | 138        |
| 4.3.1.4 Lisis de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas                                                        | 138        |
| 4.3.1.5 Desabsorción de las especies gaseosas $H_2S$ y $CO_2$                                                       | 138        |
| 4.3.2 Procesos gobernados por el equilibrio                                                                         | 141        |
| 4.4 Matriz estequiométrica                                                                                          | 144        |
| 4.5 Cinética del modelo                                                                                             | 145        |
| 4.6 Incorporación del modelo desarrollado al modelo BNRM2 e inclusión en el programa DESASS                         | 145        |
| <b>5. METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO</b>                                                   | <b>153</b> |
| 5.1 Análisis de sensibilidad del sistema en estado estacionario                                                     | 155        |
| 5.2 Descripción de la metodología de calibración                                                                    | 162        |
| 5.3 Determinación del rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas                                  | 163        |
| 5.4 Determinación de la constante de semisaturación para el sulfato                                                 | 165        |
| 5.5 Determinación de la constante de semisaturación para el sustrato                                                | 167        |
| 5.6 Determinación de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas | 168        |
| 5.6.1 Estimación de la concentración de bacterias                                                                   | 170        |

|       |                                                                                                                                 |            |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.7   | Determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas _____                                  | 172        |
| 5.8   | Determinación del efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas _____   | 174        |
| 6.    | <b>CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS Y VALIDACIÓN DEL MODELO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____</b>                                      | <b>179</b> |
| 6.1   | Operación y seguimiento de la planta SAnMBR _____                                                                               | 179        |
| 6.2   | Calibración <i>off-line</i> de los parámetros del modelo matemático desarrollado _____                                          | 183        |
| 6.2.1 | Rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $Y_{\text{HSRO}}$ )                                              | 184        |
| 6.2.2 | Constante de semisaturación para el sulfato ( $K_{\text{SO}_4, \text{HSRO}}$ )                                                  | 190        |
| 6.2.3 | Constante de semisaturación para el acetato ( $K_{\text{Ac}, \text{HSRO}}$ )                                                    | 194        |
| 6.2.4 | Velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $\mu_{\text{HSRO}, \text{Max}}$ ) | 197        |
| 6.2.5 | Velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $b_{\text{HSRO}}$ )                                      | 203        |
| 6.3   | Determinación de los parámetros del modelo utilizando métodos de optimización matemática _____                                  | 207        |
| 6.4   | Análisis de sensibilidad del modelo calibrado _____                                                                             | 220        |
| 6.5   | Validación del modelo matemático y de sus parámetros en la planta SAnMBR _____                                                  | 222        |
| 6.5.1 | Validación en estado estacionario                                                                                               | 222        |
| 6.5.2 | Validación en estado transitorio                                                                                                | 224        |
| 7.    | <b>CONCLUSIONES _____</b>                                                                                                       | <b>245</b> |
| 8.    | <b>BIBLIOGRAFÍA _____</b>                                                                                                       | <b>253</b> |
| 9.    | <b>ANEXOS _____</b>                                                                                                             | <b>273</b> |
| 9.1   | Valores por defecto del análisis de sensibilidad de los parámetros del Modelo BNRM2a (Procesos anaerobios) _____                | 273        |
| 9.2   | Resultados experimentales de los ensayos de citometría de flujo _____                                                           | 275        |



|            |                                         |            |
|------------|-----------------------------------------|------------|
| <b>9.3</b> | <b>Modelo matemático BNRM2 ampliado</b> | <b>279</b> |
| 9.3.1      | Componentes del modelo                  | 279        |
| 9.3.2      | Ecuaciones de continuidad               | 280        |
| 9.3.3      | Procesos del modelo                     | 283        |
| 9.3.4      | Matriz estequiométrica del modelo       | 284        |
| 9.3.5      | Cinética del modelo                     | 288        |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1.1. Esquemas de reactores biológicos de membrana. AnMBR de flujo tangencial (a), AnMBR sumergido (b) y AnMBR sumergido en tanque externo (c).                                                                        | 14  |
| Figura 1.2. Transformaciones básicas de la materia orgánica en los sistemas de tratamiento anaerobios.                                                                                                                       | 17  |
| Figura 1.3. Principales vías de competencia por sustrato entre bacterias acidogénicas (FB), bacterias acetogénicas (AB), bacterias homoacetogénicas (HAcB), arqueas metanogénicas (MA) y bacterias sulfatorreductoras (SRB). | 23  |
| Figura 1.4. Gráfico de la relación entre la velocidad específica de crecimiento y la concentración de sustrato (ecuación de Monod).                                                                                          | 36  |
| Figura 1.5. Gráfico de la relación entre la velocidad específica de crecimiento y la concentración de un sustrato inhibidor.                                                                                                 | 36  |
| Figura 1.6. Esquema de reacciones propuesto por Gujer & Zehnder (1983) para el proceso de digestión anaerobia de fangos procedentes de un EDAR urbana.                                                                       | 52  |
| Figura 1.7. Pantalla de diseño del simulador DESASS (versión 7.1).                                                                                                                                                           | 73  |
|                                                                                                                                                                                                                              |     |
| Figura 3.1. Vista general de la planta SAnMBR.                                                                                                                                                                               | 98  |
| Figura 3.2. Diagrama de flujo de la planta SAnMBR.                                                                                                                                                                           | 99  |
| Figura 3.3. Rotofiltro instalado en la planta SAnMBR.                                                                                                                                                                        | 99  |
| Figura 3.4. Tanque de regulación instalado en la planta SAnMBR.                                                                                                                                                              | 100 |
| Figura 3.5. Reactor anaerobio instalado en la planta SAnMBR. Vista exterior (a) e interior (b).                                                                                                                              | 101 |
| Figura 3.6. Tanque de membranas instalado en la planta SAnMBR. Vista exterior (a) y módulo comercial de membranas (b).                                                                                                       | 102 |
| Figura 3.7. Tanque CIP instalado en la planta SAnMBR.                                                                                                                                                                        | 103 |
| Figura 3.8. Secuencia de las diferentes etapas de operación de los módulos de membranas.                                                                                                                                     | 106 |
| Figura 3.9. Montaje experimental en botellas de laboratorio.                                                                                                                                                                 | 109 |
| Figura 3.10. Fotografía y esquema del montaje en reactores cerrados.                                                                                                                                                         | 111 |
| Figura 3.11. Fotografía y esquema del montaje en reactores herméticos.                                                                                                                                                       | 113 |
| Figura 3.12. Cierre hermético de los reactores. Detalle de la tapa y del sello hidráulico.                                                                                                                                   | 114 |
| Figura 3.13. Captura de pantalla del <i>software</i> de registro de datos de los experimentos.                                                                                                                               | 114 |
| Figura 3.14. Prueba de volúmenes de cloruro férrico para precipitar los sulfuros.                                                                                                                                            | 117 |
|                                                                                                                                                                                                                              |     |
| Figura 4.1. Diagrama de los procesos de catabolismo y anabolismo en el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas a partir de $S_{VFA}$ (a) y $S_{Ac}$ (b).                                                | 133 |

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.2. Diagrama de los procesos de catabolismo y anabolismo en el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas.                                                                 | 136 |
| Figura 4.3. Diagrama de dependencia del sulfuro con el pH (25 °C).                                                                                                                                 | 139 |
| Figura 4.4. Diagrama de dependencia del carbonato con el pH (25 °C).                                                                                                                               | 140 |
| Figura 4.5. Esquema del proceso de resolución de las ecuaciones en: (a) estado estacionario y (b) estado transitorio.                                                                              | 143 |
| Figura 4.6 Pantalla de diseño del <i>software</i> DESASS, esquema del sistema SAnMBR.                                                                                                              | 149 |
|                                                                                                                                                                                                    |     |
| Figura 5.1. Efecto de $\theta_{HSRO,\mu}$ en la variación de la velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{HSRO}$ en función de la temperatura.                                             | 160 |
| Figura 5.2. Efecto de los parámetros sobre las 11 variables de seguimiento del proceso seleccionadas. Medidas en el efluente (a), el licor mezcla (b) y el biogás (c).                             | 161 |
| Figura 5.3. Esquema de la metodología experimental para la determinación del rendimiento celular.                                                                                                  | 164 |
| Figura 5.4. Comportamiento típico del sulfato y el sustrato en un experimento de determinación del rendimiento celular.                                                                            | 164 |
| Figura 5.5. Definición de la constante de semisaturación para el sulfato.                                                                                                                          | 165 |
| Figura 5.6. Esquema de la metodología experimental para la determinación de la constante de semisaturación para el sulfato.                                                                        | 166 |
| Figura 5.7. Esquema de la metodología experimental para la determinación de la constante de semisaturación para el acetato.                                                                        | 167 |
| Figura 5.8. Clasificación de partículas en la determinación de la concentración de bacterias sulfatorreductoras.                                                                                   | 171 |
| Figura 5.9. Esquema de la metodología experimental para la determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                               | 172 |
| Figura 5.10. Evolución de sulfato en un experimento de determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras.                                                                | 173 |
|                                                                                                                                                                                                    |     |
| Figura 6.1. Variación durante el período de estudio de los principales parámetros de operación. Tiempo de retención celular (a), tiempo de retención hidráulico (b) y temperatura del sistema (c). | 181 |
| Figura 6.2. Evolución durante el período de estudio de los principales parámetros de seguimiento del proceso medidos en el fango. Sólidos totales y sólidos volátiles (a) y DQO <sub>T</sub> (b).  | 183 |
| Figura 6.3. Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro estequiométrico $Y_{HSRO}$ .                                                                                   | 185 |
| Figura 6.4 Relación entre el rendimiento de las bacterias amonioxidantes y la relación $S_0/X_0$ .                                                                                                 | 189 |

|                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 6.5 Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro cinético $K_{SO_4,HSRO}$ .                                                                                                         | 191 |
| Figura 6.6 Dependencia lineal de $K_{SO_4,HSRO}$ con la concentración inicial de sulfato.                                                                                                                             | 194 |
| Figura 6.7 Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro cinético $K_{Ac,HSRO}$ .                                                                                                           | 195 |
| Figura 6.8 Variación de $\mu_{HSRO,Max}$ con la concentración inicial de sulfato.                                                                                                                                     | 202 |
| Figura 6.9 Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro cinético $b_{HSRO}$ .                                                                                                              | 205 |
| Figura 6.10 Ajuste de los valores experimentales del parámetro cinético $b_{HSRO}$ .                                                                                                                                  | 206 |
| Figura 6.11 Aplicación de optimización de parámetros incorporada en el <i>software</i> DESASS.                                                                                                                        | 210 |
| Figura 6.12 Pantalla de entrada de las concentraciones de los componentes del modelo en el <i>software</i> DESASS con la caracterización del agua residual afluyente correspondiente al subperíodo VI'.               | 213 |
| Figura 6.13 Gráfico de dispersión de los datos obtenidos por simulación (en estado estacionario) frente a los medidos experimentalmente. Rango completo de valores (a) y ampliación para valores menores a 1000 (b).  | 224 |
| Figura 6.14 Resultados de la simulación en estado transitorio del período II. Evolución en el licor mezcla de la DQO <sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c). | 226 |
| Figura 6.15 Resultados de la simulación en estado transitorio del período II. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).                                        | 227 |
| Figura 6.16 Resultados de la simulación en estado transitorio del período II. Evolución del caudal de metano.                                                                                                         | 228 |
| Figura 6.17 Resultados de la simulación en estado transitorio del período VI. Evolución en el licor mezcla de la DQO <sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c). | 229 |
| Figura 6.18 Resultados de la simulación en estado transitorio del período VI. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).                                        | 230 |
| Figura 6.19 Resultados de la simulación en estado transitorio del período VI. Evolución del caudal de metano.                                                                                                         | 231 |
| Figura 6.20 Temperatura a lo largo del período IX.                                                                                                                                                                    | 231 |
| Figura 6.21 Resultados de la simulación en estado transitorio del período IX. Evolución en el licor mezcla de la DQO <sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c). | 232 |
| Figura 6.22 Resultados de la simulación en estado transitorio del período IX. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).                                        | 233 |
| Figura 6.23 Resultados de la simulación en estado transitorio del período IX. Evolución del caudal de metano.                                                                                                         | 234 |



|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 6.24 Resultados de la simulación en estado transitorio del período X. Evolución en el licor mezcla de la DQO <sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c).   | 235 |
| Figura 6.25 Resultados de la simulación en estado transitorio del período X. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c)                                           | 236 |
| Figura 6.26 Resultados de la simulación en estado transitorio del período X. Evolución del caudal de metano.                                                                                                           | 237 |
| Figura 6.27 Resultados de la simulación en estado transitorio del período XII. Evolución en el licor mezcla de la DQO <sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c). | 238 |
| Figura 6.28 Resultados de la simulación en estado transitorio del período XII. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).                                        | 239 |
| Figura 6.29 Resultados de la simulación en estado transitorio del período XII. Evolución del caudal de metano.                                                                                                         | 240 |
| Figura 6.30 Gráfico de dispersión de los datos obtenidos por simulación (en estado transitorio) frente a los medidos experimentalmente. Rango completo de valores (a) y ampliación para valores menores a 1000 (b).    | 241 |
| Figura 9.1. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 5.                                 | 275 |
| Figura 9.2. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 6.                                 | 276 |
| Figura 9.3. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 1.                                                        | 277 |
| Figura 9.4. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 2.                                                        | 278 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1.1. Sistemas comunes de tratamiento de aguas residuales.                                                                                      | 7   |
| Tabla 1.2. Ventajas y desventajas de las tecnologías aerobias y anaerobias para el tratamiento de aguas residuales.                                  | 9   |
| Tabla 1.3. Clasificación de las SRB en función de la secuencia de ARNr.                                                                              | 22  |
| Tabla 1.4. Necesidad de tratamiento del biogás en función de su uso posterior.                                                                       | 24  |
| Tabla 1.5. Notación matricial para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias.                                           | 44  |
| Tabla 1.6. Matriz de composición para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias.                                        | 46  |
| Tabla 1.7. Componentes particulados ( $X$ ) del modelo BNRM2.                                                                                        | 66  |
| Tabla 1.8. Componentes solubles ( $S$ ) del modelo BNRM2.                                                                                            | 67  |
| Tabla 1.9. Matriz de composición (componentes particulados).                                                                                         | 68  |
| Tabla 1.10. Matriz de composición (componentes solubles).                                                                                            | 69  |
| Tabla 1.11. Procesos del modelo BNRM2.                                                                                                               | 70  |
| Tabla 1.12. Parámetros de los modelos anaerobios que incluyen a las bacterias sulfatorreductoras determinados mediante calibración <i>off-line</i> . | 87  |
| <br>                                                                                                                                                 |     |
| Tabla 3.1. Condiciones de operación fijadas en los períodos experimentales estudiados.                                                               | 104 |
| <br>                                                                                                                                                 |     |
| Tabla 4.1. Matriz de composición.                                                                                                                    | 129 |
| Tabla 4.2. Reacciones ácido-base en las que participan los componentes considerados en el modelo.                                                    | 141 |
| Tabla 4.3. Ecuaciones del modelo para los procesos gobernados por el equilibrio.                                                                     | 143 |
| Tabla 4.4. Matriz estequiométrica del modelo.                                                                                                        | 144 |
| Tabla 4.5. Ecuaciones cinéticas del modelo.                                                                                                          | 145 |
| Tabla 4.6. Componentes y procesos del modelo BNRM2a.                                                                                                 | 146 |
| Tabla 4.7. Ecuaciones cinéticas de los nuevos procesos incorporados en el modelo BNRM2a.                                                             | 148 |
| <br>                                                                                                                                                 |     |
| Tabla 5.1. Parámetros necesarios para el modelo matemático desarrollado.                                                                             | 154 |
| Tabla 5.2. Valores de los parámetros utilizados en el análisis de sensibilidad.                                                                      | 157 |
| Tabla 5.3. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo.                                                                                    | 159 |

|                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 6.1. Datos medios de la caracterización del agua residual afluyente a la planta SAnMBR.                                                          | 180 |
| Tabla 6.2. Condiciones de los ensayos de determinación del parámetro $Y_{HSRO}$ .                                                                      | 185 |
| Tabla 6.3. Valores experimentales del rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                                    | 187 |
| Tabla 6.4. Valores de la bibliografía para el rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                            | 189 |
| Tabla 6.5. Valores experimentales de la constante de semisaturación para el sulfato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                  | 192 |
| Tabla 6.6. Valores de la bibliografía para la constante de semisaturación para el sulfato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.            | 193 |
| Tabla 6.7. Constantes de afinidad por el sulfato para diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                | 193 |
| Tabla 6.8. Valores experimentales de la constante de semisaturación para el acetato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                  | 196 |
| Tabla 6.9. Valores de la bibliografía para la constante de semisaturación para el acetato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.            | 197 |
| Tabla 6.10. Constantes de afinidad por el acetato para diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                               | 197 |
| Tabla 6.11. Valores experimentales del producto $\mu_{HSRO,Max} \cdot X_{HSRO}$ .                                                                      | 198 |
| Tabla 6.12. Valores experimentales para la determinación de $X_{HSRO}$ .                                                                               | 199 |
| Tabla 6.13. Valores experimentales de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                  | 199 |
| Tabla 6.14. Valores de la bibliografía para la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.            | 200 |
| Tabla 6.15. Velocidad máxima específica de crecimiento para diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                          | 202 |
| Tabla 6.16. Valores experimentales para la determinación de $X_{HSRO}$ .                                                                               | 204 |
| Tabla 6.17. Valores experimentales de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                         | 206 |
| Tabla 6.18. Valores de la bibliografía para la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                   | 207 |
| Tabla 6.19. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo BNRM2a.                                                                              | 208 |
| Tabla 6.20. Parámetros del modelo BNRM2a calibrados mediante optimización matemática.                                                                  | 209 |
| Tabla 6.21. Condiciones de operación de los subperíodos experimentales estudiados (valor medio).                                                       | 211 |
| Tabla 6.22. Valores analíticos del afluyente a la planta SAnMBR de los subperíodos experimentales empleados en la calibración y validación del modelo. | 212 |
| Tabla 6.23. Ecuaciones del modelo para los procesos gobernados por el equilibrio.                                                                      | 212 |

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 6.24. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo IX'.                             | 214 |
| Tabla 6.25. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo XII'.                            | 215 |
| Tabla 6.26. Coeficientes estequiométricos y parámetros cinéticos del modelo BNRM2a (20°C).                  | 215 |
| Tabla 6.27. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo calibrado.                                | 221 |
| Tabla 6.28. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo VI'.                             | 223 |
| Tabla 6.29. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo X'.                              | 223 |
| Tabla 9.1. Valores de los parámetros utilizados en el análisis de sensibilidad.                             | 273 |
| Tabla 9.2. Componentes particulados ( $X$ ) del modelo BNRM2a.                                              | 279 |
| Tabla 9.3. Componentes solubles ( $S$ ) del modelo BNRM2a.                                                  | 280 |
| Tabla 9.4. Matriz de composición (componentes particulados).                                                | 281 |
| Tabla 9.5. Matriz de composición (componentes Solubles).                                                    | 282 |
| Tabla 9.6. Procesos del modelo BNRM2 ampliado.                                                              | 283 |
| Tabla 9.7. Estequiometría de los procesos de hidrólisis, bacterias heterótrofas ( $X_{OHO}$ ).              | 284 |
| Tabla 9.8. Estequiometría de los procesos de las bacterias heterótrofas ( $X_{OHO}$ ).                      | 284 |
| Tabla 9.9. Estequiometría de los procesos de las bacterias acumuladoras de polifosfatos ( $X_{PAO}$ ).      | 285 |
| Tabla 9.10. Estequiometría de los procesos de las bacterias amonioxidantes ( $X_{AOO}$ ).                   | 285 |
| Tabla 9.11. Estequiometría de los procesos de las bacterias nitritoxidantes ( $X_{NOO}$ ).                  | 286 |
| Tabla 9.12. Estequiometría de los procesos de las bacterias acidogénicas ( $X_{AO}$ ).                      | 286 |
| Tabla 9.13. Estequiometría de los procesos de las bacterias acetogénicas ( $X_{PRO}$ ).                     | 286 |
| Tabla 9.14. Estequiometría de los procesos de las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas ( $X_{HMO}$ ).    | 286 |
| Tabla 9.15. Estequiometría de los procesos de las arqueas metanogénicas acetotróficas ( $X_{ACO}$ ).        | 287 |
| Tabla 9.16. Estequiometría de los procesos de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $X_{HSRO}$ ). | 287 |
| Tabla 9.17. Estequiometría de los procesos de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas ( $X_{ASRO}$ ).   | 287 |
| Tabla 9.18. Estequiometría de los procesos de desabsorción de gases.                                        | 287 |
| Tabla 9.19. Estequiometría de los procesos de precipitación y redisolución.                                 | 288 |
| Tabla 9.20. Ecuaciones cinéticas del modelo BNRM2a.                                                         | 288 |





## ABREVIACIONES

|                    |                                                                                             |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| ACO                | Arqueas metanogénicas acetotróficas.                                                        |
| ADM                | <i>Anaerobic digestion model.</i>                                                           |
| AGV                | Ácidos grasos volátiles.                                                                    |
| ALK                | Alcalinidad.                                                                                |
| AnMBR              | Biorreactor anaerobio de membranas ( <i>anaerobic membrane bioreactor</i> ).                |
| AO                 | Bacterias acidogénicas.                                                                     |
| AOO                | Bacterias amonioxidantes.                                                                   |
| ARNr               | Ácido ribonucleico ribosómico.                                                              |
| ASDM               | <i>Activated sludge/Anaerobic digestion model.</i>                                          |
| ASM                | <i>Activated sludge model.</i>                                                              |
| ASRO               | Bacterias sulfatorreductoras autótrofas.                                                    |
| BNRM               | <i>Biological nutrient removal model.</i>                                                   |
| CALAGUA            | CALidad del AGUA.                                                                           |
| CH <sub>4</sub>    | Metano.                                                                                     |
| CIP                | Tanque de almacenamiento de permeado ( <i>clean-in-place</i> ).                             |
| CO <sub>2</sub>    | Dióxido de carbono.                                                                         |
| CSTR               | Reactor continuo de mezcla completa ( <i>continuous stirred-tank reactor</i> ).             |
| DBO                | Demanda bioquímica de oxígeno.                                                              |
| DBO <sub>s</sub>   | DBO soluble.                                                                                |
| DBO <sub>sus</sub> | DBO suspendida.                                                                             |
| DBO <sub>T</sub>   | DBO total.                                                                                  |
| DESASS             | <i>DESign and Simulation of Activated Systems.</i>                                          |
| DQO                | Demanda química de oxígeno.                                                                 |
| DQO <sub>s</sub>   | DQO soluble.                                                                                |
| DQO <sub>sus</sub> | DQO suspendida.                                                                             |
| DQO <sub>T</sub>   | DQO total.                                                                                  |
| DV                 | Sistema de separación de gases ( <i>degasification vessel</i> ).                            |
| EAWAG              | <i>Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology</i> , siglas en alemán. |
| EDAR               | Estación depuradora de aguas residuales.                                                    |
| FISH               | Hibridación fluorescente in situ ( <i>fluorescence in situ hybridization</i> ).             |
| GRG                | <i>Generalized Reduced Gradient</i>                                                         |
| H <sub>2</sub>     | Hidrógeno.                                                                                  |
| H <sub>2</sub> S   | Sulfuro de hidrógeno.                                                                       |
| HMO                | Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas.                                                    |
| HSRO               | Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.                                                  |
| IAWQ               | <i>International Association on Water Quality.</i>                                          |
| IWA                | <i>International Water Association.</i>                                                     |
| MBR                | Biorreactor de membranas ( <i>membrane bioreactor</i> ).                                    |

## Abreviaciones

|                               |                                                                  |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| N <sub>2</sub>                | Nitrógeno gaseoso.                                               |
| NH <sub>3</sub>               | Amoníaco.                                                        |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | Ion amonio.                                                      |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | Ion nitrito.                                                     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Ion nitrato.                                                     |
| NOO                           | Bacterias nitritoxidantes.                                       |
| O <sub>2</sub>                | Oxígeno.                                                         |
| OHO                           | Bacterias heterótrofas.                                          |
| OPC                           | <i>OLE for Process Control.</i>                                  |
| PAO                           | Bacterias acumuladoras de polifosfato.                           |
| PHA                           | Polihidroxiclcanoatos.                                           |
| PLC                           | <i>Programmable Logic Controller.</i>                            |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Ion fosfato.                                                     |
| PP                            | Polifosfato.                                                     |
| PRO                           | Bacterias acetogénicas.                                          |
| PTM                           | Presión transmembrana.                                           |
| Q <sub>CH4</sub>              | Caudal de metano.                                                |
| Q <sub>GAS</sub>              | Caudal de biogás.                                                |
| RAn                           | Reactor Anaerobio.                                               |
| RF                            | Rotofiltro.                                                      |
| SAnMBR                        | <i>Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor.</i>                  |
| SCADA                         | <i>Supervisory Control And Data Acquisition.</i>                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Ion sulfato.                                                     |
| SRB                           | Bacterias sulfatorreductoras.                                    |
| SST                           | Sólidos suspendidos totales.                                     |
| SSV                           | Sólidos suspendidos volátiles.                                   |
| ST                            | Sólidos totales.                                                 |
| SUR                           | Velocidad de consumo de sulfato ( <i>sulphate uptake rate</i> ). |
| SV                            | Sólidos volátiles.                                               |
| TM                            | Tanque de membranas.                                             |
| TR                            | Tanque de regulación.                                            |
| TRC                           | Tiempo de retención celular.                                     |
| TRH                           | Tiempo de retención hidráulico.                                  |

# | INTRODUCCIÓN







# 1. INTRODUCCIÓN

En estado natural, las aguas contienen sustancias disueltas y en suspensión, que son indispensables para el desarrollo de los seres vivos. Sin embargo, cuando hay presencia de materia y/o alguna forma de energía en cantidades que impliquen una alteración negativa en relación con su función ecológica o acorde a los estándares de calidad para determinados usos posteriores, se considera que existe contaminación.

Debido a que las fuentes naturales de agua son los principales sumideros de residuos provenientes de las actividades domésticas, industriales y agropecuarias, con el aumento de la población y de la demanda de bienes y servicios, la calidad de las aguas se ha visto afectada considerablemente, con la consecuente disminución de su disponibilidad y el deterioro de los hábitats acuáticos. Este fenómeno ha llevado a la aparición de disposiciones legales, cada vez más exigentes, que buscan reducir el consumo de este recurso y fijan los criterios de calidad para los vertidos de aguas residuales.

En la actualidad, además del cumplimiento de los límites de vertido, en la selección de la tecnología de depuración es imprescindible tener en cuenta la sostenibilidad del sistema, los costes de instalación, operación y mantenimiento, la disponibilidad de terreno para su implantación, los impactos ambientales negativos y la disponibilidad de personal cualificado para su operación.

## 1.1 Tratamiento de aguas residuales

La composición de las aguas residuales depende fundamentalmente de la fuente de la que provenga el agua y del uso que se la haya dado a esta. En función del uso,

las aguas residuales se pueden clasificar en domésticas (residuos líquidos provenientes de viviendas, comercios e instituciones), industriales (vertidos líquidos provenientes de actividades de manufactura o de procesamiento de recursos naturales) y urbanas (incluye aportes de aguas domésticas, industriales y, en la mayoría de los casos, pluviales). Los principales contaminantes presentes en las aguas residuales urbanas, comprenden:

- Sólidos en suspensión.
- Materia orgánica biodegradable (principalmente proteínas, carbohidratos y lípidos).
- Materia orgánica no biodegradable (hidrocarburos, productos aromáticos, tensoactivos, biocidas, etc.).
- Nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo.
- Microorganismos patógenos.
- Contaminantes prioritarios (compuestos orgánicos e inorgánicos con propiedades cancerígenas, mutagénicas y/o tóxicas).
- Metales pesados.

El objetivo fundamental del tratamiento de aguas residuales consiste en la eliminación o disminución de la carga contaminante presente en estas, obteniéndose una mejora de su calidad, de tal manera que se minimice el impacto negativo sobre el medio natural. El tipo y grado de tratamiento aplicado depende principalmente del medio receptor o del uso posterior que se le vaya a dar al agua residual tratada.

El proceso de depuración, llevado a cabo en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), consiste en un conjunto de operaciones unitarias, que comprenden procesos físicos, químicos y/o biológicos, en los cuales la eliminación o reducción de los agentes contaminantes se realiza mediante fuerzas físicas, reacciones químicas o por la acción de determinados microorganismos, respectivamente.

## 1.2 Tratamientos biológicos de aguas residuales

Los tratamientos biológicos son los procesos en los que el cambio en la calidad del agua se produce por medio de reacciones bioquímicas en las que intervienen determinados microorganismos. Estos microorganismos tienen la capacidad de utilizar los principales contaminantes presentes en las aguas residuales para la síntesis celular y como fuente de energía para su metabolismo. El principio del tratamiento biológico de las aguas residuales es el mismo que el que ocurre espontáneamente en las aguas naturales, pero en las EDAR este proceso ocurre bajo condiciones controladas que aceleran la proliferación de los microorganismos.

Los procesos biológicos se pueden clasificar desde tres puntos de vista: Las transformaciones biológicas, los medios bioquímicos y la configuración de los biorreactores (Grady *et al.*, 2011).

### 1.2.1 Transformaciones bioquímicas

Las transformaciones bioquímicas que tienen lugar en los reactores biológicos pueden ser clasificadas, en función de su objetivo, en tres tipos:

- **Eliminación de la materia orgánica soluble.** El objetivo principal de los tratamientos biológicos ha sido la eliminación de la materia orgánica soluble. Los microorganismos usan la materia orgánica como fuente de alimento, convirtiéndola en nueva biomasa y en dióxido de carbono. La biomasa formada se elimina del agua mediante procesos de separación líquido/sólido (*v.g.* decantación, filtración), obteniéndose un efluente con una menor concentración de materia orgánica.
- **Estabilización de la materia orgánica insoluble.** La estabilización está referida a la conversión de la materia orgánica en productos finales que sean resistentes a la actividad biológica. Este proceso biológico puede ocurrir dentro de los biorreactores de eliminación la materia orgánica soluble o en

biorreactores diseñados para este fin. La estabilización se puede realizar aeróbica o anaeróbicamente, siendo la última, energéticamente más eficiente. Los productos finales de este tratamiento son dióxido de carbono, sólidos inorgánicos y residuos orgánicos insolubles. Además, en la estabilización anaerobia se produce una corriente gaseosa denominada biogás formada fundamentalmente por dióxido de carbono y metano.

- **Conversión de la materia inorgánica soluble.** Dentro de este tipo de transformación bioquímica se destaca la eliminación biológica de nitrógeno, en la que intervienen microorganismos nitrificantes y desnitrificantes, y la eliminación biológica de fósforo, llevado a cabo por microorganismos acumuladores de polifosfatos (PAO, del inglés *polyphosphate accumulating organisms*).

### 1.2.2 Medios bioquímicos

La característica más importante del medio donde crecen los microorganismos es el tipo de aceptor de electrones. Los tres principales aceptores de electrones son el oxígeno, compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos. De acuerdo con esta característica, en los sistemas de tratamiento de aguas residuales se distinguen tres medios bioquímicos:

- **Medio aerobio.** El medio es aerobio si la concentración de oxígeno es suficiente para no ser este un limitante de la velocidad de crecimiento. Generalmente, el crecimiento de los microorganismos es más eficiente en presencia de este aceptor de electrones y el rendimiento de los microorganismos (cantidad de biomasa formada por unidad de contaminante eliminado) es alto.
- **Medio anaerobio.** En materia de tratamiento de aguas residuales, el término anaerobio se emplea para los procesos en los cuales los compuestos orgánicos, los protones y el sulfato son los principales aceptores de electrones

y donde el potencial redox es muy negativo. En estas condiciones el crecimiento de la biomasa es menos eficiente.

- **Medio anóxico.** El medio es anóxico cuando en ausencia de oxígeno, el nitrito y/o el nitrato son los principales aceptores de electrones.

### 1.2.3 Configuración del biorreactor

Los biorreactores para el tratamiento de aguas residuales se pueden clasificar en función del tipo de soporte donde crecen los microorganismos en: biorreactores de cultivo en suspensión, donde los microorganismos se encuentran suspendidos en el medio líquido y biorreactores de soporte sólido, donde la biomasa está fija sobre un medio sólido inerte. En la Tabla 1.1 se presentan los principales sistemas de tratamiento de aguas residuales, tanto de cultivo en suspensión como de soporte sólido.

Tabla 1.1. Sistemas comunes de tratamiento de aguas residuales.

| Cultivo en suspensión                    | Soporte sólido                                                                                                              |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ▪ Fangos activados.                      | ▪ Reactor de lecho fluidizado.                                                                                              |
| ▪ Eliminación biológica de nutrientes.   | ▪ Contactor biológico rotativo (RBC, del inglés <i>rotating biological contactor</i> ).                                     |
| ▪ Digestión aerobia.                     | ▪ Filtro percolador.                                                                                                        |
| ▪ Procesos anaerobios de alta velocidad. | ▪ Lecho empacado.                                                                                                           |
| ▪ Digestión anaerobia.                   | ▪ Película fija integrada al sistema de fangos activados (IFAS, del inglés <i>integrated fixed film activated sludge</i> ). |
| ▪ Fermentador.                           |                                                                                                                             |
| ▪ Lagunas.                               |                                                                                                                             |

Fuente: Grady *et al.*, 2011.

### 1.2.4 Microorganismos que intervienen en los tratamientos biológicos

Los microorganismos que intervienen en los procesos biológicos de tratamiento de aguas se pueden clasificar de acuerdo con diferentes criterios. En función de la fuente de carbono y del dador de electrones que emplean, los microorganismos que intervienen en los procesos biológicos se pueden clasificar en autótrofos y

heterótrofos. Los microorganismos autótrofos utilizan en la síntesis de materia orgánica sustancias minerales (fuente de carbono el  $\text{CO}_2$  y dador de electrones compuestos inorgánicos:  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_2^-$ ). Los heterótrofos en cambio, utilizan compuestos orgánicos como fuente de carbono y como dador de electrones.

Otra clasificación importante es la realizada en función del aceptor de electrones utilizado por los microorganismos. Según este criterio, los organismos pueden ser aerobios, facultativos o anaerobios. Los aerobios crecen necesariamente en presencia de oxígeno; los facultativos, además del oxígeno, pueden usar otros compuestos inorgánicos como aceptores de electrones (*v.g.* nitrito, nitrato), y los anaerobios, no pueden vivir en presencia de oxígeno y emplean la materia orgánica, los protones o el sulfato como aceptor de electrones.

La mayoría de los microorganismos presentes en los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales pertenecen a los dominios Bacteria y Arquea, sin embargo, los protozoos y otros microorganismos del dominio Eucariota juegan un papel importante en estos sistemas.

### 1.3 Tecnologías de tratamiento anaerobio de aguas residuales

En la depuración de aguas residuales se distinguen dos tipos de tecnologías de tratamiento biológico, los sistemas aerobios y los sistemas anaerobios. En los sistemas aerobios, como su nombre indica, el principal aceptor de electrones es el oxígeno, sin embargo, dentro de esta clasificación se incluyen los sistemas que además contienen zonas de proceso que operan bajo condiciones anóxicas y/o anaerobias. Por su parte, los sistemas anaerobios están compuestos por biorreactores cerrados, libres de oxígeno, nitrito y nitrato. Las principales ventajas y desventajas de ambas tecnologías se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Ventajas y desventajas de las tecnologías aerobias y anaerobias para el tratamiento de aguas residuales.

|                    | Tecnologías aerobias                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Tecnologías anaerobias                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ventajas</b>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Funcionan correctamente a temperatura ambiente.</li> <li>▪ Mediante la alternancia de zonas aerobias con zonas anóxicas y/o anaerobias, además de la eliminación de materia orgánica, se consigue eliminar nitrógeno y/o fósforo de las aguas residuales.</li> <li>▪ La velocidad de crecimiento de la biomasa es elevada, con lo cual se consigue alta eficiencia de depuración con bajos tiempos de retención hidráulico (TRH).</li> <li>▪ Bajo condiciones adecuadas de funcionamiento, los fangos aerobios poseen buenas propiedades de sedimentación, lo cual es indispensable en sistemas que incluyen unidades de decantación del fango.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ No requieren aporte de oxígeno, que representa entre el 50% y el 60% del consumo energético total de la EDAR (Metcalf &amp; Eddy, Inc., 2003; Hernández-Sancho <i>et al.</i>, 2011).</li> <li>▪ La producción de fangos es baja y se puede conseguir un estado de estabilización suficiente para prescindir de un tratamiento posterior.</li> <li>▪ Admiten cargas orgánicas elevadas.</li> <li>▪ Se genera una corriente de biogás que puede ser empleado como combustible en la EDAR para producir energía calorífica y eléctrica.</li> <li>▪ Tienen una alta capacidad de eliminación de compuestos lentamente biodegradables.</li> <li>▪ Presentan la posibilidad de potenciar la producción de productos intermedios, como el hidrógeno (Aceves-Lara <i>et al.</i>, 2010).</li> </ul> |
| <b>Desventajas</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Los costes energéticos asociados a los sistemas de aireación son elevados.</li> <li>▪ La producción de fangos es alta.</li> <li>▪ Las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero son importantes.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Para la eliminación de nutrientes es necesario acoplar unidades de postratamiento.</li> <li>▪ Las temperaturas óptimas de operación se encuentran alrededor de 35 y 55 °C (organismos mesofílicos y termofílicos, respectivamente).</li> <li>▪ Los fangos no sedimentan con facilidad.</li> <li>▪ La velocidad de crecimiento de los microorganismos es baja por lo que se suelen operar a elevados tiempos de retención celular (TRC).</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |



En el campo de la depuración de aguas los procesos de tratamiento anaerobios se emplean con dos finalidades, la estabilización de los fangos provenientes de los sistemas de tratamiento aerobio y el tratamiento de aguas residuales. A continuación se presentan las características fundamentales de las tecnologías anaerobias de mayor implementación.

### 1.3.1 Digestores anaerobios

La digestión anaerobia es una de las más antiguas tecnologías empleadas en la depuración de aguas residuales y de las más utilizadas en la actualidad para la estabilización de fangos, especialmente en estaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas. La digestión anaerobia es un proceso complejo que se caracteriza por la cantidad de reacciones bioquímicas necesarias para transformar la materia orgánica en metano y dióxido de carbono, que son generalmente los productos finales. Asociados a este conjunto de reacciones existen diversos grupos de microorganismos que interactúan entre sí. Algunos de ellos se relacionan de forma sintrófica, de tal manera que la actividad de un grupo es dependiente de la de otro. De esta forma, la digestión anaerobia se puede entender como una secuencia de etapas consecutivas y simultáneas donde los productos de una etapa se utilizan como sustratos en la etapa siguiente.

En función del esquema de operación, los digestores anaerobios se pueden clasificar en:

- **Reactores mono-etapa:** Este tipo de sistema consiste en un único reactor de tanque agitado, sin separación del clarificado y el licor mezcla, siendo por tanto la concentración de cualquier componente del efluente igual a la del interior del reactor. Este tipo de tecnología es apropiado para el tratamiento de efluentes muy concentrados (2 – 8 % en sólidos), con una cantidad significativa de sólidos no biodegradables. La homogeneización del digestor se consigue recirculando el contenido del reactor, reintroduciendo el biogás producido, mediante agitación mecánica, etc. El efluente de este reactor suele

ser conducido a una segunda etapa, denominado digestor secundario, donde se produce la decantación y espesado de los fangos y la separación del efluente.

- **Sistemas múltiples:** En este sistema las etapas acidogénica y metanogénica (que se detallarán en el apartado 1.4) se llevan a cabo en digestores diferentes, aplicando al primer reactor (digestor de acidificación) un tiempo de residencia hidráulico inferior al tiempo de generación de las arqueas metanogénicas. La finalidad teórica de esta separación de los procesos en dos etapas es conseguir una mayor eficacia de tratamiento, una reducción del tamaño global de la instalación y, principalmente, una mayor estabilidad del sistema.

### 1.3.2 Filtros anaerobios (USSB, *upflow static sludge bed*)

Este tipo de reactor de soporte fijo, consiste en un tanque cuyo interior está ocupado por un material inerte sobre el cual se forma una película de biomasa anaerobia. En aquellas situaciones en las cuales se produce un crecimiento en exceso de la biomasa, o en el momento en el cual muere, la película se desprende del soporte sólido y se elimina del sistema como fangos en exceso. La aplicación de este sistema es adecuada para el tratamiento de corrientes con poca cantidad de sólidos en suspensión, ya que presentan las mismas problemáticas que el resto de reactores de lecho fijo: creación de caminos preferenciales, obstrucción y colmatación a causa de los sólidos, etc.

### 1.3.3 Reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB, *upflow anaerobic sludge blanket*)

El funcionamiento clásico de este sistema de tratamiento se basa en la formación de un lecho fijo, a través del cual se hace circular en dirección ascendente el agua residual a tratar. Este lecho fijo contiene la biomasa fijada, actuando por tanto como etapa de filtración y retención de sólidos, así como de etapa de degradación de la materia orgánica, gracias al flujo ascendente y de baja velocidad con el que se

introduce el agua residual. A medida que el proceso de tratamiento avanza, el lecho va reteniendo los sólidos presentes en el agua residual, y por tanto crece de tamaño, tanto por dicha retención de sólidos como por el crecimiento de la biomasa sobre este. Cuando la biomasa muere, o existe un exceso de sólidos, se procede a la retirada de la cantidad excedente de fangos en dicho lecho.

Una correcta operación del reactor UASB, teóricamente, permitiría prescindir del decantador primario, del digester anaerobio de fangos, del reactor aerobio de fangos y del decantador secundario de una planta convencional de tratamiento aerobio de aguas residuales. Sin embargo, el efluente de reactores UASB normalmente necesita un tratamiento posterior para lograr degradar la materia orgánica, nutrientes y patógenos remanentes en el agua tratada.

#### **1.3.4 Biorreactores anaerobios de membranas (AnMBR, *anaerobic membrane bioreactors*)**

Los biorreactores anaerobios de membranas combinan los procesos anaerobios de degradación de materia orgánica con un sistema físico de separación por membranas. El objetivo principal de esta combinación es minimizar el volumen de reacción necesario. El proceso de separación física por membranas se destaca por tener una elevada capacidad de retención de sólidos y como resultado el efluente obtenido se caracteriza por una concentración despreciable de sólidos, y en algunos casos exento de bacterias y de patógenos, en función del tamaño de poro de la membrana empleada.

Mediante la utilización de membranas es posible incrementar el tiempo de retención celular sin necesidad de incrementar el volumen del reactor. Gran parte de los microorganismos quedan confinados dentro del sistema, proporcionando un control perfecto de su tiempo de permanencia en el reactor y una alta calidad en el efluente obtenido. Además, esta elevada retención de sólidos permite crecimientos de diversas especies de microorganismos no comunes, ya que a pesar de que no formen flóculos, no son lavados con el efluente como ocurre en las tecnologías basadas en

la separación por gravedad. Este hecho aumenta las posibilidades de aplicación de esta tecnología para una gran diversidad de aguas residuales, incluso con contaminantes persistentes o difíciles de degradar.

En comparación con otras tecnologías de tratamiento biológicas, los AnMBR ofrecen las siguientes ventajas:

- Efluente de alta calidad, prácticamente libre de sólidos suspendidos.
- Capacidad de desinfectar parcialmente, sin la necesidad de productos químicos.
- Control independiente del TRH y TRC, ya que hace posible un incremento del TRC sin necesidad de aumentar el volumen de reacción.
- Se minimiza considerablemente la extensión de terreno necesaria para la EDAR.
- Se intensifica el proceso de eliminación de materia orgánica gracias a la retención de gran parte de los microorganismos presentes en el licor mezcla. Esta característica permite una mayor diversidad microbiológica, gracias a la retención de aquellas especies que presentan un crecimiento más lento o que no forman flóculos.
- Tratamiento de fracciones orgánicas recalcitrantes y una mejor estabilidad de algunos procesos.

Los reactores biológicos de membranas se pueden clasificar en función de la disposición de las membranas en MBR de flujo tangencial y MBR sumergidos. Los MBR de flujo tangencial consisten en reactores conectados con un sistema externo de membranas de flujo tangencial (Figura 1.1a). La separación por flujo tangencial va asociada a elevadas velocidades de flujo a través de las membranas, cuyo objetivo es reducir la acumulación de sólidos sobre la superficie de la membrana. Estas velocidades de flujo se consiguen con elevados caudales de circulación sobre la superficie de las membranas, lo cual conlleva un gran consumo energético.

Los MBR sumergidos (Figura 1.1b y c) consisten en tanques donde las membranas se encuentran inmersas en el licor mezcla y donde la cabeza hidrostática del líquido y/o una bomba, proveen la fuerza impulsora necesaria para hacer pasar el permeado a través de la membrana. Esta disposición de MBR opera a presiones transmembrana (PTM) muy inferiores a las establecidas para los sistemas de flujo tangencial, minimizando así los consumos energéticos derivados del proceso de filtración. Los MBR sumergidos se pueden encontrar en dos configuraciones, en el interior del propio reactor (Figura 1.1b) o en una unidad independiente (Figura 1.1c).

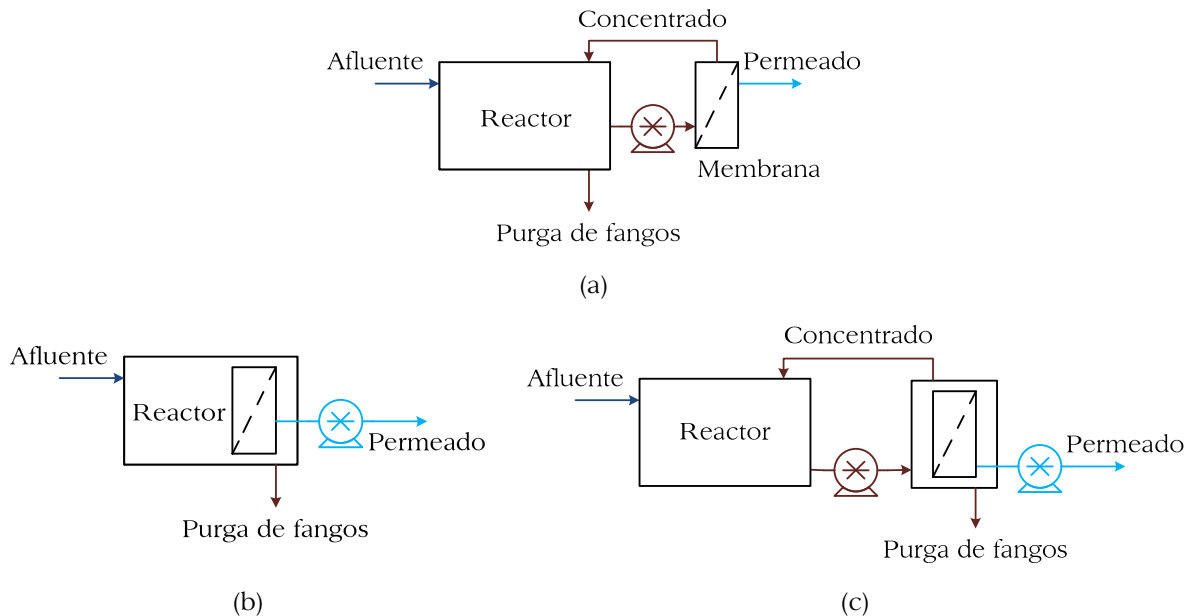


Figura 1.1. Esquemas de reactores biológicos de membrana. AnMBR de flujo tangencial (a), AnMBR sumergido (b) y AnMBR sumergido en tanque externo (c).

Los sistemas de filtración se pueden clasificar en función del tamaño de poro de las membranas en: microfiltración (0.2 – 10  $\mu\text{m}$ ), ultrafiltración (0.01 – 1  $\mu\text{m}$ ) y ósmosis inversa (0.001 – 0.01  $\mu\text{m}$ ). El tipo de membranas de mayor implementación a escala industrial en los sistemas de tratamiento de aguas residuales es la de ultrafiltración, gracias a su gran eficacia de retención y a una elevada calidad del agua obtenida. Dentro del grupo de membranas de ultrafiltración, cabe destacar las membranas de fibra hueca sumergida, con filtración fuera-dentro. Estas membranas presentan, en

comparación con otros tipos existentes tales como las de flujo tangencial, menores consumos energéticos y menores requisitos de limpieza y mantenimiento.

Los indicadores fundamentales de eficiencia del proceso de separación física para cualquier tipo de membrana son la PTM y el flujo de permeado o flujo transmembrana que esta proporciona. Ambos parámetros están claramente condicionados por factores operacionales, tales como la concentración de sólidos del licor mezcla, las relaciones de tiempos establecidos para las diferentes etapas de funcionamiento de las membranas, la frecuencia de etapas de limpieza aplicadas sobre las membranas, el caudal de gas insuflado al tanque de membranas para minimizar el *fouling* sobre la superficie de las membranas, etc.

La primera implementación de la tecnología AnMBR para el tratamiento de aguas residuales encontrada en la bibliografía data de 1978 (Grethlein, 1978), este sistema consistía en un MBR de flujo tangencial para tratar el efluente de un tanque séptico. A comienzos de la década de 1980 se construyó el primer sistema AnMBR comercial, desarrollado por la empresa Dorr-Oliver y conocido como MARS (*membrane anaerobic reactor system*) (Li *et al.*, 1985). Posteriormente se dio a conocer el sistema ADUF (*anaerobic digestion ultrafiltration*) (Ross *et al.*, 1990). Estos dos sistemas han sido ampliamente probados a escala piloto y a escala industrial principalmente para el tratamiento de aguas residuales industriales (Lin *et al.*, 2013). Durante este mismo período el gobierno de Japón inició un proyecto nacional denominado “*Aqua-Renaissance ‘90*” que permitió el desarrollo de una amplia variedad de sistemas AnMBR (Kimura, 1991; Minami *et al.*, 1991; Minami, 1994) basados principalmente en la configuración de flujo tangencial.

En la última década el desarrollo de reactores anaerobios de membranas se ha enfocado hacia los MBR sumergidos, energéticamente más eficientes. *Kubota Corporation* desarrolló el sistema llamado KSAMBR que ha sido aplicado exitosamente a escala industrial para el tratamiento de aguas residuales industrias de alimentos y bebidas (Kanai *et al.*, 2010). Con una tecnología similar, *ADI Systems*

*Inc.* desarrolló el sistema ADI-AnMBR, específico para el tratamiento de aguas residuales de industrias alimentarias.

En la actualidad, numerosas plantas AnMBR a escala industrial son empleadas para tratar aguas residuales con alta carga orgánica (Lin *et al.*, 2013). Por el contrario, la aplicación de la tecnología AnMBR para tratar aguas residuales urbanas está menos extendida, limitándose a plantas a escala laboratorio o escala piloto (Skouteris *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2013).

#### 1.4 Procesos implicados en el tratamiento anaerobio de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales por vía anaerobia, es un proceso secuencial a partir del cual la materia orgánica compleja es degradada a compuestos sencillos sin necesidad de un aceptor de electrones externo, como puede ser el oxígeno o nitrato/nitrito (en sistemas de tratamiento aerobios o anóxicos). Mediante este proceso la materia orgánica presente en el agua residual es transformada biológicamente a metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Los principales procesos que tienen lugar en los sistemas de tratamiento anaerobio se muestran en la Figura 1.2.

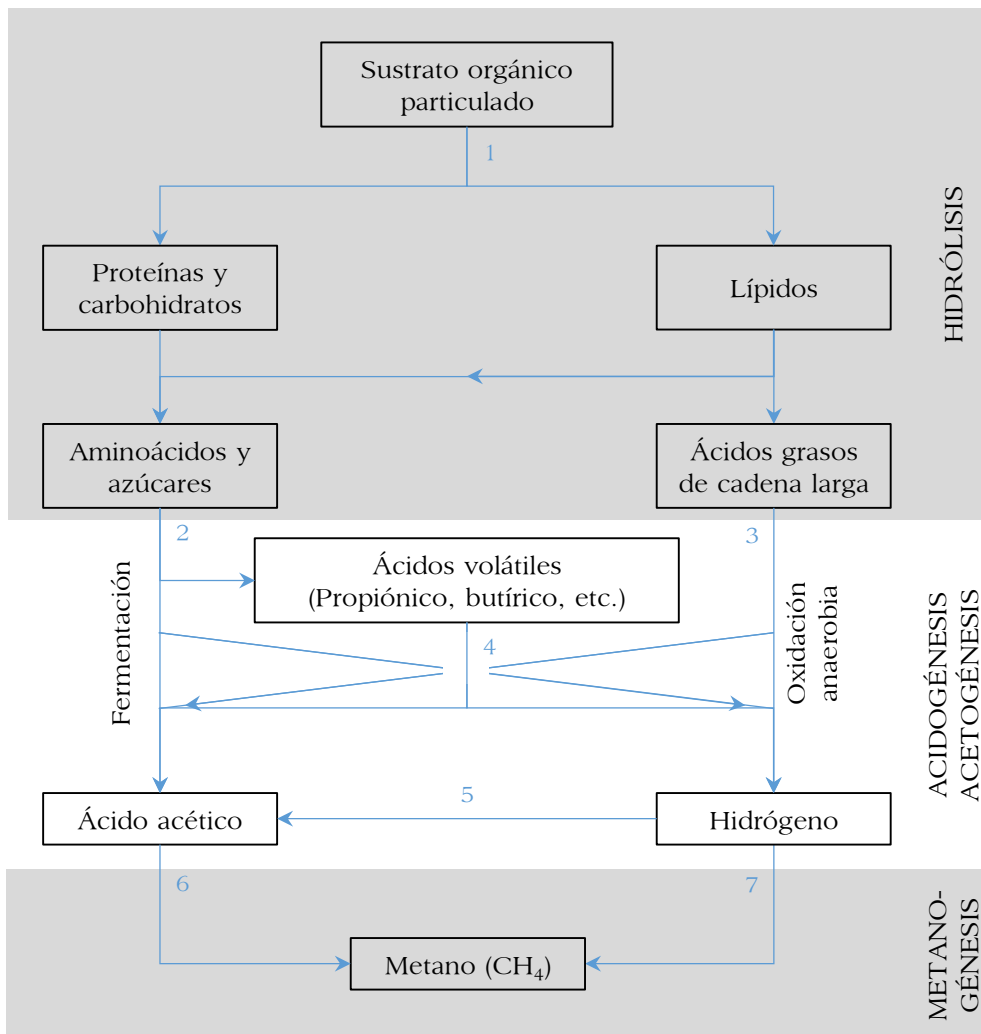
La digestión anaerobia puede dividirse en cuatro procesos: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. Además, cuando hay presencia de sulfatos en el afluente, es común que se lleve a cabo el proceso de sulfurogénesis. La descripción de estos procesos se presenta en los siguientes apartados.

##### 1.4.1 Hidrólisis

La primera etapa del proceso (reacción 1, Figura 1.2) consiste en la transformación de la materia orgánica suspendida en compuestos solubles que puedan ser asimilados y utilizados por los microorganismos. Además, las moléculas orgánicas



solubles de gran tamaño y peso molecular deben ser transformadas en otras más simples para facilitar su transporte a través de la membrana celular.



Fuente: Adaptado de: Grady *et al.*, 2011.

Figura 1.2. Transformaciones básicas de la materia orgánica en los sistemas de tratamiento anaerobios.

La materia orgánica particulada es desintegrada en macromoléculas (carbohidratos, proteínas y lípidos) que posteriormente son hidrolizadas hasta compuestos más simples (azúcares, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga). Estas transformaciones son reacciones hidrolíticas catalizadas por enzimas extracelulares sintetizadas por los microorganismos presentes en el medio, específicamente por parte de las bacterias acidogénicas o fermentativas.

La velocidad de hidrólisis es función del pH, la temperatura, el tipo y naturaleza del sustrato, el tamaño de las partículas y la fracción de material biodegradable (Elefsiniotis *et al.*, 1996). Esta velocidad es muy importante en el proceso global, debido a que la hidrólisis se considera la etapa limitante del proceso de degradación anaerobia de la materia orgánica (Eastman & Ferguson, 1981; Pavlostathis & Giraldo-Gómez, 1991; Teichgräber, 2000; Mahmoud *et al.*, 2004).

#### 1.4.2 Acidogénesis

En la etapa de acidogénesis (reacción 2, Figura 1.2) los aminoácidos y azúcares producidos en la etapa de hidrólisis son degradados para dar lugar a un amplio grupo de productos más simples, principalmente ácidos grasos volátiles de cadena corta (propiónico, butírico, valérico, etc.) y los precursores directos del metano, ácido acético e hidrógeno (H<sub>2</sub>). La producción de hidrógeno en este proceso es pequeña y se produce mediante reacciones de deshidrogenación.

En las reacciones que tienen lugar en la etapa de acidogénesis los compuestos orgánicos actúan tanto de dadores como de aceptores de electrones, siendo el resultado de las reacciones una mezcla de compuestos oxidados y reducidos. En consecuencia, la DQO del sistema en su conjunto no cambia significativamente porque la mayor parte de los electrones presentes en la materia orgánica original continúan en otros compuestos orgánicos. Únicamente la desabsorción del hidrógeno formado disminuye la DQO del sistema.

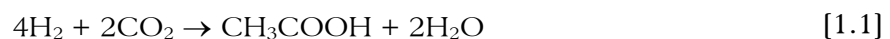
#### 1.4.3 Acetogénesis

En la etapa de acetogénesis se distinguen dos tipos de procesos, la oxidación anaerobia y la homoacetogénesis.

La oxidación anaerobia (reacciones 3 y 4, Figura 1.2) es el proceso por medio del cual se degradan los ácidos grasos volátiles (AGV), tanto de cadena larga como de cadena corta, para formar ácido acético e hidrógeno. El hidrógeno se produce por

reducción de los iones hidrógeno ( $H^+$ ) que actúan como aceptores de electrones, de ahí el nombre de esta reacción. La producción de hidrógeno mediante esta vía es muy importante para el correcto funcionamiento del proceso global por dos motivos: el hidrógeno es uno de los precursores a partir de los cuales se forma metano y el consumo de hidrógeno permite que el otro precursor del metano, el acético, sea el producto mayoritario de la etapa de acidogénesis. Debido a su termodinámica, las reacciones de oxidación anaerobia de ácidos grasos están inhibidas por altas presiones de hidrógeno.

La transformación de hidrógeno en acético recibe el nombre de homoacetogénesis (reacción 5, Figura 1.2), siendo la principal característica de las bacterias que lo llevan a cabo su habilidad para reducir el dióxido de carbono con hidrógeno molecular, obteniendo acético como producto final (Schink, 1995). La importancia de esta reacción (Ecuación [1.1]) en el proceso global es mínima porque las bacterias homoacetogénicas necesitan para su desarrollo una concentración de hidrógeno bastante superior a las bacterias sulfatorreductoras y a las arqueas metanogénicas. En consecuencia, se consideran especies no dominantes y no son tenidas en cuenta en la mayoría de los modelos propuestos para representar los procesos anaerobios (Costello *et al.*, 1991; Siegrist *et al.*, 1993; Münch *et al.*, 1999; Batstone *et al.*, 2002; Siegrist *et al.*, 2002).



#### 1.4.4 Metanogénesis

La etapa de metanogénesis comprende la formación de metano a partir de ácido acético e hidrógeno (reacciones 6 y 7, Figura 1.2). El proceso de metanogénesis es llevado a cabo por dos grupos de microorganismos:

- Arqueas metanogénicas acetotróficas: Producen metano y dióxido de carbono a partir de ácido acético (Ecuación [1.2]).



- Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas: Producen metano utilizando el hidrógeno como dador de electrones para reducir el dióxido de carbono (Ecuación [1.3]).



Como se mencionó anteriormente, el papel del hidrógeno es clave para el correcto funcionamiento del proceso. Las reacciones de oxidación anaerobia de los ácidos grasos volátiles y los ácidos grasos de cadena larga son desfavorables en condiciones estándar con variaciones de energía libre positivas. Sin embargo, bajo condiciones en las que la presión parcial de hidrógeno es  $10^{-4}$  atm o inferior, las reacciones son favorables termodinámicamente y pueden tener lugar. Este hecho implica que las bacterias que producen hidrógeno a través de las reacciones de oxidación anaerobia están obligatoriamente ligadas a las arqueas metanogénicas que lo consumen. Únicamente cuando las arqueas metanogénicas mantienen la concentración de hidrógeno suficientemente baja, las bacterias que lo producen pueden crecer.

Asimismo, el crecimiento de las arqueas metanogénicas que consumen hidrógeno está obligatoriamente ligado al crecimiento de las bacterias productoras de hidrógeno porque son éstas las que les proporcionan el sustrato necesario para su crecimiento. Esta relación entre los dos grupos de bacterias se denomina de obligada sinergia.

#### 1.4.5 Sulfurogénesis

Existe un grupo heterogéneo de microorganismos que en condiciones anaerobias y en presencia de sulfato, son capaces de competir por los sustratos con los microorganismos descritos anteriormente. A dicho grupo de organismos pertenecientes principalmente al dominio Bacteria (aunque existen algunos microorganismos del dominio Arquea), se les denomina bacterias sulfatorreductoras

(SRB, del inglés *sulphate-reducing bacteria*). Estas bacterias utilizan el sulfato como aceptor de electrones, reduciéndolo a sulfuro. Las SRB constituyen un grupo diverso de organismos procariotas que contribuyen a una variedad de funciones esenciales en muchos ambientes anaeróbicos. Además de su evidente importancia para el ciclo del azufre, son reguladores importantes de una variedad de procesos esenciales como la descomposición de la materia orgánica, la biodegradación de contaminantes aromáticos clorados, la metilación del mercurio y la remediación ambiental en diversos ambientes.

Las bacterias sulfatorreductoras son anaerobias estrictas, sin embargo, algunas especies pueden sobrevivir bajo condiciones aerobias (Hao, 2003). Aunque utilizan sulfato como aceptor final de electrones, la mayoría de SRB también son capaces de crecer con una amplia variedad de aceptores de electrones, tales como tiosulfato, sulfito, azufre elemental y nitrato (Bak & Pfennig, 1991).

Las SRB se pueden clasificar en dos grandes grupos: heterótrofas y autótrofas, las cuales utilizan como fuente de carbono compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos, respectivamente (Hao, 2003). Los sustratos a partir de los cuales las bacterias obtienen directamente energía van desde el hidrógeno hasta compuestos aromáticos (Widdel, 1988).

Una clasificación más específica realizada por Castro *et al.*, 2000 basada en análisis de las secuencias de ácido ribonucleico ribosómico (ARNr) ha permitido la clasificación de las diversas especies de SRB en cuatro grupos: SRB Gram-negativas mesofílicas, SRB Gram-positivas formadoras de esporas, SRB termofílicas y SRB arqueas termofílicas. En la Tabla 1.3 se presentan los géneros de SRB más representativos de cada uno de estos grupos.

En las bacterias sulfatorreductoras la competencia por sustrato se da en cuatro niveles: entre SRB y bacterias acidogénicas por azúcares y aminoácidos; entre SRB y bacterias acetogénicas por sustratos sintróficos, como AGV y etanol; entre SRB y arqueas metanogénicas por acetato e hidrógeno; y entre SRB y bacterias

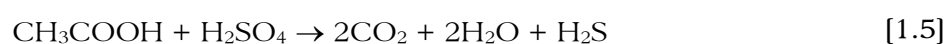
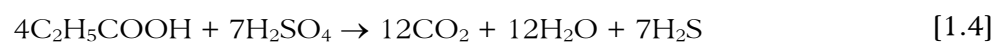
homoacetogénicas por hidrógeno. En la Figura 1.3 se muestran las principales vías de competencia por los sustratos entre bacterias acidogénicas (FB), bacterias acetogénicas (AB), bacterias homoacetogénicas (HAcB), arqueas metanogénicas (MA) y bacterias sulfatorreductoras (SRB). En la competencia del primer nivel (entre SRB y FB), las bacterias acidogénicas superan a las sulfatorreductoras, debido a que tienen una mayor velocidad de crecimiento (Widdel, 1988), mientras que en el resto existe una gran competencia por el sustrato cuando hay sulfato en el medio.

Tabla 1.3. Clasificación de las SRB en función de la secuencia de ARNr.

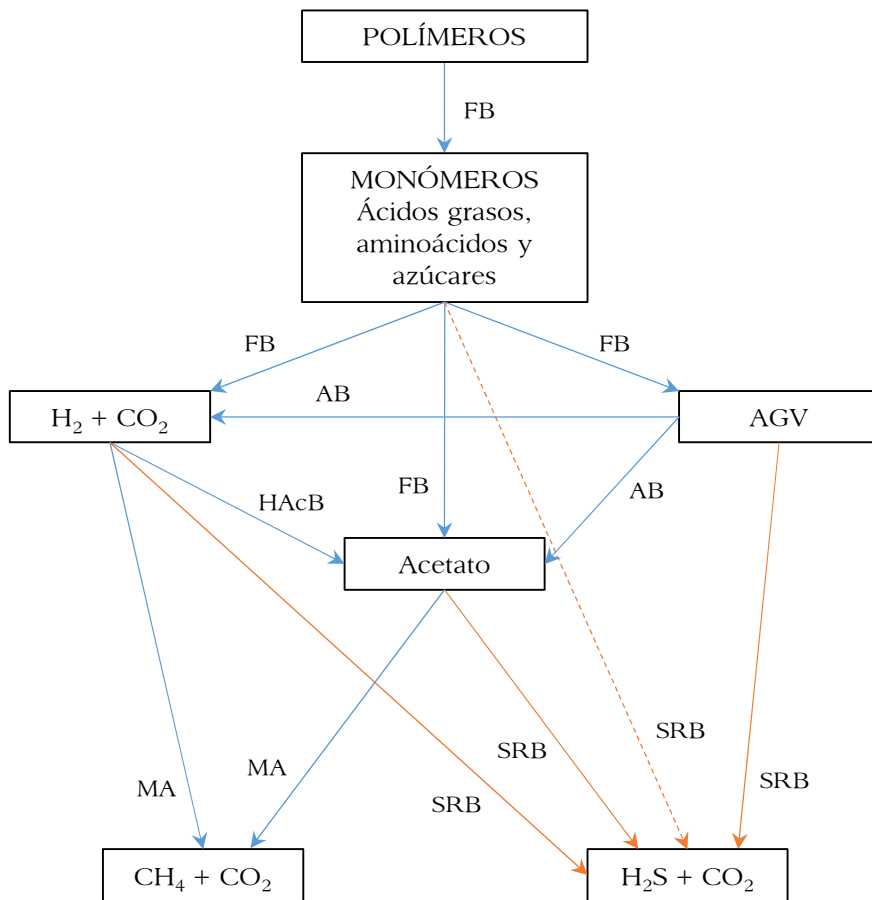
| Grupo                                    | Género                        |
|------------------------------------------|-------------------------------|
| SRB Gram-negativas mesofílicas           | <i>Desulfobulbus</i>          |
|                                          | <i>Desulfomicrobium</i>       |
|                                          | <i>Desulfomonas</i>           |
|                                          | <i>Desulfovibrio</i>          |
|                                          | <i>Desulfobacter</i>          |
|                                          | <i>Desulfobacterium</i>       |
|                                          | <i>Desulfococcus</i>          |
|                                          | <i>Desulfomonile</i>          |
| SRB Gram-positivas formadoras de esporas | <i>Desulfotomaculum</i>       |
|                                          | <i>Thermodesulfobacterium</i> |
| SRB termofílicas                         | <i>Archaeoglobus</i>          |
| SRB arqueas termofílicas                 | <i>Archaeoglobus</i>          |

Fuente: Adaptado de: Castro *et al.*, 2000

Las reacciones químicas de sulfurogénesis, a partir de los principales sustratos generados en los sistemas de tratamiento de aguas residuales urbanas: propionato, acetato e hidrógeno se presentan en las ecuaciones [1.4], [1.5] y [1.6], respectivamente.







Fuente: Adaptado de: Kalyuzhnyi *et al.*, 1998.

Figura 1.3. Principales vías de competencia por sustrato entre bacterias acidogénicas (FB), bacterias acetogénicas (AB), bacterias homoacetogénicas (HAcB), arqueas metanogénicas (MA) y bacterias sulfatorreductoras (SRB).

El proceso de sulfurogénesis tiene especial importancia en la depuración de aguas residuales debido a la formación de sulfuro. El sulfuro en fase acuosa puede encontrarse como H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup> en función del pH. A valores bajos de pH este compuesto se encuentra principalmente en la forma H<sub>2</sub>S, un gas muy soluble en agua (denominado ácido sulfhídrico en disolución acuosa) que presenta los siguientes problemas:

- Genera problemas de olores y toxicidad. El umbral de detección del H<sub>2</sub>S es extremadamente bajo: 0.00047 ppm (Leonardos *et al.*, 1969). Se pueden presentar efectos fisiológicos adversos en seres humanos a concentraciones

superiores a 10 ppm y riesgo de muerte a valores mayores de 300 ppm (Hao, 2003).

- Provoca corrosión como consecuencia de la formación de ácido sulfúrico mediante oxidación química o por la acción de las bacterias oxidadoras de sulfuro (SOB, del inglés *sulphide-oxidizing bacteria*). También se produce corrosión por la propia acción del sulfuro sobre el hierro, denominada despolarización del hierro.
- Produce inhibición de los microorganismos presentes en los sistemas de tratamiento, incluyendo a las propias bacterias sulfatorreductoras. Los valores de concentración media de inhibición (IC<sub>50</sub>) para microorganismos metanogénicos varía entre 30 y 250 mg S-H<sub>2</sub>S·L<sup>-1</sup> (Cirne *et al.*, 2008; Fdz-Polanco *et al.*, 2009b).
- La presencia de H<sub>2</sub>S reduce la cantidad y la calidad del biogás y hace necesario su tratamiento en función del uso que se le vaya a dar (Tabla 1.4).
- Contribuye a aumentar la demanda de oxígeno en los medios receptores afectando la vida acuática.
- Favorece la acumulación de compuestos inertes en el fango, por ejemplo sulfuros metálicos.

Tabla 1.4. Necesidad de tratamiento del biogás en función de su uso posterior.

| Aplicación                 | Compuesto a eliminar |                 |                  |
|----------------------------|----------------------|-----------------|------------------|
|                            | H <sub>2</sub> O     | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
| Producción de electricidad | 1 – 2                | 0 – 1           | 1 – 2            |
| Producción de calor        | 1                    | 0               | 0 – 2            |
| Cogeneración               | 1 – 2                | 0 – 2           | 1 – 2            |
| Combustible tipo fuel      | 2                    | 2               | 2                |
| Inyección en red           | 2                    | 2               | 2                |

0, Sin eliminación; 1, eliminación parcial; 2, eliminación total.

Fuente: Fdz-Polanco *et al.*, 2009b

Con el fin de minimizar los problemas asociados al sulfuro las estrategias de control pueden ser aplicadas a tres niveles diferentes: en la fuente (control en la fuente de origen), al final del tratamiento (tratamiento al final del tubo) y durante el proceso

(Cirne *et al.*, 2008). El control en la fuente es una estrategia no realista ya que la presencia de azufre en el agua residual no se puede prevenir. El tratamiento al final del tubo (*v.g.* eliminación de  $H_2S$  del biogás), se basa en la aplicación de diferentes técnicas físico-químicas y biológicas que implican una unidad adicional de tratamiento. Finalmente, los tratamientos durante el proceso son una alternativa que permite realizar la eliminación de  $H_2S$  en la misma unidad de tratamiento (Fdz-Polanco *et al.*, 2009b). Esta última propuesta comprende diferentes alternativas:

- Inhibición selectiva de las bacterias sulfatorreductoras con compuestos como molibdato, nitrito o antibióticos. Sin embargo se ha encontrado que estos procesos son ineficaces al operar en continuo y que también tienen un efecto adverso sobre las arqueas metanogénicas.
- Aumento del pH para desplazar el equilibrio  $H_2S/HS^-$  hacia la especie  $HS^-$ .
- Precipitación del sulfuro mediante la utilización de compuestos orgánicos o inorgánicos con propiedades para formar complejos estables con el sulfuro, principalmente sales de hierro. Las principales desventajas de esta técnica son: el coste de los reactivos, la generación de fangos, la disminución del volumen útil del reactor y las posibles obstrucciones de las tuberías.
- Desabsorción del  $H_2S$ : favoreciendo un elevado grado de agitación del reactor, recirculando el biogás tras un lavado en *scrubber* o mediante desabsorción con otro gas. En todos estos casos es necesario el tratamiento posterior del biogás.
- Oxidación del sulfuro con oxígeno o nitrato mediante procesos químicos o biológicos. Este proceso consiste en introducir pequeñas dosis de estos compuestos sin que el proceso se vea afectado (van der Zee *et al.*, 2007; Cirne *et al.*, 2008; Fdz-Polanco *et al.*, 2009a, 2009b).

## 1.5 Parámetros que afectan los procesos biológicos anaerobios

El desarrollo de una adecuada población microbiana y el mantenimiento de unas condiciones que favorezcan su crecimiento, constituyen el principio fundamental en

un proceso biológico. El conocimiento de los parámetros, tanto ambientales como operacionales, y la influencia de éstos sobre el proceso permiten el control del mismo, evitando una desestabilización del sistema. La estabilidad es particularmente importante en la operación de sistemas anaerobios ya que, debido a la lenta dinámica del sistema, una desestabilización en su funcionamiento puede llevar a largos períodos de inactividad microbiana.

Los parámetros que presentan mayor sensibilidad en el desarrollo de la población microbiana involucrada en los sistemas de tratamiento anaerobios, se describen a continuación.

### **1.5.1 Temperatura**

La temperatura afecta en general, a todas las velocidades de los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales. Los procesos anaerobios en particular, presentan una gran sensibilidad a las variaciones de dicho parámetro. Las velocidades de crecimiento de la biomasa anaerobia se ven modificadas drásticamente ante variaciones en la temperatura, pudiéndose llegar incluso a detener los procesos. Además, aunque en menor medida, la temperatura también influye en las características físico-químicas del medio tales como la solubilidad de gases y sales y en los equilibrios químicos ácido-base que existen en el sistema.

Una adecuada agitación permite obtener una temperatura homogénea en todo el fango, evitando la estratificación térmica. De hecho, variaciones localizadas de temperatura de pocos grados pueden afectar a la actividad de los microorganismos, por lo que deben evitarse.

Se distinguen tres intervalos de temperatura en los que pueden desarrollarse de forma eficiente los microorganismos anaerobios y para cada uno de ellos se desarrolla una comunidad de microorganismos con características diferentes. Los intervalos de temperatura son:

- **Psicrofílico:** en este intervalo la biomasa anaerobia se desarrolla a temperaturas inferiores a los 25 °C, el óptimo está situado sobre los 15 °C. Presentan una tasa de crecimiento baja.
- **Mesofílico:** es el intervalo de funcionamiento más común en la depuración de aguas. En este intervalo la biomasa anaerobia se desarrolla a temperaturas entre 25 y 45 °C, presentan su óptimo de crecimiento sobre los 38 °C.
- **Termofílico:** en este intervalo la biomasa anaerobia se desarrolla a temperaturas comprendidas entre 45 y 65 °C, presentado su óptimo en torno a los 60 °C. Presentan una tasa de crecimiento alta.

Diversos investigadores han estudiado las ventajas y limitaciones que plantean los procesos anaerobios en cada uno de estos intervalos de operación. El intervalo psicrofílico se plantea como poco viable debido al elevado tiempo de retención necesario y como consecuencia, al elevado volumen de reacción requerido. Por otra parte, los procesos anaerobios en el intervalo mesofílico son mucho más extendidos frente a los procesos termofílicos, debido a los menores requisitos energéticos y a la mayor estabilidad operacional. Finalmente, en el intervalo termofílico se consigue un mayor rendimiento en la degradación de la materia orgánica, especialmente en las fases de hidrólisis y metanogénesis y, como consecuencia, se obtienen mayores tasas de producción de biogás (Zabranska *et al.*, 2000; Gavala *et al.*, 2003). Además, se reduce el tiempo de retención y, por tanto, el volumen del reactor. Sin embargo, los procesos termofílicos presentan como desventaja problemas de estabilidad del proceso, mayor riesgo de acumulación de AGV y elevada sensibilidad a las variaciones de temperatura.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre aspectos físico-químicos, un aumento de la temperatura disminuye la solubilidad de los gases, favoreciéndose así la transferencia líquido-gas. Además, una mayor temperatura incrementa la solubilidad de las sales orgánicas, por lo que el sustrato orgánico está más disponible para los microorganismos. Por último, la temperatura afecta directamente a determinados equilibrios químicos tales como los del amonio/amoniaco o los AGV

ionizados/no ionizados. Las formas no ionizadas, que tienen mayor potencial de inhibición sobre los microorganismos, están favorecidas a elevadas temperaturas.

### 1.5.2 pH

La biomasa anaerobia presenta una fuerte sensibilidad ante variaciones de pH, encontrándose un nivel de actividad óptimo en torno a la neutralidad. El descenso del pH en un sistema anaerobio es uno de los problemas más comunes y se origina normalmente en sistemas con poca alcalinidad por desequilibrios entre la producción y el consumo de AGV, con la consecuente acumulación de éstos en el reactor. Si el pH desciende las arqueas metanogénicas acetotróficas y las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas comienzan a disminuir su actividad, aumentando la concentración de ácidos. El resultado final es una disminución del pH y un cese total de la actividad microbiana, proceso que se conoce como acidificación del reactor (Soto *et al.*, 1993). Para evitar este problema, debe existir una sinergia entre los microorganismos productores y los consumidores de especies acidificantes, fundamentalmente ácidos grasos.

El pH juega un papel fundamental en el crecimiento de la biomasa anaerobia. Valores de pH comprendidos entre 7 y 7.5 muestran crecimientos similares en las poblaciones de arqueas metanogénicas y bacterias sulfatorreductoras. Por encima de este rango, las arqueas metanogénicas presentan condiciones de crecimiento más favorables que las SRB, mientras que por debajo de este, son las SRB quienes están favorecidas (O'Flaherty *et al.*, 1998).

La estabilidad de los procesos anaerobios depende de la capacidad tampón del licor mezcla, la cual viene condicionada por su alcalinidad. Valores en la relación ácidos grasos volátiles/alcalinidad inferiores a 0.25 permiten mantener una adecuada capacidad tampón en el sistema. Valores de esta relación por encima de 0.3 indican que existen problemas y deben tomarse acciones correctoras, mientras que valores por encima de 0.8 indican una inhibición de la población metanogénica y la acidificación del sistema (Ferrer & Seco, 2007).

El pH afecta también a los diferentes equilibrios químicos presentes en el sistema, por lo que influye directamente en la formación o disolución de precipitados. Por tanto, es una variable muy importante a tener en cuenta para minimizar la precipitación en los reactores anaerobios.

### 1.5.3 Tóxicos e inhibidores

Los sistemas anaerobios son sensibles a la acción inhibitoria debida a la presencia de determinados compuestos. Estos compuestos pueden formar parte del agua residual o ser generados por la propia actividad metabólica de los microorganismos. La inhibición provoca un descenso en la velocidad de los procesos biológicos.

Si la concentración de un compuesto inhibidor es tal que pueda causar la muerte de la población microbiana y detener completamente el proceso, a este se le denomina tóxico. No existe una clara distinción entre tóxicos e inhibidores, aunque de forma general se considera que cuando la concentración de una sustancia inhibidora aumenta se produce la toxicidad. Además, la aclimatación de la biomasa a un determinado compuesto puede eliminar el efecto inhibitorio de éste, por lo que es difícil hablar de valores absolutos en cuanto a concentraciones tóxicas de compuestos (Martí, 2007).

Existe un gran número de sustancias inhibidoras de los procesos microbiológicos asociados al tratamiento anaerobio de aguas residuales. Entre los inhibidores de mayor importancia se pueden mencionar: oxígeno, cationes, metales pesados, ácido sulfhídrico, sulfato, amoniacó, ácidos grasos, etc.

### 1.5.4 Nutrientes

Como en todo sistema biológico, la presencia de nutrientes es esencial en los procesos anaerobios. Sin embargo, debido al bajo rendimiento de crecimiento que caracteriza a los microorganismos anaerobios, los requisitos nutricionales son también bajos. De acuerdo con Martí (2007) relaciones Carbono/Nitrógeno de 15-



30/1 y Carbono/Fosforo de 75-113/1 proporcionan un correcto crecimiento de los microorganismos. Además, existen elementos minerales tales como azufre, potasio, sodio, calcio, hierro y magnesio, necesarios para el desarrollo bacteriano.

En los sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales urbanas normalmente no existen problemas de nutrientes, ya que suelen estar presentes.

### 1.5.5 Tiempo de retención celular

El tiempo de retención celular o tiempo de retención de sólidos se define como el tiempo medio de permanencia de los sólidos en el sistema. Este parámetro operacional tiene gran influencia sobre el desarrollo de unas u otras poblaciones de microorganismos, de forma que debe ser suficiente para asegurar el crecimiento de los distintos tipos de organismos que constituyen la biomasa.

Un elevado TRC es indispensable para el crecimiento de la biomasa anaerobia debido a que presenta menores velocidades de crecimiento, en comparación con la biomasa aerobia. En un sistema anaerobio, el TRC viene condicionado por el grado de reducción del porcentaje de sólidos suspendidos volátiles que se desee alcanzar. En un proceso de digestión anaerobia de fangos, se establecen TRC comprendidos entre 15 y 20 días, mientras que si se desea alcanzar una digestión más completa y un fango totalmente estabilizado, el TRC ha de establecerse entre 20 y 25 días.

Para el caso del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas, los valores de los TRC encontrados en la bibliografía difieren de los valores habituales para la digestión de fangos. Las menores cargas orgánicas de entrada, y el objetivo de eliminar las unidades de estabilización de fangos, incrementan notablemente los TRC utilizados. Por ello, en el tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas, es habitual encontrar valores de TRC en torno a los 60 días o incluso superiores (Jeison, 2007).

### 1.5.6 Agitación

Una adecuada agitación de los reactores anaerobios es esencial para garantizar el proceso de degradación de la materia orgánica. Con una correcta agitación del licor mezcla se consiguen las siguientes ventajas:

- Hace posible el contacto entre la biomasa y el sustrato fresco, evitando la presencia de gradientes de concentración.
- Se elimina la estratificación térmica, consiguiéndose una temperatura uniforme en todo el reactor.
- Se reduce la resistencia a la transferencia de materia, favoreciéndose la salida de los productos gaseosos.
- Se previene la formación de costras y espumas en la superficie del líquido, así como la sedimentación en el reactor.
- Se evita la formación de zonas muertas en el reactor, que reducirían su volumen útil, así como la formación de caminos preferenciales.

La velocidad de agitación debe ser suficiente para asegurar los objetivos anteriores, sin producir la rotura de los agregados bacterianos. La agitación de los reactores anaerobios se realiza, bien mediante algún sistema de agitación mecánica o mediante la reintroducción del propio biogás producido. Este último método de mezclado presenta las siguientes ventajas:

- Mejora el contacto gas-líquido y por tanto los procesos de transferencia de compuestos entre ambas fases.
- Favorece la obtención de un pH estable de operación (Ruano *et al.*, 2010; Robles *et al.*, 2012), gracias al arrastre y extracción desde la fase líquida de los gases disueltos, y al equilibrio gas-líquido de los componentes del biogás producido (generalmente de composición constante con el tiempo).
- Minimiza la fricción y tensiones cortantes que aporta un sistema de agitación mecánica, reduciéndose por tanto la rotura de los flóculos formados.

## 1.6 Modelación matemática en el tratamiento de aguas residuales

La elevada complejidad de los procesos biológicos que tienen lugar en una EDAR, así como su comportamiento altamente dinámico, hace necesario el uso de modelos matemáticos en el campo del tratamiento de aguas residuales, los cuales sirven para describir el comportamiento actual y previsible de un proceso mediante unas bases teóricas bien establecidas. Las principales aplicaciones de este tipo de modelos matemáticos, que finalmente determinan su estructura y complejidad, son:

- **Investigación:** para la comprobación de la aplicación de nuevos sistemas desarrollados y la explicación de los procesos observados.
- **Diseño:** para diseñar EDAR y comprobar la influencia de variaciones en las condiciones de entrada y/o en los parámetros del proceso en su funcionamiento.
- **Operación y control:** para elaborar y probar estrategias de control que lleven el proceso al punto deseado de funcionamiento a pesar de las perturbaciones internas y externas.
- **Diagnóstico:** para interpretar los datos históricos de la planta y detectar posibles anomalías y sus causas.

Dentro de los modelos empleados en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, se pueden distinguir tres tipos:

- **Modelos empíricos (*black box*):** se estudia el sistema desde el punto de vista de las entradas que recibe y las salidas que genera, sin que esta relación suponga la descripción de los procesos que tienen lugar. Los modelos empíricos ajustan los datos disponibles del proceso a una función que reproduce los resultados del sistema real obtenidos experimentalmente. Se necesita un número de parámetros reducido, haciendo muy sencilla la etapa de calibración y tratamiento matemático. El uso de los modelos empíricos está limitado al intervalo de condiciones utilizado para su definición, presentándose problemas a la hora de reproducir situaciones diferentes a las

utilizadas en la calibración, motivo por el que los modelos empíricos no se utilizan para el diseño de procesos.

- **Modelos mecanicistas (*white box*):** describen físicamente todos los procesos: físicos, químicos y biológicos mediante ecuaciones de balance, cinética de las reacciones, etc. lo que implica un conocimiento profundo de los procesos y requiere un elevado número de parámetros que deben ser calibrados. Los modelos mecanicistas son útiles para la mayoría de las situaciones que se puedan presentar, tanto en el sistema concreto donde se estudia como en cualquier otro. Este tipo de modelos se emplean en tareas de diseño y optimización, principalmente.
- **Modelos semiempíricos (*grey box*):** son modelos mecanicistas simplificados, donde los procesos son agrupados, y por tanto, los parámetros que intervienen incluyen el efecto simultáneo de diversos fenómenos de difícil cuantificación individual. Aunque tienen menos parámetros que los mecanicistas el rango de valores que pueden presentar es más amplio. Son modelos cuyas características los clasifican en un estado intermedio entre los modelos empíricos y los mecanicistas, acercándose a un grupo o a otro, según el grado de descripción del proceso.

Los modelos empleados en el diseño y operación de las estaciones de tratamiento de aguas han evolucionado hacia la formulación de modelos mecanicistas o semiempíricos, donde se relacionan las variables de estado del proceso de manera que su resolución proporciona la trayectoria seguida por estas variables en el tiempo. Estas ecuaciones son el resultado de la combinación de las ecuaciones de conservación de materia y energía con las ecuaciones de velocidad de los procesos implicados, que pueden ser físicos, químicos y/o biológicos. La definición del modelo también puede incorporar una serie de restricciones, como las leyes de equilibrio químico. Una vez formulado el modelo, este se puede aplicar a un sistema concreto y comparar con datos experimentales. Las diferencias observadas pueden ser utilizadas para refinar e incluso redefinir el modelo hasta conseguir una buena representación de los datos experimentales.

La evolución de una variable de estado en función del tiempo queda definida generalmente por una ecuación diferencial ordinaria (Ecuación [1.7]).

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u, t, \theta) \quad [1.7]$$

Donde:

$f$ : Hace referencia a la estructura matemática del modelo.

$x$ : Representa cada una de las variables de estado implicadas en el sistema.

$u$ : Está referido a las entradas del sistema.

$t$ : Es el tiempo.

$\theta$ : Es el conjunto de parámetros del modelo.

Independientemente de la estructura del modelo, las ecuaciones matemáticas que relacionan las entradas y salidas contienen tres tipos de constituyentes: variables, constantes y parámetros. Las variables están formadas por las entradas y salidas del modelo y las diferentes 'variables' de estado, mientras que la diferencia entre constantes y parámetros es menos evidente. Generalmente se consideran constantes todos aquellos parámetros que nunca cambian su valor en todas las posibles aplicaciones del modelo. Parámetros son, por lo tanto, los constituyentes del modelo cuyo valor puede cambiar según las características del sistema donde se aplica, de manera que su determinación para cada caso particular es imprescindible (Jiménez, 2010).

### 1.6.1 Modelación matemática de los procesos biológicos

Los procesos biológicos que tienen lugar en los sistemas de tratamiento de aguas residuales consisten en transformaciones bioquímicas que realizan los microorganismos durante su crecimiento. La modelación matemática de estos procesos de crecimiento es fundamental para poder simular el funcionamiento de una EDAR. El grado de detalle con el que se describen los procesos determina la complejidad final del modelo, pero también el grado de variabilidad de sus parámetros.

### 1.6.1.1 Cinética del crecimiento microbiano

Un gran número de modelos desarrollados para la simulación de los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales se basan en el modelo empírico de crecimiento propuesto por Jacques Monod a mediados del siglo XX (Monod, 1942). Este modelo (Ecuación [1.8]) fue el primero en introducir el concepto de sustrato limitante en el crecimiento.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{K_{S,i} + S_i} \quad [1.8]$$

Donde:

$\mu$ : Es la velocidad específica de crecimiento [ $t^{-1}$ ].

$\mu_{\max}$ : Es la velocidad máxima específica de crecimiento [ $t^{-1}$ ].

$S_i$ : Es la concentración del sustrato **i** [ $M \cdot L^{-3}$ ].

$K_{S,i}$ : Es el coeficiente de semisaturación para el sustrato **i** [ $M \cdot L^{-3}$ ].

De acuerdo con el modelo de Monod, los microorganismos crecen de manera exponencial siempre y cuando no haya limitaciones de sustrato en el medio. Por lo tanto, la velocidad de crecimiento de los microorganismos vendrá definida por la ecuación [1.9].

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{K_{S,i} + S_i} \cdot X \quad [1.9]$$

Donde:

$X$ : Es la concentración de microorganismos presente [ $M \cdot L^{-3}$ ].

El significado físico de los parámetros del modelo es el siguiente:  $\mu_{\max}$  representa la velocidad máxima específica de crecimiento de los microorganismos para la condición donde el sustrato no limita el crecimiento y  $K_{S,i}$  hace referencia a la concentración del sustrato **i** que hace que la velocidad específica de crecimiento sea la mitad de su valor máximo (Figura 1.4).

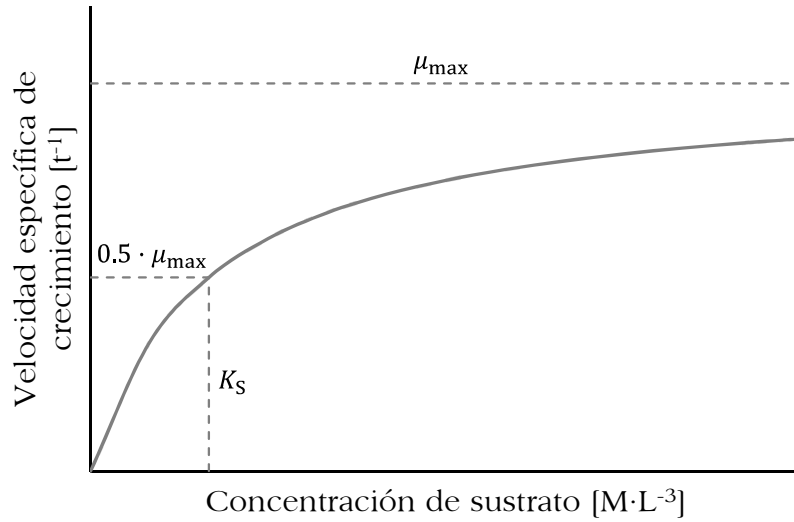


Figura 1.4. Gráfico de la relación entre la velocidad específica de crecimiento y la concentración de sustrato (ecuación de Monod).

Ciertos sustratos tienen la característica de producir una disminución en la velocidad de crecimiento específica, a partir de una concentración de sustrato determinada (Figura 1.5). Dicha situación no es posible describirla mediante la ecuación de Monod. La ecuación de Andrews (Andrews, 1968) fue la primera función de este tipo que se empleó para representar los efectos de sustratos inhibitorios sobre las tasas de crecimiento bacteriano. En la ecuación [1.10] se presenta dicha función.

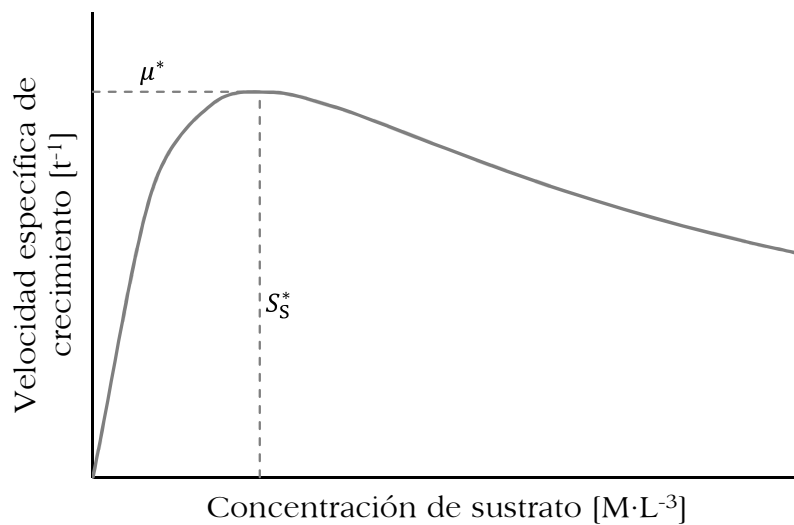


Figura 1.5. Gráfico de la relación entre la velocidad específica de crecimiento y la concentración de un sustrato inhibitorio.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{K_{S,i} + S_i + \frac{S_i^2}{K_{I,i}}} \quad [1.10]$$

Donde:

$K_{I,i}$ : Es el coeficiente de inhibición por el sustrato  $i$  [ $M \cdot L^{-3}$ ].

La característica más sobresaliente de la curva de la Figura 1.5 es que la velocidad específica de crecimiento pasa por un máximo. Para calcular ese valor máximo y la concentración de sustrato a la cual se da, se deriva la expresión anterior con respecto a la concentración de sustrato y se iguala a cero la derivada. Los resultados obtenidos se muestran en las ecuaciones [1.11] y [1.12].

$$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{2 \cdot \sqrt{K_{S,i}/K_{I,i}} + 1} \quad [1.11]$$

$$S_i^* = \sqrt{K_{S,i} \cdot K_{I,i}} \quad [1.12]$$

Donde:

$\mu^*$ : Es el valor máximo de la velocidad específica de crecimiento [ $\tau^{-1}$ ].

$S_i^*$ : Es la concentración de sustrato para el cual el valor de  $\mu$  es máximo [ $M \cdot L^{-3}$ ].

La aplicación del modelo de Monod para condiciones donde el crecimiento de los microorganismos está limitado por más de un tipo de sustrato, ha llevado a modificaciones de la ecuación cinética del crecimiento. Para tener en cuenta la limitación de crecimiento por varios sustratos se han desarrollado dos tipos de modelos alternativos:

- **Modelos interactivos:** En estos modelos se supone que todos los sustratos influyen en la velocidad de reacción de forma simultánea. El modelo propuesto más común es la ecuación múltiple de Monod (Sinclair & Ryder, 1975; Bader, 1982) (Ecuación [1.13]).



$$\mu = \mu_{\max} \cdot \left( \frac{S_{i_1}}{K_{S,i_1} + S_{i_1}} \right) \cdot \left( \frac{S_{i_2}}{K_{S,i_2} + S_{i_2}} \right) \cdot \dots \cdot \left( \frac{S_{i_n}}{K_{S,i_n} + S_{i_n}} \right) \quad [1.13]$$

El valor de la tasa de crecimiento depende de todos los sustratos involucrados y, por lo tanto, cada término contribuye en la reducción del parámetro  $\mu$ .

- **Modelos no-interactivos:** En este caso se considera que solamente uno de los sustratos es limitante. De esta forma la tasa de crecimiento será la mínima obtenida por las funciones de Monod independientes de cada sustrato (Sykes, 1973) (Ecuación [1.14]).

$$\mu = \min \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S_{i_1}}{K_{S,i_1} + S_{i_1}}, \frac{\mu_{\max} \cdot S_{i_2}}{K_{S,i_2} + S_{i_2}}, \dots, \frac{\mu_{\max} \cdot S_{i_n}}{K_{S,i_n} + S_{i_n}} \right) \quad [1.14]$$

En la modelación de los procesos que tienen lugar en los sistemas de tratamiento de aguas residuales suelen emplearse los modelos interactivos. Teórica y experimentalmente Bae & Rittman (1996) demostraron que es más apropiado el modelo interactivo cuando los componentes limitantes son dadores y aceptores de electrones, como es el caso de los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Por otra parte, este tipo de formulación es más conservativo y a diferencia del modelo no-interactivo, es continuo, lo que permite modelar dinámicamente este tipo de procesos (Grady *et al.*, 2011). Por lo tanto, la ecuación de la velocidad de crecimiento estará formada por una serie de cocientes, uno para cada compuesto necesario para el crecimiento microbiano, llamados funciones *switch*.

Existen ciertas sustancias, denominadas inhibidores, cuya presencia en el medio produce una disminución de la velocidad de crecimiento de los microorganismos. La función más comúnmente utilizada en el campo del tratamiento de aguas residuales para representar los efectos de un inhibidor es la denominada función de inhibición no competitiva (Ecuación [1.15]).

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{K_{I,i}}{K_{I,i} + S_i} \quad [1.15]$$

Donde:

$K_{I,i}$ : Es el coeficiente de inhibición para el compuesto inhibidor  $i$  [ $M \cdot L^{-3}$ ].

Los factores que más influencia tienen sobre los parámetros cinéticos son el pH y la temperatura del medio. La inhibición de la actividad de los microorganismos a valores altos y bajos de pH se suele representar por la combinación de la cinética de Monod y la de inhibición no competitiva (Ecuación [1.16]). La inhibición por pH descrita por esta función es simétrica a ambos lados del pH óptimo de crecimiento.

$$I_{pH} = \frac{S_H}{K_{S,H} + S_H} \cdot \frac{K_{I,H}}{K_{I,H} + S_H} \cdot \frac{1}{f(pH_{opt})} \quad [1.16]$$

Donde:

$I_{pH}$ : Es el factor de inhibición por pH.

$K_{S,H}$  y  $K_{I,H}$ : Son los coeficientes de semisaturación e inhibición por pH, respectivamente [ $mol_H \cdot L^{-3}$ ].

$f(pH_{opt})$ : Es el valor de la función  $\frac{S_H}{K_{S,H} + S_H} \cdot \frac{K_{I,H}}{K_{I,H} + S_H}$  cuando el pH es óptimo. Se emplea este término para normalizar la función de inhibición por pH.

Otra forma de representar la inhibición por pH es la que brinda la ecuación [1.17], esta es una función sigmoideal asimétrica a ambos lados del pH óptimo. Jiménez *et al.* (2012) y Claros *et al.* (2013) encontraron que para las bacterias amonioxidantes y las bacterias nitritoxidantes, respectivamente, esta función se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos en ensayos de inhibición por pH.

$$I_{pH} = \frac{1}{1 + e^{(A_{S,H} \cdot (K_{S,H} - S_H))}} \cdot \frac{1}{1 + e^{(A_{I,H} \cdot (S_H - K_{I,H}))}} \cdot \frac{1}{f(pH_{opt})} \quad [1.17]$$

Donde:

$A_{S,H}$  y  $A_{I,H}$ : Son los coeficientes de ajuste de la pendiente de la curva de inhibición por pH bajo y alto, respectivamente.

$f(\text{pH}_{opt})$ : Es el valor de la función  $\frac{1}{1+e^{(A_{S,H} \cdot (K_{S,H} - S_H))}} \cdot \frac{1}{1+e^{(A_{I,H} \cdot (S_H - K_{I,H}))}}$  cuando el pH es óptimo.

La temperatura es un factor de elevada influencia en los coeficientes de velocidad de los microorganismos. Aunque algunas especies son capaces de desarrollarse a temperaturas extremas, la mayoría solo son capaces de crecer dentro de un determinado rango de temperatura. En este intervalo, el valor de los coeficientes de velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, hasta alcanzar una temperatura máxima que produce la inhibición de los procesos de crecimiento. La ecuación de Arrhenius modificada (Ecuación [1.18]) (Phelps & Lackey, 1944) se suele utilizar para describir el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de velocidad. Esta ecuación es válida en el intervalo de temperatura en el cual el valor de los parámetros aumenta cuando lo hace la temperatura.

$$k_T = k_{T_{ref}} \cdot \theta^{(T-T_{ref})} \quad [1.18]$$

Donde:

$k_T$ : Es el coeficiente de velocidad a la temperatura  $T$ .

$k_{T_{ref}}$ : Es el coeficiente de velocidad a la temperatura de referencia  $T_{ref}$ .

$\theta$ : Es el coeficiente de temperatura.

$T$  y  $T_{ref}$ : Son las temperaturas de operación y de referencia, respectivamente [T].

Una función que aunque no tiene un sentido físico, reproduce el comportamiento de los coeficientes de velocidad de los microorganismos en un rango de temperatura más amplio, es el modelo de Ratkowsky modificado (Ratkowsky *et al.*, 1983) (Ecuación [1.19]). Este modelo, además de reproducir el aumento de los coeficientes de velocidad de los microorganismos al aumentar la temperatura, permite predecir su descenso debido a un exceso de temperatura. Este modelo fue seleccionado por

Zwietering *et al.* (1991) como el modelo que mejor describe el comportamiento de la biomasa en función de la temperatura.

$$k_T = k_{max} \cdot [b \cdot (T - T_{min})]^2 \cdot [1 - e^{c \cdot (T - T_{max})}] \quad [1.19]$$

Donde:

$k_T$ : Es el coeficiente de velocidad a la temperatura  $T$ .

$k_{max}$ : Es el valor máximo para el coeficiente  $k$ .

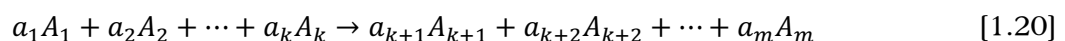
$b$  y  $c$ : Son los parámetros de Ratkowsky. [ $T^{-1} \cdot t^{-0.5}$ ] y [ $T^{-1}$ ], respectivamente.

$T$ ,  $T_{min}$  y  $T_{max}$ : Son las temperaturas de operación, mínima y máxima, respectivamente [T].

### 1.6.1.2 Estequiometría y cinética de los procesos biológicos

Las transformaciones que llevan a cabo los microorganismos pueden describirse por medio de reacciones bioquímicas. Estos procesos bioquímicos quedan definidos mediante las relaciones estequiométricas (relacionan cuantitativamente los reactivos de la reacción química con los productos) y las ecuaciones cinéticas (velocidades de reacción).

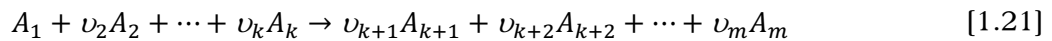
Normalmente las relaciones estequiométricas se expresan en unidades molares, siendo su fórmula general la que se muestra en la ecuación [1.20]. Sin embargo, en el tratamiento biológico de aguas residuales las unidades molares no se suelen utilizar, expresando normalmente las relaciones estequiométricas en unidades másicas. Además, al escribir las reacciones químicas se suele normalizar los coeficientes estequiométricos con respecto a uno de los reactivos utilizados o productos formados. Por ejemplo, si se normaliza con base en el reactivo  $A_1$ , la reacción se convierte en la ecuación [1.21].



Donde:

$a_1, a_2, \dots, a_k$ : Representan los coeficientes estequiométricos de los reactivos  $A_1, A_2, \dots, A_k$ , respectivamente.

$a_{k+1}, a_{k+2}, \dots, a_m$ : Representan los coeficientes estequiométricos de los productos  $A_{k+1}, A_{k+2}, \dots, A_m$ , respectivamente.



Donde:

$$\nu_i = \frac{a_i}{a_1}$$

La ecuación [1.21] cumple el balance de masa, pudiéndose escribir como muestra la ecuación [1.22], en donde los coeficientes estequiométricos de los reactivos tienen signo negativo (se consumen) mientras que los coeficientes de los productos son positivos (se forman).

$$(-1)A_1 + (-\nu_2)A_2 + \dots + (-\nu_k)A_k + \nu_{k+1}A_{k+1} + \nu_{k+2}A_{k+2} + \dots + \nu_m A_m = 0 \quad [1.22]$$

Puesto que hay una relación entre los reactivos que se consumen y los productos que se forman, también existe una relación entre las velocidades a las que son consumidos o formados. Si se define  $r_i$  como la velocidad de transformación del componente  $i$  y  $r$  como la velocidad de la reacción química, la relación queda expresada como muestra la ecuación [1.23].

$$\frac{r_1}{(-1)} = \frac{r_2}{(-\nu_2)} = \dots = \frac{r_k}{(-\nu_k)} = \frac{r_{k+1}}{(\nu_{k+1})} = \frac{r_{k+2}}{(\nu_{k+2})} = \dots = \frac{r_m}{(\nu_m)} = r \quad [1.23]$$

Donde:

$r_i$ : Representa la velocidad de consumo de los reactivos  $A_i$  para  $i = 1, 2, \dots, k$ , y la velocidad de formación de los productos  $A_i$  para  $i = k + 1, k + 2, \dots, m$ .

Por regla general, en el tratamiento biológico de aguas residuales un componente  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) participa en varias reacciones químicas  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), pudiendo ser reactivo en unas y producto en otras (Ecuación [1.24]).

$$\begin{array}{cccccccc}
 (-1)A_1 & + & (-\nu_{2,1})A_2 & + \dots + & (-\nu_{k,1})A_k & + & \nu_{k+1,1}A_{k+1} & + \dots + & \nu_{m,1}A_m & = & 0 \\
 (-\nu_{1,2})A_1 & + & (-\nu_{2,2})A_2 & + \dots + & (-1)A_k & + & \nu_{k+1,2}A_{k+1} & + \dots + & \nu_{m,2}A_m & = & 0 \\
 \vdots & + & \vdots & + \dots + & \vdots & + & \vdots & + \dots + & \vdots & = & 0 \\
 (-\nu_{1,n})A_1 & + & (-\nu_{2,n})A_2 & + \dots + & (-\nu_{k,n})A_k & + & \nu_{k+1,n}A_{k+1} & + \dots + & (-1)A_m & = & 0
 \end{array} \tag{1.24}$$

El coeficiente  $\nu_{i,j}$  representa el coeficiente estequiométrico normalizado del componente  $i$  en la reacción química  $j$ . Por lo tanto, la velocidad de transformación de un componente  $i$  ( $r_i$ ) se obtendrá de la suma de todas las velocidades de las reacciones en las que participa, multiplicadas por su coeficiente estequiométrico en dicha reacción (Ecuación [1.25]).

$$r_i = \sum_{j=1}^n \nu_{i,j} \cdot r_j \tag{1.25}$$

Si  $r_i$  es un valor negativo, el componente  $i$  desaparecerá en el proceso global, mientras que si  $r_i$  es positivo el componente  $i$  se estará formando.

### 1.6.1.3 Formato y notación

La mayoría de los modelos cinéticos describen sistemas complejos, en los que sus componentes participan en más de un proceso, lo que dificulta el seguimiento de sus transformaciones. Este hecho ha creado la necesidad de implementar una forma de notación que simplifique el problema y en la que se recoja toda la información de forma clara, sencilla y estructurada. El modo más utilizado para presentar los modelos es la notación matricial. La utilidad de esta modalidad de presentación de

modelos fue demostrada en 1987 por el IAWQ<sup>1</sup> *Task Group* en la presentación del modelo *Activated Sludge Model No. 1* (ASM1) (Henze *et al.*, 1987).

Este tipo de notación consiste en poner los coeficientes estequiométricos  $\nu_{i,j}$  en una tabla, conocida como matriz de Petersen/Gujer, indicando como varía cada componente  $i$  (presentados en la primera fila de la matriz), en cada uno de los procesos  $j$  (presentados en la primera columna de la matriz). En la Tabla 1.5 se puede ver un ejemplo de esta notación con el crecimiento de las bacterias heterótrofas ( $X_{OHO}$ ) en un medio aerobio utilizando sustrato soluble biodegradable ( $S_B$ ) como fuente de materia y energía. Los componentes que intervienen son tres, la biomasa heterótrofa, el oxígeno disuelto y el sustrato. Los procesos que tienen lugar son dos, el crecimiento de la biomasa heterótrofa y su desaparición por muerte. En el ejemplo mostrado todos los procesos están normalizados respecto a la biomasa. Como se puede ver en la tabla, el valor del coeficiente es cero cuando el componente no participa en el proceso, negativo cuando dicho componente se consume y positivo cuando se genera. Además de los coeficientes estequiométricos se debe presentar en la matriz (o fuera de ella) la ecuación de velocidad para cada uno de los procesos.

Tabla 1.5. Notación matricial para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias.

| Componente $i \rightarrow$ | 1 $X_{OHO}$                          | 2 $S_B$                               | 3 $S_{O_2}$                                               | Velocidad de crecimiento ( $r_j$ )                  |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Proceso $j \downarrow$     | Biomasa<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ) | Sustrato<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ) | Oxígeno disuelto<br>(mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | (mg DQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )          |
| 1 Crecimiento aerobio      | 1                                    | $-\frac{1}{Y_{OHO}}$                  | $-\frac{1 - Y_{OHO}}{Y_{OHO}}$                            | $\mu \cdot \frac{S_B}{K_{S,B} + S_B} \cdot X_{OHO}$ |
| 2 Lisis                    | -1                                   | 1                                     |                                                           | $b \cdot X_{OHO}$                                   |

La aparición del modelo ASM1 supuso, además de la aparición de un nuevo concepto de simulación dinámica de los procesos de tratamiento de las aguas residuales, un creciente avance en la estandarización de la notación y estructura de

<sup>1</sup> *International Association on Water Quality*, actualmente IWA (*International Water Association*).

los modelos. La notación utilizada permite distinguir entre los componentes solubles, representados por una  $S$  seguida del subíndice que representa cada componente, y los componentes particulados, representados con una  $X$  seguida de su correspondiente subíndice. Por lo que respecta a los parámetros del modelo, cabe distinguir entre parámetros estequiométricos y parámetros cinéticos. Los parámetros estequiométricos son aquellos que se utilizan para el cálculo de los coeficientes estequiométricos de cada proceso, como son los rendimientos de los microorganismos, que se representan por una  $Y$  seguida del subíndice relativo a cada tipo de microorganismo considerado en el modelo. Los parámetros cinéticos son aquellos que se utilizan en las expresiones cinéticas de cada proceso, como la velocidad de crecimiento máxima de cada microorganismo, que se representa por la letra griega  $\mu$ , seguida del subíndice relativo al tipo de microorganismo.

Para la determinación de los coeficientes estequiométricos se aplican las ecuaciones de continuidad o conservación a cada uno de los procesos considerados en la matriz. Las ecuaciones de conservación se aplican a la masa, DQO, cargas eléctricas, C, N, P, etc. para asegurar que ninguno de estos términos se crea ni se destruye, tan solo se transforman. La ecuación de continuidad válida para cualquier proceso  $j$  y todos los materiales  $c$  sujetos a conservación, tiene la siguiente forma (Ecuación [1.26]):

$$\sum_{i=1}^n \nu_{j,i} \cdot i_{c,i} = 0 \quad [1.26]$$

Donde:

$\nu_{j,i}$ : Es el coeficiente estequiométrico del componente  $\mathbf{i}$  en el proceso  $\mathbf{j}$ .

$i_{c,i}$ : Es el contenido del material  $\mathbf{c}$  por cada unidad del componente  $\mathbf{i}$ , permite el paso de las unidades del componente  $\mathbf{i}$  a las del material  $\mathbf{c}$  al que se le aplica la ecuación de conservación.

Los factores de conversión de un proceso se muestran en una tabla que recibe el nombre de matriz de composición. En la Tabla 1.6 se presenta la matriz de composición del ejemplo.



Tabla 1.6. Matriz de composición para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias.

| Componente $i \rightarrow$ |          | $X_{OHO}$ | $S_B$ | $S_{O_2}$ |
|----------------------------|----------|-----------|-------|-----------|
| Material $c \downarrow$    | Unidades | g DQO     | g DQO | g $O_2$   |
| DQO                        | g DQO    | 1         | 1     | -1        |

### 1.6.2 Modelos matemáticos para el sistema de fangos activados

Los modelos biológicos para la descripción de los procesos que tienen lugar en un sistema de fangos activados han evolucionado considerablemente. Los primeros modelos solo consideraban la eliminación de materia orgánica (McKinney, 1962), mientras que en los modelos más actuales se han ido incorporando progresivamente nuevos procesos para tener en cuenta también la eliminación biológica de nitrógeno y fósforo.

A principios de los años 80, la IAWQ organizó un grupo de trabajo para revisar los distintos modelos existentes de fangos activados y desarrollar un modelo que considerara los procesos de nitrificación y desnitrificación. Como resultado de esta iniciativa, en el año 1986 aparece la primera versión del modelo (Grady *et al.*, 1986), que posteriormente sería publicado con el nombre de *Activated Sludge Model No. 1* (ASM1), (Henze *et al.*, 1987). Este modelo considera dos grupos de bacterias (heterótrofas y autótrofas) y contempla los siguientes procesos cinéticos:

- Crecimiento de las bacterias heterótrofas en condiciones aerobias.
- Crecimiento de las bacterias heterótrofas en condiciones anóxicas (desnitrificación).
- Crecimiento de las bacterias autótrofas.
- Lisis de las bacterias heterótrofas.
- Lisis de las bacterias autótrofas.
- Hidrólisis de la materia orgánica suspendida.
- Hidrólisis del nitrógeno orgánico suspendido.
- Amonificación del nitrógeno orgánico soluble.

A partir del modelo ASM1 se unificaron conceptos relacionados con los procesos biológicos, se estandarizó la nomenclatura y la forma de presentación de los modelos utilizando la notación matricial, se propusieron valores estándar para los parámetros del modelo y se adoptó la DQO y su fraccionamiento para caracterizar las aguas residuales y los fangos producidos.

Posteriormente, el modelo ASM1 fue revisado y actualizado con la finalidad de corregir los defectos y limitaciones de este. La nueva versión de este modelo se denominó *Activated Sludge Model No. 3* (ASM3) (Gujer *et al.*, 1999). Una de las características más destacadas de este nuevo modelo es que el proceso de degradación de la materia orgánica soluble está dividido en dos etapas: una primera en donde la materia orgánica soluble es almacenada en el interior de las bacterias, y una segunda, en la cual es asimilada por el organismo. Además, el nitrógeno orgánico no es considerado como un elemento independiente sino que forma parte de la materia orgánica, de manera que, los procesos de hidrólisis del nitrógeno orgánico suspendido y la amonificación quedan implícitos en los procesos de hidrólisis de la materia orgánica suspendida y degradación de la materia orgánica soluble, respectivamente. Otra novedad importante de este modelo es que considera que las bacterias tienen una velocidad de lisis en condiciones anóxicas menor que en condiciones aerobias. El ASM3 no considera el crecimiento de las bacterias heterótrofas directamente a partir del sustrato y tampoco tiene en cuenta los procesos de eliminación biológica de fósforo.

El primer modelo en considerar los procesos de eliminación de fósforo fue publicado en 1988 por el grupo de investigación de la Universidad de Cape Town (Ciudad del Cabo, Sudáfrica). Su trabajo fue resumido en diversos artículos científicos (Wentzel *et al.*, 1988, 1989a, 1989b, 1990). El modelo desarrollado incluía el proceso de toma y almacenamiento de ácido acético en forma de polihidroxialcanoatos (PHA) acompañado por la liberación de fósforo, en condiciones anaerobias, y los procesos de crecimiento y toma de fósforo en condiciones aerobias. Según este modelo, las bacterias PAO solo podían crecer en condiciones aerobias, siendo por tanto, incapaces de desnitrificar. Numerosos estudios han demostrado que esta asunción

era errónea. Además, el modelo consideraba la toma de fósforo y el crecimiento de la biomasa como un único proceso, asumiendo que en ausencia de fósforo en el medio, las bacterias PAO utilizan como fuente de fósforo para su crecimiento las reservas de polifosfato almacenado.

Debido al éxito del modelo ASM1 y a la cantidad de artículos publicados sobre la eliminación biológica de fósforo, el grupo de trabajo de modelación matemática de la IWA se encargó del desarrollo de un modelo de consenso para la simulación de los procesos de fangos activados con eliminación biológica de materia orgánica, nitrógeno y fósforo. Así, en el año 1995 se publicó el modelo *Activated Sludge Model No. 2* (ASM2) (Henze *et al.*, 1995). El modelo ASM2 además de las bacterias heterótrofas y autótrofas, incluye las bacterias PAO, encargadas de la eliminación biológica de fósforo. Además, incluye dos productos de almacenamiento de las bacterias PAO: PHA y polifosfato (PP). Los procesos considerados en el modelo ASM2 son:

- Hidrólisis de la materia orgánica particulada en condiciones anaerobias, anóxicas y aerobias.
- Crecimiento en condiciones aerobias y anóxicas de las bacterias heterótrofas a partir de los distintos sustratos (materia orgánica fermentable y productos de la fermentación).
- Crecimiento de las bacterias autótrofas.
- Fermentación de la materia orgánica fermentable.
- Almacenamiento de PHA.
- Almacenamiento de PP.
- Crecimiento de las bacterias PAO en condiciones aerobias.
- Muerte de los distintos grupos de bacterias.
- Lisis de PHA y PP.
- Precipitación y redisolución, que permiten simular la eliminación de fósforo mediante la adición de sales de hierro o aluminio.

Sin embargo, el ASM2 no considera la capacidad desnitrificante de las bacterias PAO que fue ratificada por diversos autores con posterioridad a su publicación e incorporada en diversos modelos alternativos al modelo de la IWA (Barker & Dold, 1996; Maurer & Gujer, 1998). Para tener en cuenta este hecho, la IWA publicó una extensión del modelo ASM2 con el nombre de *Activated Sludge Model No. 2d* (ASM2d) (Henze *et al.*, 1999), que incorpora los procesos de almacenamiento de polifosfatos y crecimiento de las bacterias PAO en condiciones anóxicas. El ASM2d es el modelo más ampliamente aceptado por la comunidad científica para representar los procesos de eliminación biológica de materia orgánica, nitrógeno y fósforo.

Paralelamente a los trabajos desarrollados por la IWA, existen otros grupos de investigación que han desarrollado modelos matemáticos para representar los procesos de fangos activados. Cabe destacar los modelos propuestos por el grupo de investigación de la Universidad de Delft (Delft, Holanda) y el grupo de investigación de la EAWAG (*Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology*, siglas en alemán). El grupo de la Universidad de Delft propuso un modelo del comportamiento de las bacterias PAO con un enfoque diferente al propuesto por la IWA. Este modelo está basado en los mecanismos bioenergéticos y en la estequiometría de los procesos metabólicos de los microorganismos (Smolders *et al.*, 1994a, 1994b, 1995; Murnleitner *et al.*, 1997). Por otro lado, el grupo de investigación de la EAWAG incluyó en su modelo los procesos de precipitación del fósforo inducido biológicamente por las bacterias PAO (Maurer & Gujer, 1998), considerando la precipitación reversible del fosfato en forma de dihidroxifosfato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ ) seguida de una precipitación irreversible de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ).

### 1.6.3 Modelos matemáticos para la digestión anaerobia

El sistema de digestión anaerobia constituye uno de los métodos más utilizados para el tratamiento de residuos orgánicos, encontrándose en la bibliografía una amplia variedad de modelos matemáticos desarrollados para describir el comportamiento

de los procesos involucrados. A continuación se describen los principales modelos matemáticos utilizados por la comunidad científica.

### 1.6.3.1 Modelo propuesto por Costello y colaboradores

Costello *et al.* (1991) propusieron un modelo matemático para sistemas de tratamiento anaerobio basado en el modelo desarrollado por Mosey (1983) para la formación de ácidos volátiles de cadena corta a partir de glucosa en el proceso de digestión anaerobia. La principal modificación que hicieron a este modelo consistió en añadir al ecosistema anaerobio un grupo de bacterias que degradan el ácido láctico.

El modelo propuesto por Costello utiliza la glucosa como sustrato estándar para el desarrollo de las relaciones estequiométricas de cada una de las reacciones llevadas a cabo por los distintos grupos de microorganismos anaerobios que intervienen en la degradación secuencial de la glucosa hasta metano, dióxido de carbono e hidrógeno. El modelo considera 6 grupos distintos de microorganismos:

- Bacterias acidogénicas que degradan glucosa soluble, generando ácido acético, ácido butírico o ácido láctico.
- Bacterias que degradan ácido láctico para generar ácido acético o ácido propiónico.
- Bacterias acetogénicas que degradan ácido butírico y generan ácido acético.
- Bacterias acetogénicas que degradan ácido propiónico generándose ácido acético.
- Arqueas metanogénicas acetotróficas que producen metano y dióxido de carbono a partir de ácido acético.
- Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas, que producen metano a partir de dióxido de carbono e hidrógeno.

De los tres productos gaseosos formados ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ ), los autores asumen que el dióxido de carbono es el único con un grado de solubilidad significativo. La

transferencia de CO<sub>2</sub> desde la fase líquida a la fase gaseosa está controlada por la fuerza impulsora entre ambas fases, no por el equilibrio.

### 1.6.3.2 Modelos propuestos por Siegrist y colaboradores

En 1993 Siegrist y colaboradores desarrollaron un modelo que describe la digestión anaerobia en condiciones mesofílicas (Siegrist *et al.*, 1993). El planteamiento de este modelo es similar al utilizado en los modelos de fangos activados de la IWA. Los autores presentaron el modelo en notación matricial aplicando las ecuaciones de continuidad a la DQO, el nitrógeno y el carbono. El modelo se basa en el esquema de reacciones propuesto por Gujer & Zehnder (1983) que se muestra en la Figura 1.6.

El modelo considera cinco grupos de microorganismos, cada uno de los cuales consume un sustrato diferente: bacterias acidogénicas que degradan aminoácidos y azúcares, bacterias acetogénicas que consumen ácidos grasos, bacterias acetogénicas que degradan ácido propiónico, arqueas metanogénicas acetotróficas y arqueas metanogénicas hidrogenotróficas. Los procesos considerados en el modelo son:

- Hidrólisis de los biopolímeros.
- Fermentación de aminoácidos y azúcares.
- Oxidación anaerobia de los ácidos grasos.
- Oxidación anaerobia del ácido propiónico.
- Transformación del ácido acético en metano.
- Transformación del hidrógeno en metano.
- Lisis de los distintos grupos de microorganismos.
- Desabsorción de los gases formados (hidrógeno, dióxido de carbono y metano).
- Protólisis del bicarbonato y deprotólisis del dióxido de carbono.

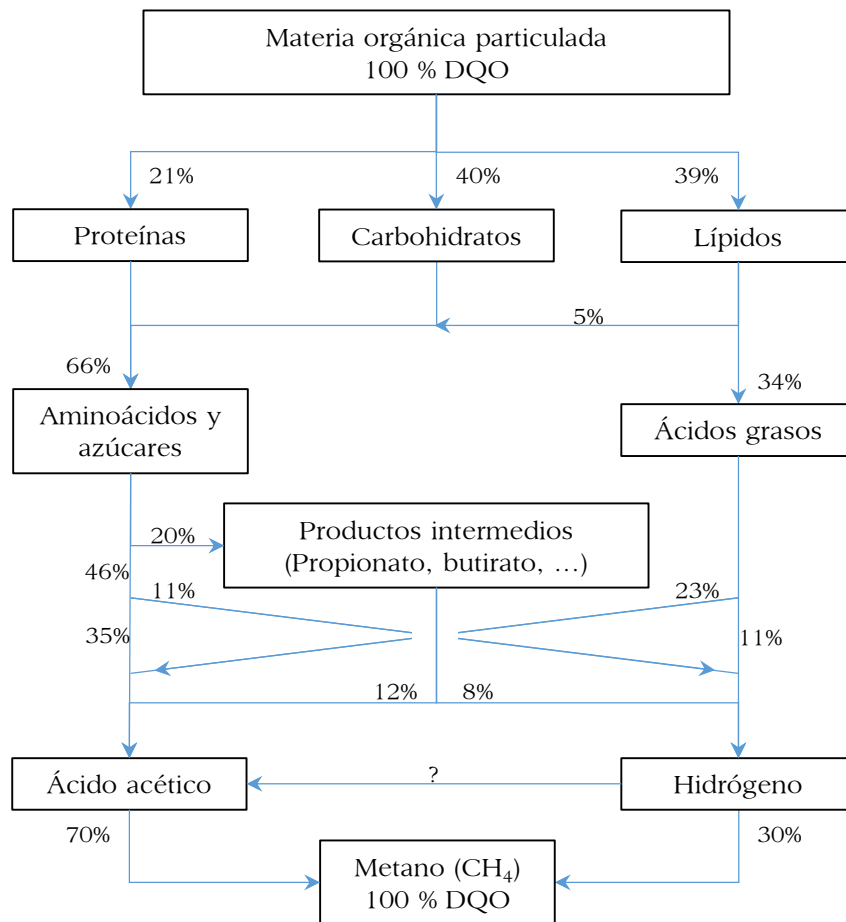


Figura 1.6. Esquema de reacciones propuesto por Gujer & Zehnder (1983) para el proceso de digestión anaerobia de fangos procedentes de un EDAR urbana.

En 2002 se publicó una nueva versión del modelo matemático, en el que se describe el comportamiento dinámico de la digestión anaerobia en condiciones mesofílicas y termofílicas (Siegrist *et al.*, 2002). Este modelo presta especial atención a la desabsorción de los gases, la degradación de acetato y propionato, la hidrólisis de la DQO biodegradable particulada y la inhibición debida al pH, amoníaco, hidrógeno y ácido acético.

El modelo diferencia entre las bacterias que consumen aminoácidos de las que degradan azúcares, teniendo por tanto seis grupos de microorganismos. Los procesos que contempla el modelo son:



- Hidrólisis de la materia orgánica particulada y la biomasa muerta.
- Fermentación de aminoácidos.
- Fermentación de azúcares.
- Oxidación anaerobia de los ácidos grasos de cadena larga.
- Oxidación anaerobia del ácido propiónico.
- Metanogénesis acetotrófica.
- Metanogénesis hidrogenotrófica.
- Lisis de los distintos grupos de microorganismos.
- Desabsorción de los gases formados (hidrógeno, dióxido de carbono y metano).
- Equilibrio ácido-base de  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , ácido acético/acetato, y ácido propiónico/propionato.

#### 1.6.3.3 Modelo propuesto por Münch y colaboradores

En 1999 se publicó un modelo matemático que permite representar la producción de ácidos grasos volátiles en prefermentadores utilizando un número reducido de variables (Münch *et al.*, 1999). La estructura y estequiometría de las reacciones son análogas al modelo propuesto por Negri *et al.* (1993) y describe los efectos de los principales parámetros de diseño y operación sobre la velocidad de producción de AGV, como son el tiempo de retención hidráulico, el tiempo de retención celular y el tipo de alimentación. Las principales características del modelo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- El sustrato se divide únicamente en soluble e insoluble, sin considerar los sustratos inertes.
- Se asume que la etapa limitante en la formación de especies monoméricas es la hidrólisis.
- No se realiza ninguna distinción entre los diferentes tipos de AGV formados, considerando que su composición permanece constante en todo momento.

- No se consideran los procesos de acetogénesis ni la formación de metano a partir de hidrógeno, los ácidos grasos de cadena corta (sin distinción), son los precursores del metano.
- El modelo no considera los efectos sobre la producción de AGV debidos a la temperatura, la intensidad de agitación o las inhibiciones debidas a sustancias químicas u oxígeno.

#### 1.6.3.4 Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)

Dada la gran aceptación que han tenido los modelos de fangos activados publicados por el grupo de modelación matemática de la IWA, y ante la diversidad de los modelos existentes para representar el proceso de digestión anaerobia, en 1998 se formó un grupo de trabajo de especialistas en digestión anaerobia con el objetivo de desarrollar un modelo que recogiera los principales trabajos y aportaciones de los especialistas en ese campo. Así en septiembre del 2001 se presentó en el 9º congreso sobre digestión anaerobia celebrado en Amberes (Bélgica) un modelo matemático para representar este proceso, que fue publicado posteriormente con el nombre de *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) (Batstone *et al.*, 2002).

El modelo ADM1 considera dos tipos de procesos: bioquímicos (irreversibles) y físico-químicos (reversibles). Los procesos biológicos, ya sean intra o extracelulares (hidrólisis), los llevan a cabo distintos grupos de microorganismos y están modelados como reacciones irreversibles. En los procesos físico-químicos no intervienen los microorganismos y comprenden las reacciones ácido-base y la transferencia de materia entre las fases líquida y gaseosa. Estos procesos están modelados como reacciones reversibles.

El modelo considera siete grupos de microorganismos: bacterias acidogénicas que degradan azúcares, bacterias acidogénicas que degradan aminoácidos, bacterias acetogénicas que consumen ácidos grasos de cadena larga, bacterias acetogénicas que degradan valeriato y butirato, bacterias acetogénicas propionicotróficas, arqueas

metanogénicas acetotróficas y arqueas metanogénicas hidrogenotróficas. Los procesos biológicos considerados en el modelo son:

- Acidogénesis a partir de azúcares.
- Acidogénesis a partir de aminoácidos.
- Acetogénesis a partir de los ácidos grasos de cadena larga.
- Acetogénesis a partir de los ácidos de cuatro carbonos (butírico y valérico).
- Acetogénesis a partir de ácido propiónico.
- Metanogénesis acetotrófica.
- Metanogénesis hidrogenotrófica.
- Lisis de los distintos grupos de microorganismos.
- Desintegración de la materia orgánica en materia orgánica inerte, carbohidratos, proteínas y lípidos.
- Hidrólisis de los carbohidratos, las proteínas y los lípidos.

Los procesos físico-químicos que se tienen en cuenta en el modelo permiten el cálculo de determinados factores de inhibición tales como el pH, la concentración de gases disueltos y la concentración de ácidos no disociados, así como la estimación del caudal de biogás obtenido y la alcalinidad debida al carbonato. Los procesos físico-químicos que tienen lugar en un digestor anaerobio se pueden clasificar en tres grandes grupos: procesos que tienen lugar en la fase líquida (equilibrios de disociación ácido-base), procesos de transferencia gas-líquido (desabsorción de gases formados) y procesos de precipitación/redisolución. El modelo solo considera los dos primeros tipos, omitiendo los procesos de precipitación debido a su mayor complejidad.

#### **1.6.4 Modelos matemáticos para los sistemas de tratamiento anaerobio que incluyen los procesos de sulfurogénesis**

Como se ha mencionado en el apartado 1.4.5, en presencia de sulfatos las bacterias sulfatorreductoras compiten por los sustratos (ácidos grasos e hidrógeno) con los microorganismos presentes en los sistemas anaerobios. El resultado de esta

competición determina la proporción de sulfuro de hidrógeno y metano en el biogás generado. Al incrementarse los niveles de  $H_2S$  en el biogás disminuye su calidad, además de aumentar la aparición de problemas de olores y corrosión en el sistema (Grady *et al.*, 2011). A continuación se describen los principales modelos matemáticos que incluyen a las bacterias sulfatorreductoras.

#### 1.6.4.1 Modelo propuesto por Gupta y colaboradores

Gupta *et al.* (1994) desarrollaron un modelo dinámico que permite simular los procesos de metanogénesis y sulfurogénesis en un reactor continuo de mezcla completa (CSTR, del inglés *continuous stirred-tank reactor*). El modelo considera dos grupos de microorganismos, metanogénicos y sulfatorreductores. Los sustratos considerados en el modelo son metanol, ácido acético y ácido fórmico.

Además de los procesos biológicos de crecimiento de las arqueas metanogénicas y las bacterias sulfatorreductoras, el modelo considera cinco procesos de equilibrio ácido-base (acetato, amonio, carbonato, fosfato y sulfuro de hidrógeno); los procesos de precipitación del sulfuro con siete iones metálicos (calcio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel y zinc) y los procesos de equilibrio gas-líquido para seis compuestos (dióxido de carbono, metano, amoníaco, vapor de agua, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno).

#### 1.6.4.2 Modelo propuesto por Fomichev y Vavilin

Fomichev & Vavilin (1997) publicaron un modelo reducido para simular la dinámica oscilante de los sistema anaerobios con procesos de reducción de sulfato. Este modelo contempla dos grupos de microorganismos: las arqueas metanogénicas y las bacterias sulfatorreductoras. Este modelo incluye cinco componentes solubles: acetato y sulfato, como sustratos; y ácido carbónico, ácido sulfhídrico y metano, como productos. Para los cálculos de la producción de gas, se incluye la presión parcial de cuatro gases: dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano y gas inerte.

El modelo incluye procesos de crecimiento de la biomasa, inhibición en el crecimiento debida a la presencia de ácido sulfhídrico y procesos físicos de equilibrio gas-líquido. El modelo no considera la inhibición en el crecimiento debida al pH, al considerar que el rango de trabajo se encuentra cerca de la neutralidad.

#### 1.6.4.3 Modelo propuesto por Kalyuzhnyi y colaboradores

Kalyuzhnyi y colaboradores desarrollaron un modelo matemático para tener en cuenta la competencia entre las bacterias sulfatorreductoras y los demás microorganismos presentes en los sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales. Este trabajo se encuentra resumido en varios artículos científicos en los que se aplica el modelo a reactores UASB (Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1997, 1998; Kalyuzhnyi *et al.*, 1998). Debido a que los azúcares y los AGV son componentes típicos de las aguas residuales, en el modelo se consideran tres sustratos: sacarosa, propionato y acetato.

El modelo considera siete grupos de microorganismos: bacterias acidogénicas, bacterias acetogénicas propionicotróficas, bacterias sulfatorreductoras propionicotróficas, arqueas metanogénicas acetotróficas, bacterias sulfatorreductoras acetotróficas, arqueas metanogénicas hidrogenotróficas y bacterias sulfatorreductoras hidrogenotróficas. Los procesos considerados en el modelo se pueden agrupar en los siguientes cuatro bloques:

- **Bloque hidrodinámico:** describe el flujo de líquido, así como el transporte y la distribución de los componentes a lo largo de la altura del reactor.
- **Bloque cinético:** incluye el crecimiento, el metabolismo, la inhibición y la competencia de las bacterias acidogénicas, bacterias acetogénicas, arqueas metanogénicas y bacterias sulfatorreductoras.
- **Bloque físico-químico:** contiene el cálculo del pH en la fase líquida.
- **Bloque de transferencia:** describe la transferencia de masa de los componentes gaseosos desde el líquido hacia la fase gaseosa.

Los principales supuestos y consideraciones en los que se basa la cinética del modelo son:

- Para considerar la disponibilidad de sustrato y sulfato (en el caso de las bacterias sulfatorreductoras) el modelo utiliza la cinética de Monod.
- El efecto sobre la velocidad de crecimiento debido a la presencia de H<sub>2</sub>S se incluye mediante una cinética de inhibición de primer orden (Ecuación [1.27]), mientras que el debido al pH no se incluye para evitar una excesiva complejidad en el modelo.
- La lisis de los microorganismos es descrita mediante una cinética de primer orden.

$$I_{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 - \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{K_{\text{I},[\text{H}_2\text{S}]}} \quad [1.27]$$

Donde:

$I_{[\text{H}_2\text{S}]}$ : Es el factor de inhibición debido al H<sub>2</sub>S.

$[\text{H}_2\text{S}]$ : Es la concentración de H<sub>2</sub>S.

$K_{\text{I},[\text{H}_2\text{S}]}$ : Es la constante de inhibición asociada al H<sub>2</sub>S.

#### 1.6.4.4 Modelo propuesto por Knobel y Lewis

El modelo propuesto por Knobel & Lewis (2002) incluye aquellas reacciones que se producen precediendo a la reducción de sulfatos o en competencia con ella. En este modelo se incluye el efecto inhibitorio sobre los procesos biológicos debido al pH, el ácido sulfhídrico, el hidrógeno y los ácidos grasos. Los procesos considerados en el modelo son:

- Hidrólisis de sustratos sólidos: los carbohidratos se descomponen en azúcares, las proteínas en aminoácidos y los lípidos en ácidos grasos de cadena larga y polioles tales como el glicerol.
- Fermentación de los azúcares y aminoácidos (acidogénesis) produciéndose hidrógeno, dióxido de carbono y ácidos grasos de cadena corta, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido láctico.

- $\beta$ -oxidación de los ácidos grasos de cadena larga para producir acetato, propionato e hidrógeno.
- Oxidación anaerobia (acetogénesis) del propionato y butirato produciéndose acetato, hidrógeno y dióxido de carbono.
- Metanogénesis usando hidrógeno y acetato como sustratos.
- Reducción biológica del sulfato utilizando como sustratos hidrógeno, acetato, propionato, y potencialmente otros ácidos grasos de cadena corta.
- Procesos de disociación ácido-base de las especies: ácido acético/acetato, ácido propiónico/propionato, ácido butírico/butirato, ácido láctico/lactato,  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .
- Transferencia de masa para el hidrógeno, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno entre la fase líquida y la fase gaseosa.

Los componentes incluidos en el modelo, tomados como representativos en los sistemas anaerobios con alto contenido de sulfato, se enumeran a continuación:

- **Componentes insolubles:** Carbohidratos, proteínas y lípidos, representados en el modelo por las fórmulas genéricas  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  y  $\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6$  (triglicérido de ácido palmítico), respectivamente. Estos componentes se supone que están presentes en formas tanto degradables y como no degradables. Además, la biomasa muerta ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ) se incluye como un componente insoluble.
- **Componentes solubles indisociables:** Un aminoácido genérico ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ ), la glucosa, el glicerol y el ácido palmítico son considerados productos indisociables de la hidrólisis.
- **Componentes solubles disociables:** Se incluyen cuatro ácidos grasos de cadena corta: acético, propiónico, butírico y láctico; sulfuro de hidrógeno y sus iones; dióxido de carbono, ácido carbónico y carbonatos; amoníaco, ácido sulfúrico y sulfato de sodio y sus iones.
- **Componentes de la fase de vapor:** Sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, metano e hidrógeno están presentes en las fases vapor y líquido.
- **Microorganismos:** Se consideran 12 grupos de microorganismos diferentes:

- FER: Fermentadores que utilizan glucosa, aminoácidos y glicerol.
- $\overline{\text{FER}}$ : Fermentadores que degradan lactato.
- BOB: bacterias  $\beta$ -oxidantes que emplean ácidos grasos de cadena larga.
- *b*ACE y *p*ACE: bacterias acetogénicas que utilizan butirato y propionato, respectivamente.
- *h*MPB y *a*MPB: arqueas metanogénicas hidrogenotróficas y acetotróficas, respectivamente.
- *h*SRB, *a*SRB,  $\overline{\text{SRB}}$ , *p*SRB y *b*SRB: bacterias sulfatorreductoras que degradan, respectivamente, hidrógeno, acetato, lactato, propionato y butirato.

#### 1.6.4.5 Extensión del modelo ADM1 con procesos de reducción de sulfato

El modelo publicado por Fedorovich *et al.* (2003) es una actualización del modelo ADM1 para incorporar los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras. Con este fin, se incluyeron cuatro grupos de bacterias sulfatorreductoras: SRB degradadoras de butirato, SRB degradadoras de propionato, SRB acetotróficas y SRB hidrogenotróficas; y dos componentes solubles: sulfato y sulfuro.

En el modelo se han adicionado ocho procesos nuevos, correspondientes al crecimiento y a lisis de cada uno de los grupos de bacterias sulfatorreductoras y un término de inhibición por H<sub>2</sub>S en las ecuaciones cinéticas de crecimiento de los 11 grupos de microorganismos que componen el modelo. Además, en los procesos de disociación ácido-base se han incluido las especies H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y en los cálculos de transferencia de masa entre las fases líquido-gas se incluye el H<sub>2</sub>S.

#### 1.6.4.6 Modelo propuesto por Lizarralde y colaboradores

Aplicando la metodología propuesta por Grau *et al.* (2007), Lizarralde *et al.* (2010) publicaron un modelo que incluye las principales transformaciones biológicas,



químicas y físico-químicas que tienen lugar en los sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales con elevada carga de sulfatos. En el modelo se incluyen cuatro componentes correspondientes a las bacterias sulfatorreductoras, cada una de las cuales consume un sustrato diferente: butirato, propionato, acetato e hidrógeno.

Los procesos de biodegradación anaerobia relativos a la acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis están basados en el modelo ADM1, mientras que las transformaciones biológicas relacionadas con la reducción de sulfato están basados en el modelo propuesto por Knobel & Lewis (2002). Sin embargo, la estequiometría y las ecuaciones cinéticas se han escrito de acuerdo con la metodología de modelado de plantas propuesta por Grau *et al.* (2007).

Los procesos químicos considerados en el modelo, que permiten calcular el pH del medio, son las reacciones de equilibrio ácido-base entre AGV, sulfuro, carbono inorgánico, nitrógeno y fósforo. Los procesos de transformación físico-químicos tenidos en cuenta en el modelo son: transferencia líquido-gas, regulados por la presión parcial de los gases acorde con la Ley de Henry y la precipitación-redisolución de sales poco solubles incluidas en el modelo tales como:  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{MgCO}_3$ .

#### 1.6.4.7 Modelo propuesto por Frunzo y colaboradores

El modelo propuesto por Frunzo *et al.* (2012) está basado en los modelos desarrollados por Esposito *et al.* (2009) para simular el estado estacionario de reactores tipo *gas-lift* alimentados con  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . En el modelo se incluyen cinco grupos de microorganismos:

- Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.
- Bacterias sulfatorreductoras autótrofas.
- Bacterias homoacetogénicas.
- Arqueas metanogénicas.
- Bacterias degradadoras de acetato.

Los componentes del modelo (además de los microorganismos) son: hidrógeno, sulfato, dióxido de carbono, metano, acetato, sulfuro y material inerte (suspendido). Los procesos incluidos en el modelo son crecimiento y lisis de cada uno de los grupos de microorganismos y transferencia líquido-gas para cuatro productos gaseosos:  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2S$ . En el modelo se contemplan los siguientes supuestos:

- El crecimiento de cada grupo microbiano procede de acuerdo con la cinética de Monod.
- La lisis es descrita por una cinética de primer orden.
- La DQO producida por la lisis de los microorganismos es no biodegradable (debido a los TRH manejados en este tipo de reactor) y por lo tanto es considerado como material inerte.

La toxicidad del sulfuro no se tiene en cuenta en el modelo debido a la falta de datos cuantitativos en la literatura, que a menudo son contradictorios. El efecto del pH fue desestimado debido a que este tipo de reactores son generalmente bien amortiguados o se controla el pH.

### 1.6.5 Modelación de EDAR completas

La modelación de una EDAR completa se puede realizar mediante la conexión de distintos modelos, cada uno de los cuales permite simular una parte del proceso global, siendo necesario el uso de conectores que permitan la conversión entre los diferentes componentes de los modelos. Otra alternativa a la simulación de estaciones depuradoras de aguas residuales se basa en el empleo de un único modelo matemático global (también denominado “supermodelo”) que engloba los procesos biológicos, químicos y físico-químicos más relevantes que tienen lugar en todas las unidades de proceso de la planta, tanto en la línea de aguas como en la de fangos. Por lo tanto, todas las posibles reacciones incluidas en el modelo se encuentran activas en todas las corrientes y unidades de proceso. De esta forma, son las condiciones de operación de cada elemento y no el modelo seleccionado

para la simulación, las que determinan los microorganismos que proliferan en dicho elemento. Existen dos tipos de modelos matemáticos globales, los supermodelos estándar (*standard supermodel*) y los supermodelos adaptados o a medida (*tailored supermodel*) (Grau *et al.*, 2009).

Los supermodelos estándar consisten en un único modelo que describe los procesos más relevantes que tienen lugar en las estaciones depuradoras y son aplicables a cualquier EDAR. Debido a que las variables de estado son siempre las mismas y deben ser integradas en todas las corrientes, la principal ventaja de este enfoque es que se evitan los conversores artificiales que son necesarios cuando se utilizan modelos diferentes para la línea de aguas y la línea de fangos. Recientemente se han publicado diferentes supermodelos estándar: BNRM1 (Seco *et al.*, 2004), ASDM (Jones & Takács, 2004; Jones *et al.*, 2007) y BNRM2 (Barat *et al.*, 2013).

Los supermodelos adaptados están basados en la construcción de un modelo bioquímico global específico de cada planta estudiada, sólo incluyendo los procesos bioquímicos, químicos y físico-químicos más relevantes que tienen lugar en esta EDAR. Por lo tanto, la capacidad descriptiva del modelo resultante y, por ende, la complejidad de su formulación matemática y el número de componentes están adaptados a las necesidades y objetivos específicos de la planta bajo estudio. Una metodología sistemática para la construcción de supermodelos adaptados ha sido propuesta por Grau *et al.* (2007).

Dentro de los objetivos de la presente tesis se incluye el desarrollo de un modelo que permita representar los procesos biológicos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras y su incorporación al modelo *Biological Nutrient Removal Model No. 2* (BNRM2). Este modelo global se describe con detalle en el siguiente apartado.

## 1.7 Modelo BNRM (*Biological Nutrient Removal Model*)

El grupo de investigación CALAGUA desarrolló un modelo de aplicación general para cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales urbanas, denominado *Biological Nutrient Removal Model* (BNRM). En la actualidad se encuentran publicadas dos versiones de este modelo: BNRM1 y BNRM2 (Seco *et al.*, 2004 y Barat *et al.*, 2013, respectivamente).

El modelo BNRM1 supuso una perspectiva diferente de la modelación determinista para procesos biológicos, ya que un único modelo se utiliza para simular procesos biológicos, químicos y físico-químicos. Puede ser utilizado para el diseño y simulación de las principales operaciones de tratamiento de una EDAR, permitiendo tener en cuenta los efectos combinados de los diferentes procesos de tratamiento. De esta forma, el funcionamiento global de la EDAR puede ser optimizado. Este modelo se encuentra actualmente implementado en el software de simulación DESASS (*DEsign and Simulation of Activated Systems*) (Ferrer *et al.*, 2008) desarrollado también por el grupo de investigación CALAGUA y que se describe brevemente en el apartado 1.8.

Las características principales de este modelo se enumeran a continuación:

- Los procesos de eliminación de materia orgánica y nutrientes que se incluyen en el modelo BNRM2 son:
  - Hidrólisis de la materia orgánica particulada en condiciones anaerobias, anóxicas y aerobias.
  - Fermentación de la materia orgánica fermentable por parte de las bacterias acidogénicas.
  - Crecimiento en condiciones aerobias y anóxicas de las bacterias heterótrofas a partir de distintos sustratos: materia orgánica fermentable soluble ( $S_F$ ), acetato ( $S_{Ac}$ ) y productos de la fermentación ( $S_{VFA}$ ).

- Crecimiento de las bacterias amonioxidantes y nitritoxidantes (nitrificación en dos etapas).
  - Almacenamiento de PHA.
  - Almacenamiento de PP.
  - Crecimiento de las bacterias PAO en condiciones aerobias y anóxicas.
  - Muerte de los distintos grupos de bacterias.
  - Lisis de PHA y PP.
- Los procesos biológicos que tienen lugar en las unidades de tratamiento anaerobias se representan mediante un modelo simplificado de la digestión anaerobia basado en el modelo propuesto por Siegrist *et al.* (1993).
  - El cálculo del pH se realiza mediante un algoritmo que tiene en cuenta las reacciones ácido-base que afectan el pH del sistema. Además, se considera el efecto del pH en la cinética de los procesos biológicos implicados en la EDAR (Serralta *et al.*, 2004).
  - La modelación de los procesos de sedimentación se lleva a cabo mediante un modelo unidimensional basado en el concepto de flujo de sólidos y en la conservación de la masa (Ribes, 2004). La velocidad de sedimentación se obtiene utilizando el modelo propuesto por Takács *et al.* (1991) para la sedimentación floculada y zonal. La velocidad de sedimentación en las capas inferiores se corrige mediante una función de compresión similar a la propuesta por Otterpohl & Freund (1992).
  - El modelo simula las transformaciones bioquímicas que se producen en decantadores primarios, clarificadores secundarios y espesadores. De este modo se contemplan los procesos de sedimentación en decantadores y espesadores, los procesos de desnitrificación que se manifiestan en decantadores secundarios, así como los procesos de fermentación-elutriación que pueden tener lugar en los decantadores primarios (Ribes *et al.*, 2002).
  - Se incluyen los procesos químicos de precipitación de ocho compuestos (fosfato de calcio amorfo, carbonato de calcio, hidroxiapatita, estruvita, newberryita, estrengita, variscita, vivianita) asociados con la eliminación biológica de fósforo (Barat *et al.*, 2011).

### 1.7.1 Componentes del modelo

El modelo BNRM2 considera un total de 42 componentes, 23 particulados (Tabla 1.7) y 19 solubles (Tabla 1.8). La nomenclatura empleada para nombrar los componentes del modelo corresponde con la propuesta por Corominas *et al.* (2010).

Tabla 1.7. Componentes particulados ( $X$ ) del modelo BNRM2.

|                                            |                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $X_{ACO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Arqueas metanogénicas acetotróficas                                                                                                                                                                                                   |
| $X_{ACP}$ ( $mol_{ACP} \cdot L^{-3}$ ):    | Fosfato de calcio amorfo ( $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ).                                                                                                                                                                              |
| $X_{AO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):       | Bacterias acidogénicas.                                                                                                                                                                                                               |
| $X_{A00,K}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):    | Bacterias amonioxidantes (Estrategia-K). Estos organismos oxidan el amonio hasta nitrito.                                                                                                                                             |
| $X_{A00,r}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):    | Bacterias amonioxidantes (Estrategia-r). Estos organismos oxidan el amonio hasta nitrito.                                                                                                                                             |
| $X_{Cal}$ ( $mol_{Cal} \cdot L^{-3}$ ):    | Carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ).                                                                                                                                                                                                     |
| $X_{HMO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas.                                                                                                                                                                                              |
| $X_{HAP}$ ( $mol_{HAP} \cdot L^{-3}$ ):    | Hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ).                                                                                                                                                                                                  |
| $X_{MAP}$ ( $mol_{MAP} \cdot L^{-3}$ ):    | Estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).                                                                                                                                                                                               |
| $X_{New}$ ( $mol_{New} \cdot L^{-3}$ ):    | Newberryita ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ).                                                                                                                                                                                                |
| $X_{NOO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias nitritoxidantes. Estos organismos oxidan el nitrito hasta nitrato.                                                                                                                                                          |
| $X_{NVSS}$ ( $M_{NVSS} \cdot L^{-3}$ ):    | Sólidos suspendidos no volátiles. Este componente no incluye los sólidos suspendidos no volátiles relacionados con los polifosfatos y los precipitados.                                                                               |
| $X_{OHO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias heterótrofas. Estos organismos pueden crecer aeróbica y anóxicamente.                                                                                                                                                       |
| $X_{PAO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias acumuladoras de polifosfatos.                                                                                                                                                                                               |
| $X_{PAO,PP}$ ( $M_P \cdot L^{-3}$ ):       | Polifosfatos almacenados por $X_{PAO}$ , pero no incluido en la masa de $X_{PAO}$ .                                                                                                                                                   |
| $X_{PAO,Stor}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ): | Polihidroxialcanoatos almacenados por $X_{PAO}$ , pero no incluido en la masa de $X_{PAO}$ .                                                                                                                                          |
| $X_{PRO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias acetogénicas.                                                                                                                                                                                                               |
| $X_{Str}$ ( $mol_{Str} \cdot L^{-3}$ ):    | Estrengita ( $FePO_4$ ).                                                                                                                                                                                                              |
| $X_{TSS}$ ( $M_{TSS} \cdot L^{-3}$ ):      | Sólidos suspendidos totales.                                                                                                                                                                                                          |
| $X_U$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):          | Materia orgánica inerte suspendida. Este material no se puede degradar. Puede ser una fracción del afluente o puede producirse en el proceso de lisis celular.                                                                        |
| $X_{Var}$ ( $mol_{Var} \cdot L^{-3}$ ):    | Variscita ( $AlPO_4$ ).                                                                                                                                                                                                               |
| $X_{Viv}$ ( $mol_{Viv} \cdot L^{-3}$ ):    | Vivianita ( $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ).                                                                                                                                                                                             |
| $X_{CB}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):       | Sustrato lentamente biodegradable. Es un sustrato orgánico particulado y coloidal de alto peso molecular que necesita ser hidrolizado antes de estar disponible para la degradación. Se genera tras la muerte de los microorganismos. |

Tabla 1.8. Componentes solubles (*S*) del modelo BNRM2.

|                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $S_{Ac}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):   | Incluye el acetato y el ácido acético.                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $S_{Al}$ ( $M_{Al} \cdot L^{-3}$ ):    | Aluminio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $S_{Ca}$ ( $M_{Ca} \cdot L^{-3}$ ):    | Calcio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_{CH_4}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ): | Metano disuelto.                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_F$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Sustrato fermentable rápidamente biodegradable. No incluye ácidos grasos volátiles.                                                                                                                                                                                                                          |
| $S_{Fe}$ ( $M_{Fe} \cdot L^{-3}$ ):    | Hierro inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_H$ ( $mol_H \cdot L^{-3}$ ):        | Protón. Suma de los protones libres más los contenidos en el resto de especies.                                                                                                                                                                                                                              |
| $S_{H_2}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):  | Hidrógeno soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $S_{Igc}$ ( $mol_C \cdot L^{-3}$ ):    | Carbono inorgánico. Representa la concentración de todas las especies que forman el sistema ácido-base del carbonato (carbonato, bicarbonato y ácido carbónico). El $H_2CO_3$ en agua se encuentra principalmente en forma de $CO_2$ , por lo que su concentración también está incluida en este componente. |
| $S_K$ ( $M_K \cdot L^{-3}$ ):          | Potasio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| $S_{Mg}$ ( $M_{Mg} \cdot L^{-3}$ ):    | Magnesio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $S_{N_2}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):      | Nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ).                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| $S_{NH_x}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):     | Nitrógeno amoniacal.                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| $S_{NO_2}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):     | Nitrito. Es la suma de las especies ( $NO_2^-$ y $HNO_2$ )                                                                                                                                                                                                                                                   |
| $S_{NO_3}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):     | Nitrato.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $S_{O_2}$ ( $M_O \cdot L^{-3}$ ):      | Oxígeno disuelto.                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| $S_{PO_4}$ ( $M_P \cdot L^{-3}$ ):     | Ortofosfatos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $S_U$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Materia orgánica inerte soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_{VFA}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):  | Productos de la fermentación excluyendo el ácido acético. Se incluyen los ácidos grasos volátiles que se generan en el proceso de fermentación (propiónico, butírico, valérico...). Para los cálculos estequiométricos se asume que $S_{VFA}$ equivale a propionato.                                         |

### 1.7.2 Ecuaciones de continuidad

La estequiometría del modelo se basa en la conservación de la masa de 11 materiales: DQO, nitrógeno, fósforo, carbono, protones, sólidos suspendidos totales, magnesio, potasio, calcio, hierro y aluminio. Mediante la aplicación de la ecuación de continuidad (Ecuación [1.26]) se determinan los coeficientes estequiométricos de los componentes que intervienen en cada proceso. Los factores de conversión necesarios para aplicar las ecuaciones de continuidad se muestran en la matriz de composición (Tabla 1.9, para los componentes particulados y Tabla 1.10 para los solubles).

| Conservación de → |          | DQO   | N            | P            | C            | H <sup>+</sup> | SST            | Mg               | K               | Ca            | Fe            | Al            |
|-------------------|----------|-------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| $i \downarrow$    | Unidades | g DQO | g N          | g P          | mol C        | mol            | g SST          | g Mg             | g K             | g Ca          | g Fe          | g Al          |
| $X_U$             | g DQO    | 1     | $i_{N\_XU}$  | $i_{P\_XU}$  | $i_{C\_XU}$  |                | $i_{TSS\_XU}$  | $i_{Mg\_XU}$     | $i_{K\_XU}$     | $i_{Ca\_XU}$  | $i_{Fe\_XU}$  | $i_{Al\_XU}$  |
| $X_{CB}$          | g DQO    | 1     | $i_{N\_XCB}$ | $i_{P\_XCB}$ | $i_{C\_XCB}$ |                | $i_{TSS\_XC}$  | $i_{Mg\_XCB}$    | $i_{K\_XCB}$    | $i_{Ca\_XCB}$ | $i_{Fe\_XCB}$ | $i_{Al\_XCB}$ |
| $X_{OHO}$         | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{A00,r}$       | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{A00,K}$       | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{NOO}$         | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{PAO}$         | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{PAO,Stor}$    | g DQO    | 1     |              |              | 1/36         |                | 0.6            |                  |                 |               |               |               |
| $X_{PAO,PP}$      | g P      |       |              | 1            |              | 1/31           | 3.23           | $i_{Mg\_PAO,PP}$ | $i_{K\_PAO,PP}$ |               |               |               |
| $X_{AO}$          | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{PRO}$         | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{ACO}$         | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{HMO}$         | g DQO    | 1     | $i_{N\_Bio}$ | $i_{P\_Bio}$ | $i_{C\_Bio}$ |                | $i_{TSS\_Bio}$ | $i_{Mg\_Bio}$    | $i_{K\_Bio}$    | $i_{Ca\_Bio}$ | $i_{Fe\_Bio}$ | $i_{Al\_Bio}$ |
| $X_{TSS}$         | g SST    |       |              |              |              |                | -1             |                  |                 |               |               |               |
| $X_{NVSS}$        | g SSNV   |       |              |              |              |                | 1              |                  |                 |               |               |               |
| $X_{ACP}$         | kmol ACP |       |              | 62           |              |                | 364.2          |                  |                 | 120.3         |               |               |
| $X_{HAP}$         | kmol HAP |       |              | 93           |              |                | 502.3          |                  |                 | 200.5         |               |               |
| $X_{MAP}$         | kmol MAP |       | 14           | 31           |              |                | 245.3          | 24.3             |                 |               |               |               |
| $X_{New}$         | kmol New |       |              | 31           |              |                | 174.3          | 24.3             |                 |               |               |               |
| $X_{Viv}$         | kmol Viv |       |              | 62           |              |                | 501.6          |                  |                 |               | 167.4         |               |
| $X_{Str}$         | kmol Str |       |              | 31           |              |                | 186.8          |                  |                 |               | 55.8          |               |
| $X_{Var}$         | kmol Var |       |              | 31           |              |                | 157.9          |                  |                 |               |               | 26.9          |
| $X_{Cal}$         | kmol Cal |       |              |              | 1            |                | 100.1          |                  |                 | 40.1          |               |               |

Tabla 1.9. Matriz de composición (componentes particulados).



Tabla 1.10. Matriz de composición (componentes solubles).

| Conservación de →        |                    | DQO    | N                        | P                        | C                        | H <sup>+</sup>     | SST                        | Mg                        | K                        | Ca                        | Fe                        | Al                        |
|--------------------------|--------------------|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>i</i> ↓               | Unidades           | g      | g N                      | g P                      | mol C                    | mol H <sup>+</sup> | g SST                      | g Mg                      | g K                      | g Ca                      | g Fe                      | g Al                      |
| <i>S</i> <sub>O2</sub>   | g O <sub>2</sub>   | -1     |                          |                          |                          |                    |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>F</sub>    | g DQO              | 1      | <i>i</i> <sub>N_SF</sub> | <i>i</i> <sub>P_SF</sub> | <i>i</i> <sub>C_SF</sub> |                    | <i>i</i> <sub>TSS_SF</sub> | <i>i</i> <sub>Mg_SF</sub> | <i>i</i> <sub>K_SF</sub> | <i>i</i> <sub>Ca_SF</sub> | <i>i</i> <sub>Fe_SF</sub> | <i>i</i> <sub>Al_SF</sub> |
| <i>S</i> <sub>Ac</sub>   | g DQO              | 1      |                          |                          | 2/64                     | 1/64               |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>VFA</sub>  | g DQO              | 1      |                          |                          | 3/112                    | 1/112              |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>NHx</sub>  | g N                |        | 1                        |                          |                          | -1/14              |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>NO2</sub>  | g N                | -48/14 | 1                        |                          |                          | 1/14               |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>NO3</sub>  | g N                | -64/14 | 1                        |                          |                          | 1/14               |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>N2</sub>   | g N                | -24/14 | 1                        |                          |                          |                    |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>PO4</sub>  | g P                |        |                          | 1                        |                          | 3/31               |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>U</sub>    | g DQO              | 1      | <i>i</i> <sub>N_SU</sub> | <i>i</i> <sub>P_SU</sub> | <i>i</i> <sub>C_SU</sub> |                    | <i>i</i> <sub>TSS_SU</sub> | <i>i</i> <sub>Mg_SU</sub> | <i>i</i> <sub>K_SU</sub> | <i>i</i> <sub>Ca_SU</sub> | <i>i</i> <sub>Fe_SU</sub> | <i>i</i> <sub>Al_SU</sub> |
| <i>S</i> <sub>H2</sub>   | g DQO              | 1      |                          |                          |                          |                    |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>CH4</sub>  | g DQO              | 1      |                          |                          | 1/64                     |                    |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>H</sub>    | mol H <sup>+</sup> |        |                          |                          |                          | 1                  |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>Ig,C</sub> | mol C              |        |                          |                          | 1                        | 2                  |                            |                           |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>Mg</sub>   | g Mg               |        |                          |                          |                          | -2/24.3            |                            | 1                         |                          |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>K</sub>    | g K                |        |                          |                          |                          | -1/39.1            |                            |                           | 1                        |                           |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>Ca</sub>   | g Ca               |        |                          |                          |                          | -2/40              |                            |                           |                          | 1                         |                           |                           |
| <i>S</i> <sub>Fe</sub>   | g Fe               |        |                          |                          |                          | -3/55.8            |                            |                           |                          |                           | 1                         |                           |
| <i>S</i> <sub>Al</sub>   | g Al               |        |                          |                          |                          | -3/26.9            |                            |                           |                          |                           |                           | 1                         |

### 1.7.3 Procesos del modelo

#### 1.7.3.1 Procesos gobernados por la cinética

El modelo BNRM2 se compone de un total de 60 procesos gobernados por la cinética (39 biológicos, 6 físicos y 15 químicos). En la Tabla 1.11 se enumeran estos procesos.

Tabla 1.11. Procesos del modelo BNRM2.

| Procesos biológicos                                                 |     | Procesos físicos y químicos  |
|---------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------|
| Hidrólisis Aerobia                                                  |     | Desabsorción de $S_{[CO_2]}$ |
| Hidrólisis Anóxica                                                  |     | Desabsorción de $S_{O_2}$    |
| Hidrólisis Anaerobia                                                |     | Desabsorción de $S_{CH_4}$   |
| Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$                  |     | Desabsorción de $S_{H_2}$    |
| Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$               |     | Desabsorción de $S_{N_2}$    |
| Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$              |     | Desabsorción de $S_{[NH_3]}$ |
| Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$ y $S_{NO_3}$     | OHO | Precipitación de $X_{ACP}$   |
| Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$ y $S_{NO_3}$  |     | Disolución de $X_{ACP}$      |
| Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$ y $S_{NO_3}$ |     | Precipitación de $X_{Str}$   |
| Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$ y $S_{NO_2}$     |     | Disolución de $X_{Str}$      |
| Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$ y $S_{NO_2}$  |     | Precipitación de $X_{MAP}$   |
| Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$ y $S_{NO_2}$ |     | Disolución de $X_{MAP}$      |
| Lisis de $X_{OHO}$                                                  |     | Precipitación de $X_{New}$   |
| Almacenamiento de $X_{PAO,Stor}$ a partir de $S_{Ac}$               |     | Disolución de $X_{New}$      |
| Almacenamiento de $X_{PAO,Stor}$ a partir de $S_{VFA}$              |     | Precipitación de $X_{Viv}$   |
| Almacenamiento aerobio de $X_{PAO,PP}$                              |     | Disolución de $X_{Viv}$      |
| Almacenamiento anóxico ( $S_{NO_3}$ ) de $X_{PAO,PP}$               |     | Precipitación de $X_{var}$   |
| Almacenamiento anóxico ( $S_{NO_2}$ ) de $X_{PAO,PP}$               |     | Disolución de $X_{var}$      |
| Crecimiento aerobio de $X_{PAO}$                                    | PAO | Precipitación de $X_{Cal}$   |
| Crecimiento anóxico ( $S_{NO_3}$ ) de $X_{PAO}$                     |     | Disolución de $X_{Cal}$      |
| Crecimiento anóxico ( $S_{NO_2}$ ) de $X_{PAO}$                     |     | Precipitación de $X_{HAP}$   |
| Lisis de $X_{PAO}$                                                  |     |                              |
| Lisis de $X_{PAO,PP}$                                               |     |                              |
| Lisis de $X_{PAO,Stor}$                                             |     |                              |
| Crecimiento aerobio de $X_{A00,r}$                                  |     |                              |
| Lisis de $X_{A00,r}$                                                |     |                              |
| Crecimiento aerobio de $X_{A00,K}$                                  | AOO |                              |
| Lisis de $X_{A00,K}$                                                |     |                              |
| Crecimiento aerobio de $X_{NOO}$                                    | NOO |                              |
| Lisis de $X_{NOO}$                                                  |     |                              |
| Hidrólisis Anaerobia                                                |     |                              |
| Crecimiento anaerobio de $X_{AO}$                                   | AO  |                              |
| Lisis de $X_{AO}$                                                   |     |                              |
| Crecimiento anaerobio de $X_{PRO}$                                  | PRO |                              |
| Lisis de $X_{PRO}$                                                  |     |                              |
| Crecimiento anaerobio de $X_{HMO}$                                  | HMO |                              |
| Lisis de $X_{HMO}$                                                  |     |                              |
| Crecimiento anaerobio de $X_{ACO}$                                  | ACO |                              |
| Lisis de $X_{ACO}$                                                  |     |                              |

### 1.7.3.2 Procesos gobernados por el equilibrio

El modelo BNRM2 incluye como procesos gobernados por el equilibrio las interacciones ácido-base en las que participan los componentes considerados. Serralta *et al.* (2004) desarrollaron un algoritmo para el cálculo del pH aplicado a los procesos biológicos que tienen lugar en las EDAR, este algoritmo está incorporado en el modelo BNRM.

En el modelo se asume el equilibrio químico instantáneo para todos los sistemas ácido-base que se incluyen. Esta asunción simplifica el cálculo de las concentraciones de las especies presentes porque los procesos gobernados por el equilibrio se pueden describir mediante un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. Estas ecuaciones incluyen una expresión de la ley de acción de masas (Ecuación [1.28]) para cada una de las especies formadas en cada uno de los equilibrios y un balance de materia (Ecuación [1.29]) para cada uno de los componentes.

$$x_i = K_i \cdot \prod_{j=1}^{N_c} x_j^{a_{ij}} \quad [1.28]$$

$i = 1, 2, \dots, N_{sp}$  (número de especies)

Donde:

$x_i$ : Es la actividad de la especie  $i$ .

$x_j$ : Es la actividad del componente  $j$ .

$a_{ij}$ : Es el coeficiente estequiométrico del componente  $j$  especie  $i$ .

$K_i$ : Es la constante de equilibrio para la formación de la especie  $i$  corregida por temperatura con la ecuación de van't Hoff.

$$T_j = \sum_{i=1}^{N_{sp}} a_{ij} \cdot C_i \quad [1.29]$$

$j = 1, 2, \dots, N_c$  (número de componentes)

Donde:

$T_j$ : Es la concentración total del componente  $j$ .

$C_i$ : Es la concentración de la especie  $i$ .

La actividad y la concentración de cada componente o especie están relacionadas a través de un correspondiente coeficiente de actividad  $\gamma_i$ , tal y como muestra la ecuación [1.30] (Ecuación de Davis). Este modelo se describe con detalle en Serralta *et al.* (2004) y Barat *et al.* (2011).

$$x_i = \gamma_i \cdot C_i \quad [1.30]$$

$i = 1, 2, \dots, N_{sp}$  (número de especies)

La resolución de las ecuaciones algebraicas obtenidas de la aplicación de la ecuación [1.30] se efectúa mediante el *software* MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991). Se trata de un programa de libre distribución, desarrollado por la U.S.E.P.A (*United States Environmental Protection Agency*), que permite calcular las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio en sistemas acuosos. Los datos de entrada en el programa para calcular la composición en el equilibrio consisten en las concentraciones totales de todos los componentes, la temperatura, el pH y el potencial Redox.

El procedimiento de resolución de las ecuaciones implica una iteración secuencial entre las ecuaciones diferenciales obtenidas de los procesos gobernados por la cinética (proceso biológico, precipitación química y transferencia entre las fases líquida y gaseosa) y las ecuaciones algebraicas del modelo químico. La resolución de las ecuaciones diferenciales proporciona la evolución de las concentraciones totales de los distintos componentes en función del tiempo, mientras que la resolución de las ecuaciones algebraicas del modelo químico proporciona la evolución de las concentraciones de las distintas especies en función del tiempo.

## 1.8 *Software* de simulación DESASS

DESASS es un simulador de EDAR diseñado y optimizado para la investigación de los procesos de eliminación de materia orgánica y nutrientes presentes en aguas residuales, para la evaluación de EDAR, para la operación de entrenamiento de personal y para propósitos educativos, con un particular énfasis en la velocidad de cálculo, presentación gráfica y fácil manejo. Tiene implementado un algoritmo de modelación matemática basado en el modelo biológico general BNRM2. Este *software* permite diseñar y evaluar esquemas completos de tratamiento, incluyendo tanto la línea de agua como la de fangos, pudiéndose representar desde sistemas tan sencillos como la eliminación de materia orgánica, hasta procesos más complejos en los que se incorporan los esquemas de eliminación biológica de nitrógeno y fósforo, fermentación de fango primario y digestión de fangos (aerobia y anaerobia).

Este simulador permite experimentar con diferentes unidades de tratamiento y controlar las consecuencias de la modificación de las condiciones de operación sobre el proceso. En la Figura 1.7 se muestra la pantalla de diseño del *software* de simulación DESASS, con un ejemplo ilustrativo.

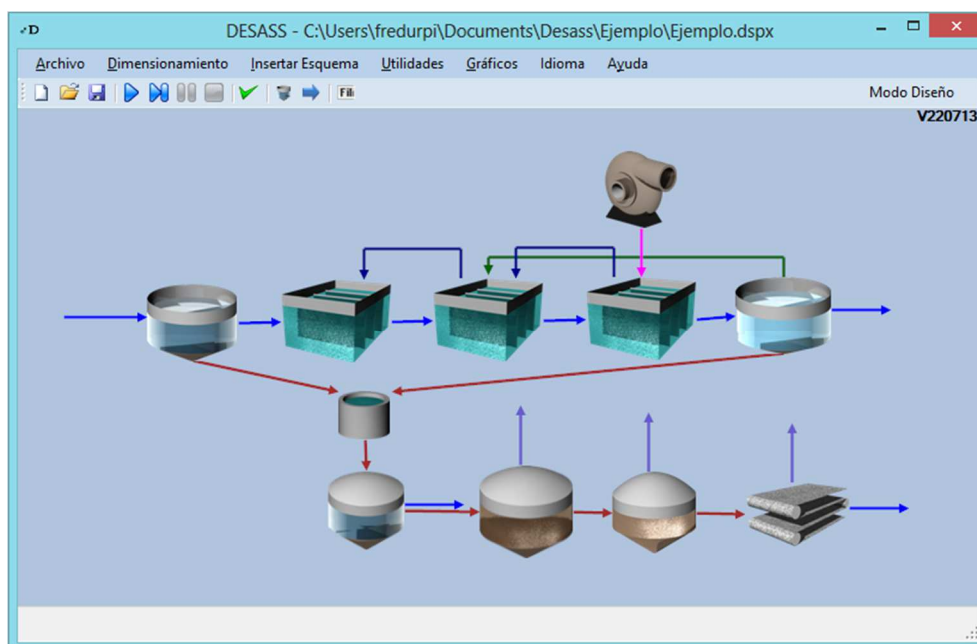


Figura 1.7. Pantalla de diseño del simulador DESASS (versión 7.1).

Las principales características de este *software* son:

- Permite representar gráficamente tanto en régimen estacionario como en régimen transitorio, la evolución de las variables de los procesos. Entre estas se incluyen las concentraciones en los reactores y en el efluente de las variables del modelo BNRM2.
- Simula una gran variedad de configuraciones de plantas permitiendo fijar los volúmenes, caudales y concentraciones que van desde plantas de experimentación (escala piloto), hasta plantas de gran tamaño.
- Permite la simulación dinámica de variaciones de cargas (variación de carga diurna, eliminación de fangos en exceso, relaciones de recirculación), así como la introducción de condiciones iniciales en los reactores en régimen transitorio.
- Rapidez en el cálculo numérico, tanto para régimen transitorio como estacionario.
- Comparación inmediata de resultados para condiciones de verano e invierno, en régimen estacionario.
- Consideración simultánea de esquemas, en serie o en paralelo, obteniéndose una mayor flexibilización en las configuraciones de sistemas de tratamiento.
- Posibilidad de simular los procesos de sedimentación en los decantadores y espesadores, además de los procesos biológicos que se pueden producir en ellos.
- Diseño de los sistemas de aireación, mediante tres tipos de maquinarias (difusores, turbinas y Venturi).
- Incluye un programa auxiliar para la actualización de la base de datos de la maquinaria.
- Permite exportar los resultados obtenidos a una hoja de cálculo Excel para facilitar su uso en la elaboración de informes.

El programa DESASS permite el cálculo tanto del estado estacionario (*Diseño*) como del estado transitorio (*Simulación*) de una EDAR. Además, es una herramienta muy útil para el diseño de estrategias de control. En modo *Diseño*, permite el cálculo del

estado estacionario para las condiciones de invierno y de verano simultáneamente, ofreciendo así una fácil comparación entre cada una de las estaciones. En régimen estacionario el programa desarrolla una solución basándose en las condiciones medias establecidas en planta, tales como el caudal y la calidad del agua afluente, caudales de recirculación, etc. En modo *Simulación*, permite simular la evolución de la planta teniendo en cuenta la variación temporal del afluente y de los parámetros de operación. También se puede realizar una simulación con entrada constante para ver cómo evoluciona el sistema frente a alguna modificación en las condiciones de operación.

### **1.9 Calibración de los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales**

La aplicación de un modelo matemático para simular una determinada EDAR implica determinar los valores de los parámetros que intervienen en dicho modelo. Tal y como se ha explicado anteriormente los modelos utilizados en tratamiento de aguas residuales se caracterizan por tener un número considerable de parámetros. Un modelo ASM, por ejemplo, que describa la eliminación biológica de nitrógeno y fósforo puede contener más de 75 parámetros, teniendo en cuenta los parámetros estequiométricos, cinéticos y de operación (Sin *et al.*, 2007).

Estos modelos se consideran sobrep parametrizados con respecto al limitado número de variables que pueden ser medidos en una EDAR, lo que hace inviable calibrar experimentalmente la totalidad de parámetros (Weijers & Vanrolleghem, 1997; Brun & Reichert, 2001; Sin *et al.*, 2007). Por tanto, únicamente se calibran experimentalmente algunos de los parámetros y para el resto se asumen valores por defecto propuestos en la bibliografía. Los parámetros a calibrar serán aquellos que sean identificables, es decir, que presenten una elevada influencia sobre el modelo y que permitan su identificación conjunta, es decir, que el efecto de un parámetro no se cancele con el de otro (Ruano, 2009).

El proceso de calibración proporciona los valores de los parámetros del modelo que servirán para que los resultados de la simulación se ajusten a los resultados observados experimentalmente. La determinación de dichos parámetros se realiza mediante la optimización de una función objetivo empleando algoritmos matemáticos específicos. El método de optimización más implementado consiste en la minimización de la suma de los cuadrados del error. Este error se calcula como la diferencia entre los valores experimentales y los predichos por el modelo.

En la bibliografía se pueden encontrar diferentes metodologías para la calibración de los parámetros del modelo. A continuación se describen las metodologías y protocolos de calibración más destacados, aplicables a los modelos que representan los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales.

### **1.9.1 Metodologías de calibración**

Existen numerosos procedimientos de calibración de los modelos de tratamiento de aguas residuales. Una breve descripción de las principales metodologías empleadas se presenta en los apartados siguientes.

#### **1.9.1.1 Calibración en estado estacionario**

La calibración en estado estacionario consiste en emplear datos promedios del comportamiento de la EDAR, considerando que estos datos medios representan el estado estacionario de la planta. Esta metodología de calibración asocia todos los parámetros del modelo a un comportamiento estable de la planta.

Generalmente con una calibración del modelo en estado estacionario, solamente pueden ser determinados los parámetros responsables del comportamiento a largo plazo de la EDAR (Nowak *et al.*, 1999). Estos parámetros están correlacionados en cierto grado, lo cual significa que la modificación del valor de un parámetro se puede compensar por una modificación en el valor de otro coeficiente.



### 1.9.1.2 Calibración dinámica

Cuando el propósito de la calibración es describir y predecir situaciones dinámicas a un corto plazo, es conveniente realizar un procedimiento de calibración basado en datos dinámicos. El procedimiento de calibración dinámica requiere que los datos se recojan con una determinada frecuencia de muestreo que depende de la escala de tiempo del proceso y de las variaciones del afluente.

Esta metodología de calibración se emplea generalmente para lograr una profundización en el conocimiento del comportamiento dinámico del sistema. Sin embargo, la implementación de esta metodología de calibración requiere un costoso trabajo experimental. El empleo de sondas y analizadores en continuo permite aliviar el esfuerzo experimental que requiere esta metodología. Existen una serie de dispositivos para la determinación de variables como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , SST, DQO,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc., con las que se podrían muestrear zonas claves de la EDAR con una elevada frecuencia.

### 1.9.1.3 Calibración *off-line*

La información obtenida mediante las metodologías de calibración en estado estacionario o dinámica puede ser complementada con experiencias en laboratorio. Este tipo de metodología consiste en la calibración selectiva de los parámetros de elevada influencia del modelo matemático mediante experimentos en discontinuo (Penya-Roja *et al.*, 2002; García-Usach, 2002). Estos ensayos se realizan en el laboratorio bajo condiciones muy controladas, con fango biológico de la EDAR en estudio. Generalmente se diseñan los experimentos para aislar los procesos biológicos, permitiendo de esta manera la calibración selectiva de los parámetros.

## 1.9.2 Análisis de sensibilidad e identificabilidad del modelo

La complejidad de los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales y la calidad de los datos experimentales plantean una problemática de identificabilidad del modelo, la cual puede ser teórica o práctica (Vanrolleghem & Dochain, 1998).

La identificabilidad teórica es una característica de la estructura del modelo y contempla la posibilidad de obtener valores únicos de los parámetros para una estructura dada del mismo, asumiendo medidas ideales. Por otra parte, la identificabilidad práctica está ligada a la calidad y la cantidad de mediciones disponibles para realizar la identificación de los parámetros. De esta manera, los parámetros teóricamente identificables pueden no serlo en la práctica.

El análisis de sensibilidad es una herramienta muy empleada para abordar el problema de identificabilidad práctica. Este análisis permite determinar los parámetros más sensibles del modelo, es decir, aquellos que ejercen una marcada influencia en la respuesta del modelo. De forma inversa, permite identificar las variables de estado que no son sensibles a variaciones en los parámetros del modelo. Los valores de los parámetros que no muestren elevada sensibilidad se toman de datos publicados en la bibliografía. En cambio, las variables de estado que no muestren elevada sensibilidad a las variaciones en los parámetros no se incluyen en las campañas de muestreo exhaustivo para adquisición de datos experimentales. Asimismo, mediante el análisis de sensibilidad es posible evaluar la identificabilidad de distintos subconjuntos de parámetros (que incluyen los más sensibles) (Gatti, 2009).

La sensibilidad paramétrica permite evaluar la influencia de cada parámetro en la respuesta del modelo. La sensibilidad paramétrica de un parámetro  $p_j$  respecto a la variable de estado  $x_i$  se define de acuerdo con la ecuación [1.31] (Marsili-Libelli *et al.*, 2001).

$$S_{p_j}^{x_i} = \frac{\Delta x_i}{\Delta p_j} \cdot \frac{p_{j\text{NOM}}}{x_{i\text{NOM}}} \quad [1.31]$$

$j = 1, 2, \dots, p$  (número de parámetros)

Donde:

$S_{p_j}^{x_i}$ : Es la sensibilidad del parámetro  $p_j$  respecto de la variable de estado  $x_i$ .

$\Delta x_i$ : Es la variación de la variable de estado  $x_i$  cuando el parámetro  $p_j$  sufre una perturbación  $\Delta p_j$ .

$x_{i_{\text{NOM}}}$ : Es el valor nominal de  $x_i$ .

$p_{j_{\text{NOM}}}$ : Es el valor nominal de  $p_j$ .

Multiplicar el cociente  $\frac{\Delta x_i}{\Delta p_j}$  por el inverso de los valores nominales tiene el propósito normalizar el valor de sensibilidad, disminuyendo el peso relativo de la variable y del parámetro.

Una aplicación muy importante y sencilla del análisis de sensibilidad es el realizado en estado estacionario. El análisis se realiza por medio de la simulación del proceso biológico y se denomina en estado estacionario porque se realiza en cierto punto de operación estable del proceso. Puesto que el tratamiento biológico está gobernado por procesos no lineales y que los modelos biológicos reflejan esta realidad, las sensibilidades de los parámetros dependerán de la estructura del modelo así como del punto de operación en el cual se lleve a cabo dicho análisis.

El análisis de sensibilidad en estado estacionario consiste en perturbar cada parámetro  $p_j$  del modelo en una cantidad  $\Delta p_j$  y proceder a la simulación del sistema. El resultado de esta simulación se emplea en el cálculo de la sensibilidad de la variable  $x_i$  respecto del parámetro  $p_j$  por medio de la ecuación [1.31].

Las sensibilidades individuales permiten relacionar únicamente el parámetro  $p_j$  con la variable  $x_i$ . La medida de la sensibilidad  $\delta_j$  permite determinar la importancia de cada parámetro  $p_j$  sobre todas las variables de estado consideradas en el análisis, la cual se calcula a partir de la ecuación [1.32] (Brun *et al.*, 2002).

$$\delta_j = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (S_{p_j}^{x_i})^2} \quad [1.32]$$

Donde:

$\delta_j$ : Determina la sensibilidad promedio de la respuesta del modelo a una perturbación en el valor del parámetro  $p_j$ , dado que considera cuanto influye un parámetro en todas las variables analizadas.

N: Es el número de variables de estado consideradas en el análisis de sensibilidad en estado estacionario.

Un valor alto de  $\delta_j$  indica una importante influencia del parámetro en el resultado de la simulación del modelo, en cambio un valor bajo indica que el parámetro analizado no ejerce influencia en la respuesta del modelo. El orden de importancia según la medida de la sensibilidad da una idea del efecto de cada parámetro individual, sobre las salidas consideradas.

### 1.9.3 Protocolos de Calibración

En la literatura es posible hallar numerosos procedimientos de calibración de los modelos ASM en los cuales se combinan las herramientas de calibración y análisis de sensibilidad descritos en los apartados anteriores. Sin embargo, se ha observado que no existe una base común en todas estas propuestas, lo cual conduce a una dificultad para comparar la calidad de la información obtenida de cada metodología. Dada la gran variedad de metodologías y la dificultad del proceso de calibración se han propuesto protocolos sistemáticos para abordar la calibración de este tipo de modelos. A continuación se da una breve descripción de los protocolos más destacados.

#### 1.9.3.1 Protocolo de calibración STOWA

El protocolo de calibración STOWA (Hulsbeek *et al.*, 2002) consta de varias etapas, las cuales se describen brevemente a continuación:

- *Etapa 1*: En esta etapa se decide el objetivo del estudio, que puede consistir en: diseño de la planta, optimización de una EDAR existente o desarrollo de estrategias de control para EDAR nuevas o existentes.

- *Etapa 2:* Descripción del proceso. Esta etapa consiste en identificar las diferentes partes del proceso: fangos activados, clarificadores, corrientes de entrada, salida y recirculaciones.
- *Etapa 3:* Campaña de muestreo y verificación de los datos experimentales. La verificación de la calidad de estos datos se realiza empleando balances de materia.
- *Etapa 4:* En esta etapa se define el modelo que describe el comportamiento de la EDAR. Para esto se deben considerar los diferentes submodelos: hidráulico, de sedimentación y biológico.
- *Etapa 5:* Caracterización de las diferentes corrientes de la planta. En esta etapa se emplean datos históricos o nuevas mediciones para caracterizar el afluente, el efluente y las corrientes de recirculación, empleando el método propuesto por Roeleveld & van Loosdrecht (2002). El propósito final del procedimiento de calibración determina la frecuencia de muestreo y la duración del mismo.
- *Etapa 6:* Calibración del modelo. Se realiza una calibración inicial en la cual se comparan los datos simulados y experimentales. Si existen discrepancias entre el modelo y las mediciones se deben revisar nuevamente los datos experimentales y los balances de masa. Este protocolo propone un procedimiento de calibración manual en el cual se ajustan parámetros de diferentes procesos biológicos de uno en uno. Este procedimiento es iterativo, hasta obtener una adecuada representación del comportamiento de la planta. Finalmente se lleva a cabo la validación del modelo para lo cual se emplea un conjunto de datos diferentes a los utilizados en el procedimiento de calibración.

### 1.9.3.2 Protocolo de calibración BIOMATH

El protocolo de calibración BIOMATH (Vanrolleghem *et al.*, 2003) está organizado en 4 etapas, las cuales se describen brevemente a continuación:

- *Etapa 1:* Se establece el objetivo del procedimiento de calibración. En esta etapa, en función del objetivo planteado, se debe determinar la información experimental requerida.
- *Etapa 2:* Estudio y caracterización de la planta. En esta etapa se debe identificar la configuración y funcionamiento de la planta, los parámetros operacionales y las concentraciones de los diferentes componentes del afluente y el efluente. Los datos obtenidos de la caracterización se deben evaluar mediante balances de materia antes de emplearlos en el procedimiento de calibración.

El modelo de la planta se considera que está formado por tres componentes: el modelo hidráulico de transferencia de masa y aireación, el modelo de sedimentación y el modelo biológico. Cada modelo se calibra primero en forma separada empleando los datos recogidos experimentalmente de la planta. Se recomienda el diseño óptimo de experimentos de forma que permita planificar la campaña de muestreo sobre una base cuantitativa y objetiva para maximizar la información contenida en los datos y disminuir los costes experimentales.

- *Etapa 3:* En esta etapa se lleva a cabo la calibración en estado estacionario de la planta a partir de los parámetros calibrados en cada submodelo. El conjunto de parámetros que se calibra en esta etapa se establece a partir del análisis de sensibilidad.
- *Etapa 4:* Calibración dinámica del modelo completo de la planta. Para llevar a cabo esta etapa se recogen datos dinámicos con una elevada frecuencia de

muestreo. Los parámetros a calibrar en esta etapa se deciden a partir del análisis de sensibilidad. Las variables consideradas en este análisis dependen del objetivo fijado inicialmente. Los experimentos realizados en laboratorio pueden emplearse para estimar algunos parámetros que pueden ser considerados posteriormente en la calibración dinámica.

Finalmente se debe proceder a validar el modelo empleando un conjunto de datos recogidos en diferentes condiciones de trabajo de la EDAR. Si las predicciones del modelo no son adecuadas se repite el procedimiento de calibración desde la etapa 2.

#### 1.9.3.3 Protocolo de calibración WERF

El protocolo de calibración WERF (Melcer *et al.*, 2003) propone diferentes alternativas según la EDAR a analizar y los objetivos que se deben cumplir. A pesar de que no presenta un esquema general, puede considerarse que este protocolo sigue en cada caso las siguientes etapas:

- *Etapa 1:* Se introduce en el simulador información relativa a la configuración de la planta y los datos del afluente.
- *Etapa 2:* Se recogen datos de la EDAR en estudio. Este paso incluye la recopilación de datos históricos así como nuevas medidas.
- *Etapa 3:* En esta etapa se lleva a cabo la calibración de la planta, la cual dependerá del objetivo buscado. Este protocolo propone cuatro niveles de calibración, comenzando con un nivel sencillo, avanzando posteriormente hacia un procedimiento más complejo según el objetivo final. La metodología de calibración más sencilla consiste en emplear valores por defecto de los parámetros así como suposiciones generales del modelo. Esta metodología puede emplearse para diseñar una planta de la cual no se tiene información acerca del proceso y del afluente. El siguiente nivel de calibración considera

el empleo de datos históricos para este fin. En este paso se deben verificar los datos experimentales mediante balances de masa. El tercer nivel de calibración mejora el procedimiento al incorporar datos dinámicos provenientes de una campaña exhaustiva de muestreo de la EDAR. Se aconseja además incorporar datos obtenidos de períodos de tiempo en los que la planta esté sometida a condiciones extremas. El último nivel de calibración incorpora mediciones directas de los parámetros. Este nivel se aconseja cuando el tercer nivel no ha dado resultados adecuados.

- *Etapa 4:* Se valida el modelo.

#### 1.9.3.4 Protocolo de calibración HSG

El protocolo de calibración HSG (Langergraber *et al.*, 2004) está compuesto por las siguientes etapas:

- *Etapa 1:* Determinación de los objetivos del procedimiento de calibración.
- *Etapa 2:* Colección de datos y selección del modelo. En esta etapa es importante obtener toda la información de la planta relacionada con la configuración, operación y funcionamiento. Se selecciona además el modelo a considerar, el cual estará compuesto de diferentes submodelos: biológico, hidráulico, de sedimentación y de control.
- *Etapa 3:* Verificación de los datos experimentales. El protocolo aconseja estudiar cuidadosamente las posibles fuentes de error así como verificar la calidad de los datos experimentales mediante la implementación de balances de masa.
- *Etapa 4:* Una vez que el funcionamiento de la planta ha sido verificado se lleva a cabo una simulación previa en estado estacionario. En esta etapa se realiza un análisis de sensibilidad para determinar los parámetros más



influyentes en la respuesta del modelo. En función del objetivo propuesto y de los resultados obtenidos en la simulación previa se diseña la campaña de muestreo (duración y frecuencia).

- *Etapa 5:* Se recogen los datos que se emplearán en la calibración del modelo. Incluye un muestreo exhaustivo de la planta durante 10 días. La calidad de los datos recogidos en esta etapa se debe evaluar mediante balances de masa. El afluente se caracteriza por medio de la metodología propuesta por Roeleveld & van Loosdrecht (2002) y se calibran determinados parámetros mediante experimentos en laboratorio.
- *Etapa 6:* Empleando los datos de la etapa 5 se procede con la calibración del modelo. La condición inicial del proceso de calibración se determina mediante la simulación del comportamiento de la planta durante varias semanas.

La calibración se realiza modificando los parámetros de elevada influencia que no se hayan determinado en experimentos de laboratorio. Se comparan los datos simulados con los experimentales y se modifican los parámetros, uno cada vez. Este procedimiento propone un orden de los parámetros a ajustar: estructura del modelo e hidráulica de la planta, componentes del afluente y parámetros biocinéticos del modelo biológico. Se realiza en forma iterativa hasta alcanzar un adecuado ajuste de los datos experimentales.

- *Etapa 7:* Se valida el modelo empleando un conjunto diferente de datos. Posteriormente se simula el modelo calibrado empleando diferentes escenarios, evaluando los resultados de la simulación en función del objetivo inicial. El protocolo aconseja realizar una evaluación cuidadosa de los pasos seguidos durante el procedimiento hasta alcanzar una calibración y validación adecuada del modelo.

#### 1.9.4 Calibración de modelos anaerobios

En la calibración de los modelos aerobios, la facilidad y fiabilidad que tiene la medida en continuo de la concentración de oxígeno disuelto junto con el sencillo aislamiento de los procesos gracias al diferente sustrato que consumen los principales grupos de bacterias (heterótrofas, amonioxidantes, nitritoxidantes y PAO), han facilitado la aplicación de las técnicas de calibración *off-line* para la determinación de los parámetros de elevada influencia de los modelos. Así, se puede encontrar en la bibliografía numerosas calibraciones para sistemas de fangos activados basadas en ensayos respirométricos *off-line* (Penya-Roja, 1999; Vanrolleghem *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2000; Penya-Roja *et al.*, 2002; García-Usach, 2002; García-Usach *et al.*, 2010).

Por el contrario, la identificación y estimación de los parámetros de los modelos anaerobios no ha tenido la misma atención que tienen los sistemas de fangos activados y tradicionalmente han sido calibrados por un enfoque de ensayo y error (Donoso-Bravo *et al.*, 2011), método que consume mucho tiempo y no proporciona ninguna información sobre la incertidumbre asociada a los valores del parámetro ni ninguna garantía que los valores obtenidos correspondan a una solución única. Además, tal vez debido a que en los sistemas anaerobios es difícil aislar los diferentes procesos que tienen lugar, la determinación de los parámetros se ha realizado principalmente mediante calibraciones dinámicas (Lokshina *et al.*, 2001; Bernard *et al.*, 2001; Müller *et al.*, 2002; Flotats *et al.*, 2003; Batstone *et al.*, 2003, 2009; Blumensaat & Keller, 2005; López & Borzacconi, 2009).

En el caso particular de la calibración de los parámetros asociados a las bacterias sulfatorreductoras cuya determinación es uno de los principales objetivos de esta tesis, los experimentos *off-line* encontrados en la bibliografía se centran en la medición de forma discreta de la evolución del sulfato y los sustratos para determinar algunos de los parámetros del modelo. En la Tabla 1.12 se resumen los parámetros determinados mediante ensayos de calibración *off-line* realizados por diferentes autores, pudiéndose destacar que no se encuentra en la bibliografía una metodología

sistemática para determinar todos los parámetros de elevada influencia de los modelos anaerobios que incluyen las bacterias sulfatorreductoras.

Tabla 1.12. Parámetros de los modelos anaerobios que incluyen a las bacterias sulfatorreductoras determinados mediante calibración *off-line*.

| Referencia                            | $\mu_{\text{SRB}}$ | $K_{\text{SO}_4}$ | $K_{\text{Sustrato}}$ | $Y_{\text{SRB}}$ | $b_{\text{SRB}}$ |
|---------------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| Middleton & Lawrence, 1977            |                    |                   | •                     | •                |                  |
| Ingvorsen <i>et al.</i> , 1984        |                    | •                 | •                     |                  |                  |
| Bhattacharya <i>et al.</i> , 1996     | •                  |                   | •                     | •                |                  |
| O'Flaherty <i>et al.</i> , 1998, 1999 | •                  | •                 | •                     |                  |                  |
| Ghigliazza <i>et al.</i> , 2000       | •                  | •                 | •                     |                  |                  |
| Moosa <i>et al.</i> , 2002, 2005      | •                  | •                 |                       | •                |                  |
| Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2002      | •                  | •                 |                       | •                | •                |
| Al-Zuhair <i>et al.</i> , 2008        | •                  |                   |                       |                  |                  |
| Sarti <i>et al.</i> , 2010            | •                  |                   |                       |                  |                  |

### 1.9.5 Validación de los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales

La validación del modelo, tal y como se puede observar en todos los protocolos de calibración, es la última etapa a seguir, y consiste en contrastar las predicciones del modelo con los valores observados experimentalmente. De acuerdo con Mayer & Butler (1993), las técnicas de validación de modelos se pueden clasificar en cuatro categorías principales: la evaluación subjetiva (involucra a un número de expertos en la materia), las técnicas visuales (gráficos comparativos), las medidas de desviación (basadas en las diferencias entre los valores medidos y los simulados) y las pruebas estadísticas.

En la práctica es común que en la validación de modelos matemáticos se utilice la regresión lineal entre la variable dependiente  $y$  (valores observados) y la variable independiente  $x$  (valores predichos) (Reckhow *et al.*, 1990; Mayer & Butler, 1993).

Los resultados de la regresión lineal incluidos en la validación del modelo suelen ser:

- Un gráfico de dispersión de los valores predichos por el modelo  $x_i$  frente a los observados experimentalmente  $y_i$ . En este gráfico se incluyen la recta de regresión estimada y una recta  $y = x$  que permite visualizar cuan alejados están los puntos de la exactitud ideal (recta  $y = x$ ).
- El coeficiente de determinación  $R^2$ , como indicador de la precisión.
- Los parámetros estimados de la pendiente y el punto de intercepción con el eje  $y$ , como indicadores de la exactitud del modelo.

| OBJETIVOS





## 2. OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación está enmarcado dentro del proyecto de investigación titulado “Utilización de la tecnología de membranas para la valorización energética de la materia orgánica del agua residual y la minimización de los fangos producidos en su tratamiento”, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTM2008-06809-C02-01/02), y cuyo objetivo principal es estudiar el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante procesos biológicos anaerobios con separación mediante membranas de ultrafiltración de la biomasa formada. Esta investigación se aborda desde los siguientes puntos de vista:

- Estudio experimental del sistema SAnMBR (*submerged anaerobic membrane bioreactor*) a escala demostración.
- Modelación de los procesos biológicos, físicos y químicos implicados.
- Modelación del proceso físico de separación mediante membranas.
- Incorporación de los modelos en un *software* de simulación.
- Calibración de los parámetros de los modelos.
- Optimización de los procesos.
- Desarrollo de sistemas de control.
- Estudio microbiológico de las distintas poblaciones de microorganismos.
- Estudios de viabilidad económica y sostenibilidad ambiental.

La presente tesis se centra en los apartados de modelación de los procesos biológicos, físicos y químicos, la calibración de los parámetros de dicho modelo y su incorporación en un *software* de simulación.

## 2.1 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis consiste en el desarrollo de un modelo matemático de las bacterias sulfatorreductoras y una metodología de calibración para la obtención experimental de sus principales parámetros. El modelo desarrollado se incorporará a un modelo general de tratamiento de aguas, y con este, se realizará la simulación de un biorreactor anaerobio de membranas en diversas condiciones de operación para validar tanto el modelo desarrollado como la metodología de calibración.

## 2.2 Objetivos específicos

Para la consecución del objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Puesta en marcha, operación y optimización de los procesos de la planta SAnMBR, en coordinación con los demás investigadores del grupo de investigación CALAGUA.
- Desarrollo de un modelo matemático que permita representar los procesos biológicos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras y los procesos físicos y químicos asociados a los componentes incluidos en dicho modelo, para un sistema de tratamiento anaerobio de aguas residuales.
- Incorporación del modelo matemático desarrollado en el modelo *Biological Nutrient Removal Model No. 2* – BNRM2, desarrollado por el grupo de investigación CALAGUA y en el que están incluidos los microorganismos acidogénicos, acetogénicos y metanogénicos, principales responsables de los tratamientos anaerobios de depuración de aguas residuales.
- Realización de las modificaciones necesarias en el código del *software* de simulación DESASS para permitir simular un biorreactor anaerobio de membranas.



- Desarrollo de una metodología sistemática para la calibración de los parámetros del modelo matemático desarrollado.
- Calibración de los parámetros del modelo aplicando la metodología desarrollada al fango de un biorreactor anaerobio de membranas.
- Simulación del funcionamiento de la planta SAnMBR mediante el *software* DESASS, con el fin de validar tanto el modelo desarrollado como la metodología de calibración, comparando los resultados experimentales obtenidos con los valores simulados.

Para el cumplimiento de los objetivos planteados, la presente tesis se ha estructurado en los siguientes capítulos: en el capítulo 3 se describe la planta SAnMBR a escala demostración, así como los montajes de laboratorio empleados en la fase experimental de calibración del modelo, en el capítulo 4 se describe el desarrollo del modelo matemático y su incorporación en el modelo BNRM2, en el capítulo 5 se detalla la metodología propuesta para la calibración de los parámetros del modelo desarrollado y en el capítulo 6 se exponen los resultados obtenidos en las calibraciones de los parámetros para la planta a escala demostración y se presentan las simulaciones realizadas con el *software* DESASS.



## | MATERIALES Y MÉTODOS





### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio experimental del proceso de tratamiento de aguas residuales urbanas mediante procesos biológicos anaerobios con separación por membranas fue realizado en una planta a escala demostración. Paralelamente se llevaron a cabo experimentos en discontinuo en reactores a escala de laboratorio para la obtención de los parámetros del modelo matemático, empleando fango proveniente de la planta SAnMBR y sustratos preparados en el laboratorio.

En los apartados siguientes se describe tanto la planta como los montajes de laboratorio. De igual manera, se detallan los métodos analíticos empleados para el seguimiento de la planta SAnMBR a lo largo de todo el período experimental, así como para los ensayos de calibración en discontinuo.

#### 3.1 Planta SAnMBR a escala demostración

La planta a escala demostración (Figura 3.1) fue diseñada por el grupo de investigación CALAGUA y consiste en un biorreactor anaerobio con separación del efluente mediante filtración por membrana sumergida. Esta tecnología se caracteriza por la combinación en un mismo sistema de los procesos biológicos anaerobios y el proceso físico de separación mediante membranas de filtración.

La planta SAnMBR está ubicada en la EDAR de la cuenca del Carraixet, en el municipio de Alboraya (Valencia, España). Dicha planta ha sido operada en continuo desde febrero de 2010 hasta la actualidad siendo alimentada con agua residual real proveniente de la salida del pretratamiento de la EDAR (enrejados y desarenador-desengrasador).



Figura 3.1. Vista general de la planta SAnMBR.

### 3.1.1 Elementos que componen la planta SAnMBR

En la Figura 3.2 se muestra el diagrama de flujo general de la planta SAnMBR con la nomenclatura de los principales elementos que la componen. Estos componentes básicos se describen en los apartados 3.1.1.1 a 3.1.1.7.

#### 3.1.1.1 Rotofiltro (RF)

El primer elemento en el sentido de flujo de entrada del agua residual es un rotofiltro. Este elemento cumple la función de pretratamiento del agua residual urbana y su objetivo es la retención tanto de las partículas gruesas, que pueden dañar los equipos o la superficie de las membranas, como de fibras y cabellos, que fomentan de manera notable los problemas de *clogging* en los procesos de filtración de membranas. El rotofiltro instalado en la planta SAnMBR (Figura 3.3) tiene una luz de paso de 0.5 mm y un caudal punta de diseño superior a 200 L·h<sup>-1</sup>.



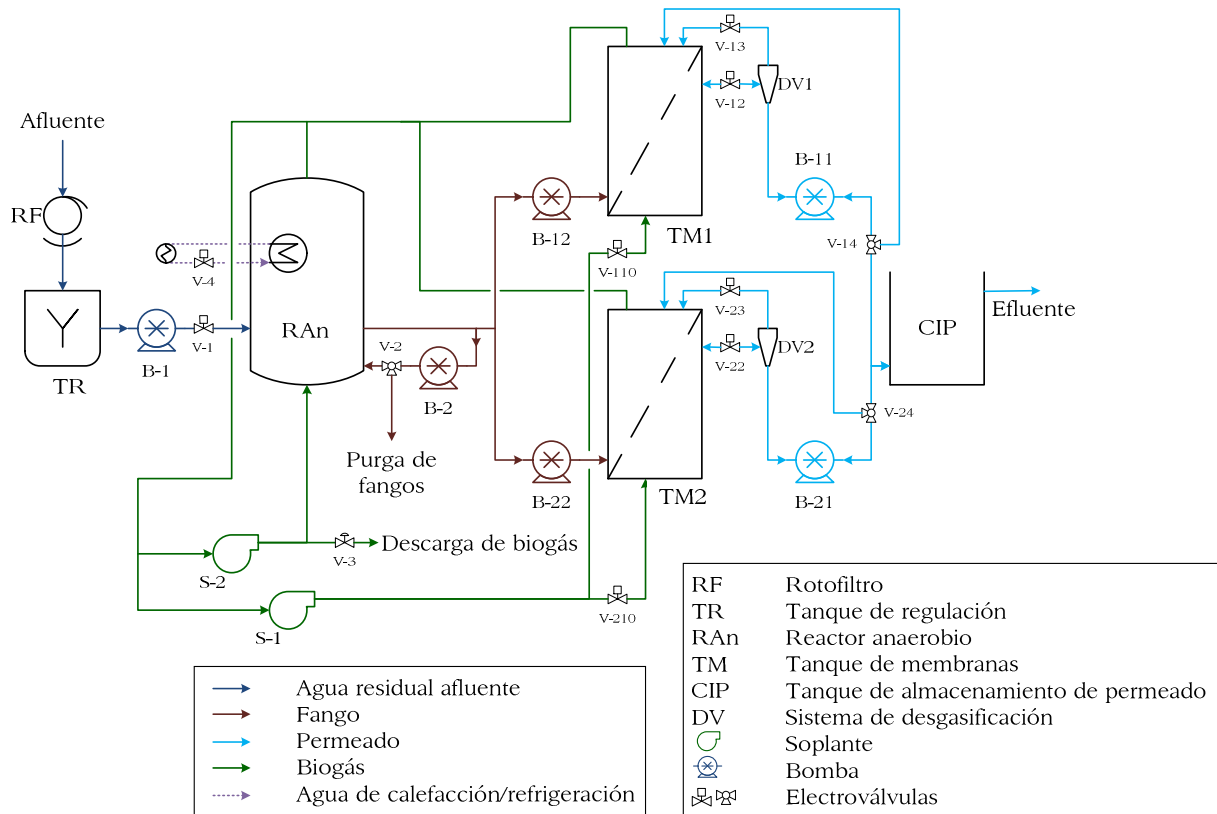


Figura 3.2. Diagrama de flujo de la planta SAnMBR.



Figura 3.3. Rotofiltro instalado en la planta SAnMBR.

### 3.1.1.2 Tanque de regulación (TR)

Después de pasar por el rotofiltro, el agua residual es almacenada en un tanque de regulación. El objetivo de este elemento es homogeneizar el agua residual y amortiguar la variación de la carga afluyente al sistema a lo largo del día. El tanque

de regulación (Figura 3.4) tiene un volumen de 300 L y está provisto de un sistema de agitación mecánica en continuo mediante paletas planas inclinadas.



Figura 3.4. Tanque de regulación instalado en la planta SAnMBR.

### 3.1.1.3 Reactor anaerobio (RAn)

El reactor anaerobio (Figura 3.5a) tiene un volumen total de 1300 L, de los cuales alrededor de 400 L corresponden al espacio en cabeza, donde se almacena el biogás generado. El reactor anaerobio se mantiene agitado continuamente mediante la recirculación del biogás generado en el proceso y una recirculación interna de fango. El biogás es introducido por la parte inferior del tanque a través de tres difusores de membrana (Figura 3.5b), agitando el licor mezcla y favoreciendo la desabsorción de los gases ocluidos en este. En la recirculación interna, el fango es tomado a media altura del tanque y reintroducido por la parte inferior. El reactor se encuentra aislado térmicamente y cuenta con una camisa exterior para la recirculación de agua termostatazada, con lo cual es posible tener un control de la temperatura del sistema.



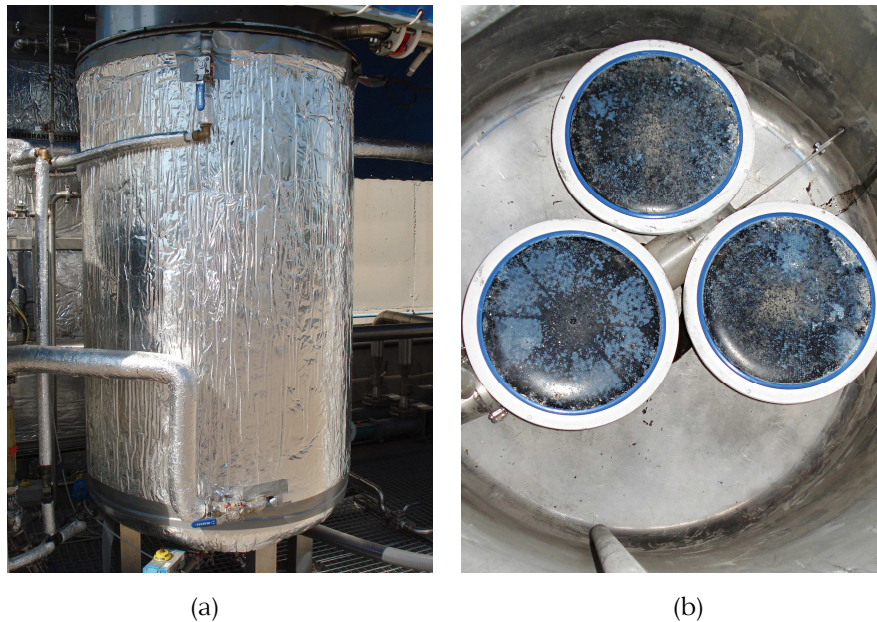


Figura 3.5. Reactor anaerobio instalado en la planta SANMBR. Vista exterior (a) e interior (b).

#### 3.1.1.4 Tanque de membranas (TM)

La planta dispone de dos tanques de membranas (TM1 y TM2) (Figura 3.6a) que funcionan en paralelo, cada uno con un volumen total de 800 L (200 L de espacio de cabeza). Cada tanque incluye un módulo comercial de membranas de ultrafiltración de fibra hueca con tamaño de poro de  $0.05 \mu\text{m}$  (PURON<sup>®</sup>, *Koch Membrane Systems* PUR-PSH 31HD) (Figura 3.6b). Cada módulo está formado por nueve racimos de membranas de 1.8 m de longitud, con un área total de filtración de  $30 \text{ m}^2$ .

Una parte del biogás producido es recirculado a través de los tanques de membranas siendo introducido por su parte inferior mediante toberas de burbuja gruesa (una por cada racimo de fibras). El objetivo de la recirculación de biogás es minimizar la acumulación de partículas sobre la superficie de las membranas (minimización del *fouling*) y conseguir la homogeneización del licor mezcla.

Cada tanque de membranas está provisto de un sistema de separación de gases (DV1 y DV2) situados en la salida del permeado. Estos desgasificadores permiten la separación de parte del biogás disuelto en el permeado, gracias al cambio de

sección, quedando almacenado en la parte superior de este elemento. Posteriormente el biogás es reintroducido al tanque de membrana en la etapa de operación denominada ventilación, que será descrita en el apartado 3.1.2.

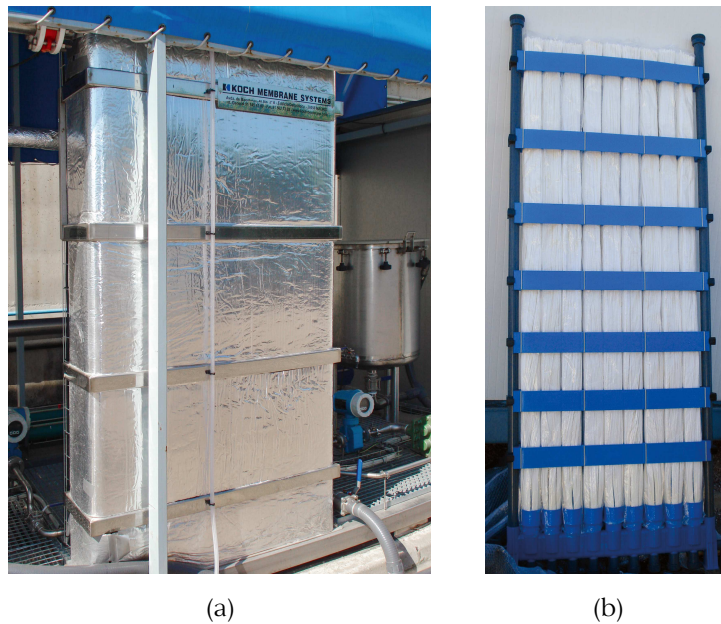


Figura 3.6. Tanque de membranas instalado en la planta SANMBR. Vista exterior (a) y módulo comercial de membranas (b).

### 3.1.1.5 Tanque CIP

El tanque de almacenamiento de permeado – CIP (del inglés *clean-in-place*) (Figura 3.7) tiene una capacidad de almacenamiento de 200 L. La función de este elemento es almacenar una parte del permeado obtenido, de tal manera que esté disponible para las etapas de contralavado y ventilación (ver apartado 3.1.2).



Figura 3.7. Tanque CIP instalado en la planta SAnMBR.

### 3.1.1.6 Sistema de impulsión de agua y de fango

El sistema de impulsión está compuesto por seis bombas (B-1, B-2, B-11, B-12, B-21 y B-22). La B-1 es una bomba helicoidal de cavidad progresiva (NEMO® Serie BY) con un caudal máximo de  $1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  que alimenta el agua residual desde el tanque de regulación hasta el reactor anaerobio. Las bombas B-2, B-12 y P-22 son igualmente bombas helicoidales de cavidad progresiva (NEMO® Serie BY) de mayor capacidad (caudal máximo  $2700 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ); la B-2 es la bomba encargada de la recirculación interna de fangos en el reactor anaerobio y de la descarga de los fangos en exceso (purga de fango) mientras que las bombas B-12 y B-22 impulsan el fango desde el reactor anaerobio hasta los módulos de membranas (TM1 y TM2, respectivamente). Las bombas B-11 y B-21 son bombas lobulares (JUROP Serie VL2) encargadas de llevar a cabo la filtración en los módulos de membranas.

### 3.1.1.7 Sistema de distribución de biogás

El sistema de distribución de biogás está compuesto por dos soplantes (S-1 y S-2) y una válvula de regulación. Las soplantes son las encargadas de recircular el biogás producido en el proceso, tanto al reactor, como a los tanques de membranas. La válvula (V-3) permite la descarga del biogás en exceso cuando el controlador correspondiente lo determina.

### 3.1.2 Descripción de la operación de la planta SAnMBR

La operación de la planta SAnMBR obedece a dos procesos, el proceso biológico y el proceso físico de separación por membranas. El primero es controlado mediante las variables operacionales típicas de los sistemas de depuración de aguas residuales: el caudal afluente, la carga orgánica, el tiempo de retención hidráulico, el tiempo de retención celular, la temperatura del sistema, el pH y el caudal de biogás recirculado. Por otra parte, el control del proceso de separación física de las membranas está regido por las siguientes variables: el caudal de permeado o flujo transmembrana, la presión transmembrana, el caudal de biogás recirculado a los módulos de membranas, el caudal de alimentación de licor mezcla a los tanques de membranas, y la secuencia y los tiempos programados para cada una de las etapas de operación de las membranas.

El estudio del proceso biológico se ha dividido en 13 períodos experimentales, que vienen definidos por diferentes condiciones de operación relativas al TRC, el TRH y la temperatura. El conjunto de períodos experimentales estudiados se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de operación fijadas en los períodos experimentales estudiados.

| Período | TRC<br>(d) | TRH<br>(h) | Temperatura<br>(°C) |
|---------|------------|------------|---------------------|
| I       |            | 16.6       |                     |
| II      |            | 11.9       | 33                  |
| III     | 70         | 9.4        |                     |
| IV      |            | 5.5        |                     |
| V       |            | 29.1       | 20                  |
| VI      | 40         | 29.3       | 29.1                |
| VII     |            | 15.0       | 24.2                |
| VIII    | 30         | 13.8       | 17.1                |
| IX      |            | 11.9       | ≥ 20                |
| X       | 40         | 14.9       | ≥ 20                |
| XI      |            | 38.6       | ≥ 20                |
| XII     | 20         | 12.5       | ≥ 20                |
| XIII    |            | 10.5       | ≥ 20                |

El caudal de tratamiento está determinado por el caudal de permeado neto, que a su vez está fijado por la secuencia, duración y caudal de cada una de las etapas de operación de las membranas. Las etapas de operación programadas en la planta son:

- **Filtración:** Durante esta etapa las bombas de permeado (B-11 y B-21) ejercen una presión negativa sobre el lado interior de las fibras de membrana que proporciona la fuerza impulsora necesaria para que un determinado flujo de permeado pase a través de la pared de la membrana (flujo transmembrana). En esta etapa, parte del biogás es arrastrado junto al permeado, ya sea disuelto, o en forma de pequeñas burbujas. Por este motivo, el permeado extraído pasa a través del desgasificador, con el objetivo de recuperar parte de este biogás.
- **Relajación:** En esta etapa las bombas permanecen en reposo y no existe flujo en ninguna dirección a través de las membranas. En esta etapa se elimina el vacío del interior de las fibras provocado por el proceso de filtración y se favorece la eliminación de una parte de la torta formada sobre la superficie exterior de las fibras, gracias a la agitación continua y vigorosa ejercida por el biogás reintroducido a través de las toberas.
- **Contralavado:** Esta etapa consiste en impulsar en dirección contraria a la filtración una cantidad determinada del permeado almacenado con anterioridad en el tanque CIP. El objetivo fundamental es la eliminación del *fouling* superficial de la membrana que no es posible eliminar mediante la etapa de relajación (*fouling* reversible).
- **Desgasificación:** Durante las etapas de filtración, debido a que las fibras que componen los módulos instalados son huecas y cerradas por la parte superior, una parte del biogás que atraviesa la membrana queda atrapado en la cabeza de estas. A medida que transcurren sucesivas etapas de filtración, el volumen interno de las fibras ocupado por el gas puede llegar a reducir el área total efectiva de filtración. La etapa de desgasificación consiste en una filtración

puntual a un flujo más elevado y de corta duración que permiten arrastrar el gas acumulado en la cabeza de las fibras y conducirlo hacia el desgasificador.

- **Ventilación:** En esta etapa se reintroduce al tanque de membrana una fracción del permeado almacenado en el tanque CIP, haciéndolo pasar a través del desgasificador y no por las membranas. Esta etapa se realiza con el objetivo de arrastrar el gas acumulado en la cabeza del desgasificador hacia el interior del tanque de membranas.

La secuencia de actuación de cada una de las etapas individuales se define en referencia a un ciclo básico de filtración-relajación (F-R), estableciéndose la frecuencia de ejecución del resto de etapas a partir de tres consignas:  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  que determinan cada cuantos ciclos F-R se ejecutan los ciclos de contralavado, ventilación y desgasificación, respectivamente. En la Figura 3.8 se presenta el diagrama de flujo de la secuencia de las diferentes etapas de operación de los módulos de membranas para el modo de funcionamiento normal. Cuando coinciden diferentes etapas, el orden de ejecución es: contralavado-desgasificación-ventilación, siguiendo las líneas punteadas de la figura.

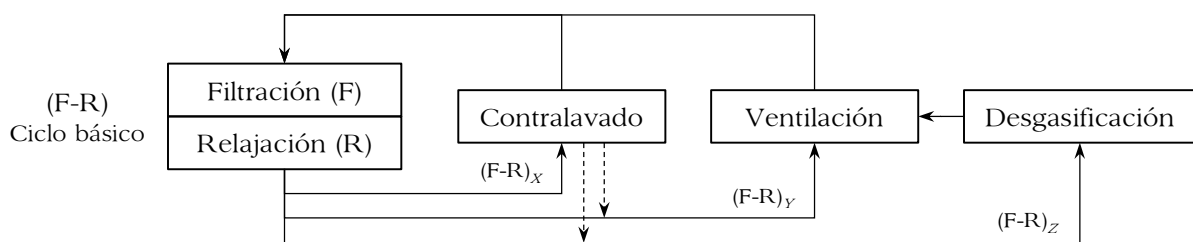


Figura 3.8. Secuencia de las diferentes etapas de operación de los módulos de membranas.

### 3.1.3 Instrumentación de la planta SAnMBR

La planta SAnMBR está provista de numerosos equipos de medición *on-line* cuyo objetivo es facilitar el seguimiento de los procesos. De igual forma, está equipada con actuadores o elementos finales de control que permiten el funcionamiento automático de la planta.

Los equipos de medición *on-line* instalados en la planta SAnMBR y que cuentan con transmisión de señal en tiempo real son:

- Tres sensores de pH-Temperatura, localizados en el reactor anaerobio y en cada uno de los tanques de membranas.
- Un sensor de potencial Redox, situado en el reactor anaerobio de fangos.
- Seis caudalímetros de líquido, uno para cada bomba.
- Dos caudalímetros volumétricos de gas tipo vórtex, uno para cada soplante.
- Cinco sondas de nivel, una para cada tanque.
- Dos sondas de presión para líquidos, situadas en cada uno de los módulos de membranas.
- Tres sondas de presión para gases, situadas en el espacio de cabeza del reactor anaerobio y en la zona de impulsión de cada una de las soplantes.
- Dos sondas de sólidos, una en el tanque de regulación y la otra en el reactor anaerobio.
- Un analizador de gases, que permite medir en tiempo real la composición del gas presente en el sistema.
- Un contador de gas, ubicado en la conducción de descarga de biogás para cuantificar la producción de biogás del sistema.

Además, la planta cuenta con los siguientes equipos indicadores (sin transmisión de señal):

- Dos sensores de temperatura para gases, situados en cada una de las conducciones de impulsión de las soplantes.
- Tres flujómetros para gases (rotámetros), situados en cada una de las entradas de biogás recirculado (reactor anaerobio y tanques de membranas).

Los actuadores instalados en la planta corresponden a:

- Ocho variadores de frecuencia que permiten modificar la velocidad de giro de los motores de las 6 bombas de impulsión de líquidos y de las 2 soplantes de impulsión de gases.
- Una válvula de regulación para gases de accionamiento neumático, que permite controlar la presión de gas en el sistema mediante la purga de una determinada cantidad de biogás.
- 8 válvulas automáticas de dos vías (6 para líquido y 2 para gas) y 3 válvulas automáticas de tres vías. Estas 11 válvulas permiten establecer los flujos de líquido y de biogás en la planta (Figura 3.2, página 99).

La instrumentación implementada en la planta (sensores y actuadores) se encuentra conectada a una red de transferencia de información. Esta red está compuesta por los correspondientes transmisores, tarjetas de entradas y de salidas (analógicas y digitales), un PLC (*Programmable Logic Controller*) y un PC. El control de la planta y la adquisición de datos se realizan a través de un SCADA (*Supervisory Control And Data Acquisition*) instalado en el PC. Además, en el PC ha sido implementado un protocolo de comunicación OPC (*OLE for Process Control*) usado para la ejecución de controles avanzados, desarrollados y programados en lenguaje Visual Basic .NET en una aplicación informática independiente.

### **3.2 Montajes experimentales para la calibración de los parámetros del modelo**

A lo largo de la fase experimental de esta investigación se utilizaron diversos montajes de laboratorio para la realización de los experimentos de calibración. Estos montajes se describen a continuación:



### 3.2.1 Montaje experimental en botellas

Los experimentos iniciales se llevaron a cabo en botellas de vidrio de aproximadamente 500 mL de volumen, provistas de dos bocas. En la Figura 3.9 se muestra la fotografía de una de estas botellas. Tal y como se observa en la figura, el cierre hermético de estas botellas se consigue conectando en la boca principal un captor de presión (cabezal de medición *OxiTop*<sup>®</sup> de *WTW*) para el registro de la variación de presión en el espacio de cabeza y en la otra boca un *septum* que permite la inyección de reactivos. Durante el tiempo de duración del experimento las botellas se mantienen con agitación permanente mediante agitadores magnéticos y en una cámara termostatzada.



Figura 3.9. Montaje experimental en botellas de laboratorio.

El problema que presentan estas botellas es la imposibilidad de tomar una muestra para analizar el desarrollo de los procesos manteniendo las condiciones de la misma. La toma de muestra pasa obligatoriamente por la apertura de la botella con la consiguiente entrada de oxígeno y cambio en las condiciones del proceso. Por ese motivo en cada experimento se emplea un número determinado de botellas (tantas como puntos experimentales se consideren necesarios para caracterizar el desarrollo del proceso), a las cuales se les adiciona la misma cantidad de fango, sulfato y sustrato (acetato). Estos experimentos se basan en la suposición de que la

concentración del fango es la misma en todas las botellas, y por lo tanto, suceden los mismos procesos y a igual velocidad.

Los experimentos se programaron para cada cierto tiempo abrir una botella para analizar las concentraciones de sulfato y de ácidos grasos volátiles en el fango. De esta forma cada una de las botellas utilizadas aporta las concentraciones de sulfato y ácidos grasos volátiles en el momento en el que se abre, obteniéndose con la apertura de todas las botellas la evolución de dichos compuestos a lo largo del tiempo. Sin embargo, en la práctica se observaron problemas al utilizar este tipo de montaje, asociados a las variaciones de los procesos que se dan en cada botella. Estas variaciones ocasionaron una elevada dispersión de los datos experimentales, siendo necesario descartar un gran número de experimentos realizados.

### 3.2.2 Montaje experimental en reactores cerrados

Con el fin de evitar los problemas observados en los experimentos en botellas, se decidió reemplazar estas por un único reactor para llevar a cabo los experimentos de calibración. El volumen del reactor es suficiente para que la cantidad de muestra extraída a lo largo del experimento sea despreciable frente al volumen total de fango, de esta forma es posible realizar el seguimiento de las concentraciones de sulfato y ácidos grasos volátiles durante el experimento sin afectar a las condiciones del proceso.

El reactor empleado consistió en un depósito cilíndrico construido en metacrilato con capacidad para 10 L (7 L de fango), cerrado con una tapa de poliestireno extruido, agitado mediante un agitador de palas (agitador mecánico *RZR50* de *Heidolph*, 45–2000 r.p.m.) y dispuesto en una cámara termostatzada. La tapa disponía de una perforación central para permitir el paso del eje del agitador. En la Figura 3.10 se muestra la fotografía y el esquema del reactor empleado en los experimentos. Este reactor está provisto de sensores que permiten la monitorización y el registro en continuo de los principales parámetros de seguimiento de los procesos anaerobios. Estos equipos son:

- Un sensor de pH-Temperatura (analizador multiparamétrico *4-Star* y sonda *9107BNMD* de *Thermo Scientific*)
- Un sensor de potencial Redox (analizador multiparamétrico *C3010* y sonda *SP50X* de *Consort*).

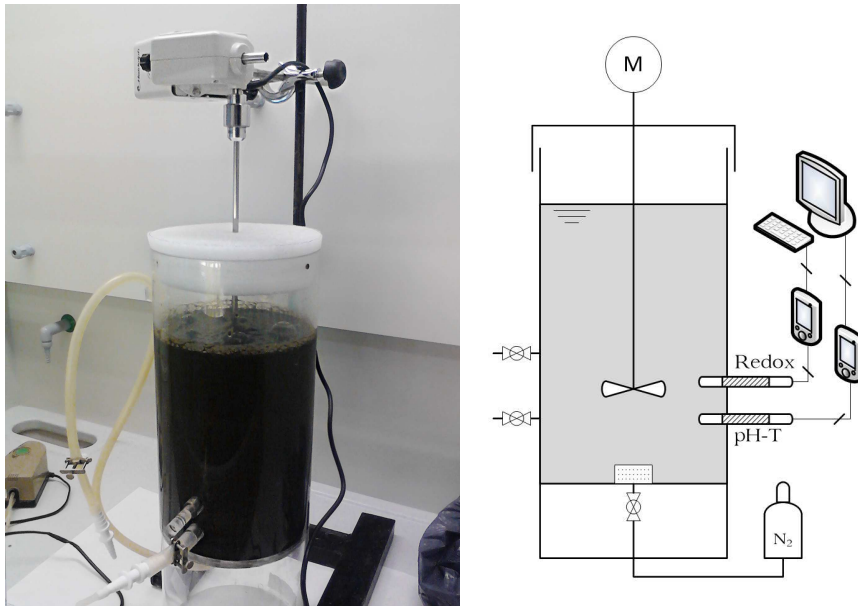


Figura 3.10. Fotografía y esquema del montaje en reactores cerrados.

Tal y como se puede observar en la Figura 3.10, el reactor está provisto de una válvula inferior y dos laterales. La primera se emplea para inyectar nitrógeno gaseoso al inicio del experimento y las dos válvulas laterales se utilizan para el llenado del reactor, la inyección de los reactivos y la extracción de las muestras de fango. La función de estos procedimientos, así como la metodología seguida para realizarlos se detallan en el apartado 3.2.4.

A pesar de que la tapa del reactor no era totalmente hermética, el valor del potencial redox indicó en todo momento condiciones anaerobias, lo cual indica que no había entrada de oxígeno al sistema. Lo anterior, sumado a que las condiciones ambientales del proceso son únicas durante todo el ensayo y a la mejora en la forma de extraer las muestras de fango para su análisis, contribuyó a que los resultados

obtenidos con este reactor fueran mejores que los obtenidos con el montaje de botellas.

Sin embargo, al no ser un reactor totalmente hermético, los gases generados durante los procesos no se mantenían en el sistema, viéndose afectados los equilibrios de los gases disueltos en el licor mezcla, a diferencia de lo que pasa en la planta SAnMBR. Por este motivo, y debido a que uno de los objetivos de las calibraciones *off-line* es reproducir el sistema real, se decidió cambiar el montaje experimental para que este fuera completamente hermético.

### 3.2.3 Montaje experimental en reactores herméticos

Para reproducir con mayor fidelidad los procesos que se llevan a cabo en la planta SAnMBR, se construyeron dos reactores cilíndricos con cierre hermético. Cada reactor fue construido en metacrilato, con capacidad para 11.5 L (9 L de fango), agitado mediante un agitador de palas (agitador mecánico *RZR50* de *Heidolph*, 45–2000 r.p.m.) y ubicado en una cámara termostatazada. En la Figura 3.11 se muestra la fotografía y el esquema de uno de los reactores empleados en los experimentos. Estos reactores están provistos de sensores que permiten la monitorización y el registro en continuo de los parámetros más importantes para el seguimiento del proceso, los sensores instalados en cada reactor son:

- Un sensor de pH-Temperatura (analizador multiparamétrico *4-Star* y sonda *9107BNMD* de *Thermo Scientific*).
- Un sensor de potencial Redox (analizador multiparamétrico *C3010* y sonda *SP50X* de *Consort*).
- Un sensor de presión (transmisor de presión *Sitrans P serie Z* (0-1 bar) de *Siemens* conectado al sistema de adquisición de datos multicanal *PicoLog 1216* de *Pico Technology*) en la cabeza del reactor.

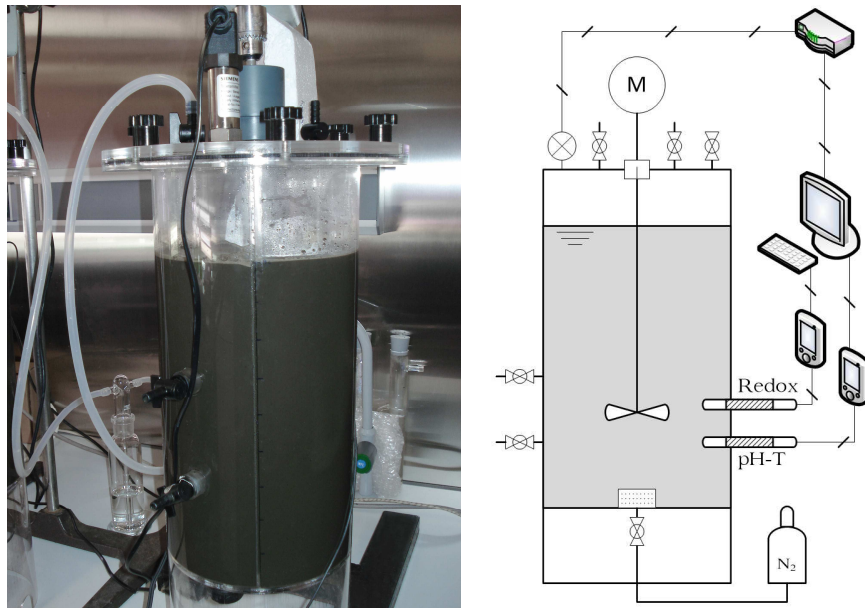


Figura 3.11. Fotografía y esquema del montaje en reactores herméticos.

Tal y como se puede observar en la Figura 3.11 cada reactor está provisto de una válvula inferior, dos laterales y tres superiores. La válvula inferior y las laterales cumplen las mismas funciones que en los reactores cerrados: para la inyección de nitrógeno gaseoso en el fango, la inferior; y para el llenado del reactor, la inyección de los reactivos y la extracción de las muestras de fango, las laterales. Por su parte, dos de las válvulas superiores se utilizan para inyectar nitrógeno en la cabeza del reactor y para evacuar el biogás generado. La tercera válvula superior tiene instalado un *septum* que permite tomar muestras de gas para analizar su composición.

Un aspecto importante en el diseño de los reactores es su estanqueidad. Este cierre hermético se ha conseguido con una tapa en forma de brida y una junta tórica entre esta y el reactor. Además, para el paso del eje de la varilla agitadora a través de la tapa se ha diseñado un sello hidráulico que incluye un retén y un depósito para líquido. Con este sistema de sellado se evita el ingreso de oxígeno al sistema y la fuga de los gases generados. En la Figura 3.12 se muestra el detalle de la tapa de los reactores.



Figura 3.12. Cierre hermético de los reactores. Detalle de la tapa y del sello hidráulico.

Los datos de pH, temperatura, redox y presión son adquiridos por los respectivos analizadores y transmitidos a un PC, en el que se ha instalado un *software* diseñado en lenguaje Visual Basic .NET, en el que se almacenan dichos parámetros (Figura 3.13).

Reactor Anaerobio

| #     | Fecha-hora          | Presión | Redox  | pH   | Temp. | Presión | Redox  | pH   | Temp. |
|-------|---------------------|---------|--------|------|-------|---------|--------|------|-------|
| 12057 | 03/12/2012 18:01:42 | 413.439 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 493.575 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12056 | 03/12/2012 18:01:09 | 413.298 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 493.485 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12055 | 03/12/2012 18:00:39 | 413.253 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 493.394 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12054 | 03/12/2012 18:00:09 | 413.298 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 493.349 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12053 | 03/12/2012 17:59:39 | 413.478 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 493.304 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12052 | 03/12/2012 17:59:09 | 413.343 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 492.944 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12051 | 03/12/2012 17:58:39 | 413.118 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 492.854 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12050 | 03/12/2012 17:58:09 | 413.253 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 492.899 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12049 | 03/12/2012 17:57:39 | 413.253 | -461.0 | 7.12 | 20.9  | 493.124 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12048 | 03/12/2012 17:57:09 | 413.298 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 493.124 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12047 | 03/12/2012 17:56:39 | 413.163 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 492.989 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12046 | 03/12/2012 17:56:09 | 413.163 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 492.854 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12045 | 03/12/2012 17:55:39 | 413.118 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 492.809 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12044 | 03/12/2012 17:55:09 | 413.118 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 492.899 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |
| 12043 | 03/12/2012 17:54:39 | 413.208 | -461.1 | 7.12 | 20.9  | 492.629 | -478.5 | 6.97 | 21.0  |

Reactor 1      Reactor 2      Frec. toma de datos (s)    30    5         

Leer Presión       Leer Presión      Puerto equipo Consort           Almacenar datos

Leer Redox       Leer Redox      Puerto equipo Orion 1           Almacenar datos Presión

Leer pH - Temp.     Leer pH - Temp.      Puerto equipo Orion 2           Modo pruebas    >>

SetPoint Temp.    00.00      Puerto Baño Temp.   

Figura 3.13. Captura de pantalla del *software* de registro de datos de los experimentos.

### **3.2.4 Metodología para la obtención y preparación de muestras**

Los experimentos desarrollados, que se describirán en el capítulo 5, se basan principalmente en la medición de la evolución del sulfato, la evolución de los ácidos grasos volátiles y en técnicas analíticas sencillas (determinaciones de DQO, ST, y SV). Sin embargo, cabe destacar la dificultad en la manipulación de las muestras anaerobias, debido a que al contacto con oxígeno se producen inhibiciones en los microorganismos y se presentan alteraciones en las medidas de sulfato debido a la oxidación química del sulfuro presente en el fango. Por este motivo, en todo el proceso experimental descrito a continuación se ha seguido un protocolo riguroso de manipulación de las muestras.

#### **3.2.4.1 Toma de muestras de fango de la planta SAnMBR**

Los experimentos de calibración se llevaron a cabo utilizando fango de la planta SAnMBR. Las muestras se tomaron de una válvula tomamuestras ubicada en la conducción de recirculación interna de fango del reactor anaerobio. El proceso de toma de la muestra, su almacenamiento y el transporte hasta el laboratorio se ha realizado manteniendo las condiciones anaerobias.

#### **3.2.4.2 Llenado de los reactores de calibración con el fango**

El proceso de llenado de los reactores se ha realizado a través de una de las válvulas laterales de los reactores, haciendo uso de una bomba peristáltica para evitar la aireación del fango. Además, simultáneamente se ha inyectado nitrógeno gaseoso a través de la válvula inferior de los reactores con el objetivo de desplazar el oxígeno presente en los reactores y favorecer la desabsorción del sulfuro de hidrógeno disuelto en el fango.

#### **3.2.4.3 Inyección de los reactivos a los reactores de calibración**

El proceso de inyección de sulfato (sulfato de amonio) y/o los ácidos grasos volátiles (acetato de sodio y/o propionato de sodio) empleados para los ensayos, se ha

realizado a través de una de las válvulas laterales de los reactores, utilizando una jeringa de 30 mL de capacidad.

#### 3.2.4.4 Toma de muestras de fango de los reactores de calibración

Las muestras de fango de los reactores se han tomado a través de una de las válvulas laterales haciendo uso de una jeringa de 30 mL de capacidad. De esta manera se minimiza el contacto con el oxígeno, tanto de la muestra como del interior del reactor. La metodología seguida para tomar las muestras se describe a continuación:

- **Muestras para analizar sulfato.** Para evitar que los sulfuros presentes en el fango se oxiden al contacto con el oxígeno atmosférico durante la manipulación de las muestras (centrifugado, filtrado y análisis), produciéndose una sobreestimación de la concentración de sulfatos presentes, se optó por eliminar los sulfuros de la muestra mediante precipitación química. Con este propósito, diferentes autores han empleado diferentes compuestos: Omil *et al.* (1996) y van der Zee *et al.* (2007) utilizaron una solución de acetato de Zinc, mientras que Aslanidou *et al.* (2008) y Gutierrez *et al.* (2010) emplearon cloruro férrico. En esta investigación se ha usado una disolución de cloruro férrico con una concentración de  $36 \text{ g Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esta disolución de hierro se carga previamente en la jeringa, asegurándose de eliminar todas las burbujas de aire, y se procede a extraer la muestra del reactor, de esta manera se produce una mezcla completa antes de entrar en contacto con aire.

El cloruro férrico, además de precipitar los sulfuros, también precipita los fosfatos y carbonatos presentes en el fango, y por tanto, la cantidad de hierro empleado debía ser suficiente para garantizar la precipitación completa de los sulfuros, sin embargo, un exceso de hierro produce un sobrenadante color anaranjado fuerte que interfiere en la medida fotométrica. Por esta razón, la metodología seguida consistió en extraer varias muestras para el primer punto experimental de cada ensayo, cada una con un volumen diferente de la disolución de hierro (entre 1 y 1.5 mL) y descartar, en función del color del



sobrenadante, aquellas muestras con exceso o defecto de hierro (sobrenadante muy naranja o muy transparente, respectivamente), seleccionando aquella que presenta un leve color (Figura 3.14). Para los demás puntos experimentales se emplea el mismo volumen de disolución.

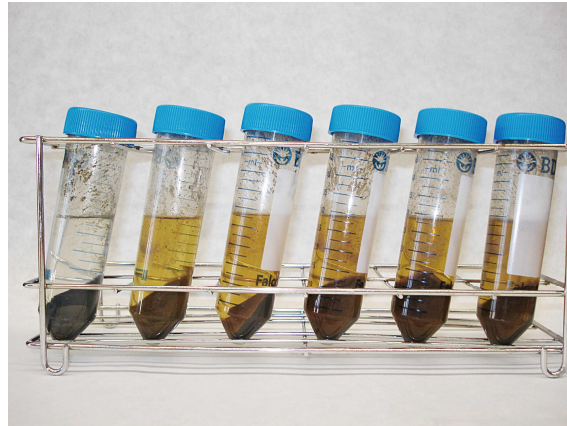


Figura 3.14. Prueba de volúmenes de cloruro férrico para precipitar los sulfuros.

Las muestras son centrifugadas (centrífuga *5804* de *Eppendorf*) a una velocidad de 11000 r.p.m. durante 3 minutos y se filtra el sobrenadante a través de un filtro de 0.01  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

- **Muestras para analizar AGV.** Para medir los ácidos grasos volátiles presentes en el fango se debe tomar una muestra diferente a la tomada para medir sulfato, debido a que el cloruro férrico provoca un descenso considerable del pH, y tal como se describe en el apartado 3.3.1, la técnica de titulación empleada para medir la concentración de AGV, debe partir de valores de pH superiores a 6.7.

Las muestras para analizar ácidos grasos volátiles también son centrifugadas a una velocidad de 11000 r.p.m. durante 3 minutos. Para analizar los AGV mediante la técnica de titulación (descrita en el apartado 3.3.1) se utiliza el sobrenadante directamente, mientras que para el análisis por cromatografía (descrito en el apartado 3.3.2) el sobrenadante es filtrado a través de un filtro de 0.01  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

### 3.3 Métodos analíticos

#### 3.3.1 Seguimiento de la planta SAnMBR

Además de las medidas *on-line* obtenidas con el sistema de instrumentación descrito en el apartado 3.1.3, el seguimiento de los principales parámetros se ha realizado mediante analíticas de laboratorio. Los parámetros determinados junto con los métodos de análisis empleados se describen a continuación:

- **Sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.** La concentración de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) se han determinado siguiendo la metodología propuesta en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 2005).
- **Demanda química de oxígeno.** La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se ha realizado utilizando dos métodos analíticos en función de la concentración estimada en la muestra. Para valores entre 50 y 900 mg DQO·L<sup>-1</sup> se utiliza el método estándar de oxidación de la materia orgánica con dicromato, en presencia de ácido sulfúrico al 96% y mediante digestión con reflujo abierto (APHA, AWWA, WEF, 2005). Para valores entre 10 y 150 mg DQO·L<sup>-1</sup> se utiliza el test de la firma comercial Merck (Spectroquant® 1.14540).
- **Demanda biológica de oxígeno.** La determinación de la demanda biológica de oxígeno (DBO) se realiza utilizando el montaje experimental diseñado por la firma comercial WTW basado en el respirómetro de Warburg (Metcalf & Eddy, Inc., 2003).
- **Ácidos grasos volátiles y alcalinidad.** La determinación de la concentración total de ácidos grasos volátiles y la alcalinidad se han realizado siguiendo el método de valoración ácido-base propuesto por Moosbrugger *et al.* (1992). El procedimiento experimental se realiza en un titrador (716 DMS Titrino de *Metrohm*) y consiste en la valoración de la muestra con HCl (0.1 N) hasta

alcanzar los valores de pH de 6.70, 5.90, 5.20 y 4.30. La concentración total de AGV y la alcalinidad se obtienen mediante cálculos de equilibrio químico.

- **Sulfuros.** La determinación de sulfuros se realiza mediante el test de la firma comercial Merck (Spectroquant® 1.14779).
- **Amonio, ortofosfato y sulfato.** Las concentraciones de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) fueron determinadas siguiendo la metodología propuesta en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 2005) implementados en un analizador automático multiparamétrico (Smartchem 200 de *AMS/Alliance Instruments*).
- **Fósforo total.** En la determinación de la concentración de fósforo total ( $\text{P}_T$ ) se utilizó el método de digestión ácida mediante persulfato potásico (APHA, AWWA, WEF, 2005).
- **Nitrógeno total.** La concentración de nitrógeno total ( $\text{N}_T$ ) se determinó mediante el test de la firma comercial Merck (Spectroquant® 1.14537).


### 3.3.2 Seguimiento de los ensayos de calibración

En los experimentos de calibración, además de los registros *on-line* de pH, temperatura, redox y/o presión, se determinaron, dependiendo del tipo de experimento (ver capítulo 5), la evolución del sulfato y/o los ácidos grasos volátiles, y valores puntuales de DQO, sólidos totales y sólidos volátiles. Para medir estos parámetros se siguió la metodología descrita en el apartado anterior. Sin embargo, en algunos experimentos se emplearon métodos diferentes para medir los sulfatos y los AGV:

- **Sulfato.** Con el fin de reducir el tiempo de duración de la analítica, y con ello poder realizar un seguimiento más exhaustivo de su evolución, la concentración de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) fue determinada mediante el test de la firma comercial Merck (Spectroquant® 1.14548).
- **Ácido acético y ácido propiónico.** Para conocer la evolución del ácido acético y/o el ácido propiónico independientemente, la cuantificación de los AGV se

realizó mediante cromatografía gaseosa siguiendo el método del patrón interno. El equipo empleado fue un cromatógrafo (*6890N Network GC System* de *Agilent Technologies Inc*) con detector de ionización de llama (FID) y una columna cromatográfica capilar (columna *TR-FFAP* de *Tracer*, 15 m x 0.53 mm id, 1  $\mu$ m film) específica para la separación de AGV.

El análisis cromatográfico requiere de un calibrado que se realizó a partir de una mezcla de los AGV que se pretendía analizar (ácido acético y ácido propiónico), un patrón interno (ácido 2-etilbutírico) para proporcionar mayor fiabilidad en los resultados y un agente limpiador (ácido fórmico) para reducir los problemas de ensuciamiento en la columna cromatográfica.



MODELO MATEMÁTICO DE LOS  
PROCESOS BIOLÓGICOS LLEVADOS A  
CABO POR LAS BACTERIAS  
SULFATORREDUCTORAS





## 4. MODELO MATEMÁTICO DE LOS PROCESOS BIOLÓGICOS LLEVADOS A CABO POR LAS BACTERIAS SULFATORREDUCTORAS

En este capítulo se presenta el modelo matemático propuesto para simular los procesos biológicos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras, mediante notación matricial y siguiendo la nomenclatura propuesta por Corominas *et al.* (2010). Además, se describe su incorporación al modelo BNRM2 y su inclusión en el programa DESASS. El objetivo de esta modificación es que el modelo BNRM2 permita representar adecuadamente los procesos biológicos anaerobios que tienen lugar en las estaciones de tratamiento de aguas residuales con presencia de sulfato en su afluente, como es el caso de la planta SAnMBR descrita anteriormente.

Los componentes y procesos considerados en este modelo se establecieron inicialmente a partir de una revisión bibliográfica. Posteriormente, tras los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, se realizaron las modificaciones pertinentes teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- La competencia por sustrato que tiene lugar en los sistemas anaerobios por parte de las bacterias sulfatorreductoras se da en cuatro niveles: con las bacterias acidogénicas por azúcares y aminoácidos; con las bacterias acetogénicas por ácidos grasos volátiles y etanol; con las arqueas metanogénicas por acetato e hidrógeno (Fedorovich *et al.*, 2003) y con las bacterias homoacetogénicas por hidrógeno. Sin embargo, debido a la mayor velocidad de crecimiento de las bacterias acidogénicas en comparación con las bacterias sulfatorreductoras (Widdel, 1988), en los modelos no se suele tener en cuenta la materia orgánica fermentable como sustrato de las bacterias sulfatorreductoras.

- En la mayoría de los modelos matemáticos que contemplan los procesos biológicos de sulfurogénesis (Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1997, 1998; Kalyuzhnyi *et al.*, 1998; Knobel & Lewis, 2002; Martin-Ruel *et al.*, 2002; Fedorovich *et al.*, 2003; Lizarralde *et al.*, 2010) se incluyen diversos grupos de bacterias sulfatorreductoras, cada una de las cuales consume un sustrato diferente (acético, propiónico, butírico, hidrógeno, etc.). En otros modelos (Esposito *et al.*, 2009; Frunzo *et al.*, 2012), por el contrario, se consideran únicamente dos grupos de microorganismos: heterótrofos y autótrofos, los cuales utilizan como fuente de carbono compuestos orgánicos e inorgánicos, respectivamente. En los ensayos experimentales realizados se observaron diferencias despreciables entre las velocidades de consumo de diversos sustratos orgánicos (ácidos grasos volátiles), por lo tanto, se ha optado por implementar en el modelo desarrollado esta última consideración. En consecuencia, el modelo desarrollado considera dos grupos de bacterias sulfatorreductoras: las heterótrofas (utilizan ácidos grasos volátiles como fuente de carbono y energía) y las autótrofas (utilizan hidrógeno como fuente de energía y CO<sub>2</sub> como fuente de carbono)
- Se han incluido dos reacciones paralelas de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas, a partir de dos sustratos diferentes (procesos 1 y 2 que se describirán en el apartado 4.3.1). En el modelo propuesto, y conforme a los resultados obtenidos que se detallarán en el capítulo 6, se considera que las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas tienen igual afinidad por los sustratos (ácidos grasos volátiles y acetato).
- En algunos modelos matemáticos (Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998; Martin-Ruel *et al.*, 2002; Fedorovich *et al.*, 2003) las reacciones estequiométricas de reducción biológica de sulfato empleando propionato como sustrato consideran la oxidación de este componente hasta acetato. Por otra parte, en otros modelos (Knobel & Lewis, 2002; Lizarralde *et al.*, 2010) se plantea la oxidación completa del propionato hasta dióxido de carbono. A partir de los



ensayos experimentales realizados, se ha decidido implementar la oxidación total de propionato en el modelo desarrollado.

- El oxígeno es un inhibidor de los procesos anaerobios, sin embargo, teniendo en cuenta que la concentración de oxígeno es nula o muy baja en el afluente de las EDAR y en los reactores anaerobios, no se incluye este componente en el modelo. No obstante, en la incorporación al modelo BNRM2 si se tiene en cuenta el efecto inhibidor del oxígeno en los procesos de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras mediante la cinética de inhibición no competitiva.
- Las bacterias emplean nitrógeno y fósforo como nutrientes indispensables en el proceso de crecimiento, sin embargo, estos componentes están presentes en exceso en las aguas residuales urbanas, y por tanto, con el fin de simplificar el modelo desarrollado se ha decidido no incluir estos componentes. Sin embargo, en la incorporación al modelo BNRM2 estos componentes se incluyen en los procesos de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras mediante la cinética de Monod.
- Para el cálculo del pH y de la concentración de  $H_2S$ , importantes por ser inhibidores de los procesos biológicos, es necesario considerar los procesos de disociación ácido-base. La inclusión de este tipo de reacciones en los modelos matemáticos puede llevarse a cabo de dos formas: asumiendo que los procesos ácido-base están gobernados por la cinética (Musvoto *et al.*, 2000), siendo necesario resolver en este caso un conjunto de ecuaciones diferenciales; o asumiendo que los procesos ácido-base están gobernados por el equilibrio, obteniéndose en este caso, un conjunto de ecuaciones algebraicas. La ventaja de la segunda metodología frente a la primera es que las constantes de equilibrio son conocidas, mientras que las constantes cinéticas son muy difíciles de obtener por las elevadas velocidades de los procesos ácido-base. A su vez, la segunda metodología puede aplicarse incluyendo en el modelo el balance de cargas, como está incluido en el

modelo ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) o incluyendo el balance de masa para el componente protón (Serralta *et al.*, 2004) tal y como se propone en el modelo BNRM2. En el modelo desarrollado se ha utilizado la metodología implementada en el modelo BNRM2, siendo necesario incluir el componente protón entre los componentes del modelo y calcular la variación de este componente asociada a los distintos procesos biológicos.

- La inhibición debida a la presencia en altas concentraciones de ácidos grasos volátiles no se incluye directamente, pero su efecto se encuentra implícito en la inhibición por pH.
- Los efectos inhibitorios asociados a elevadas concentraciones de sulfato, tal y como describen Al-Zuhair *et al.* (2008), no se incluyen en el modelo, debido a que en el afluente tratado no se alcanzan valores de sulfato que puedan afectar la velocidad de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras.
- Para los cálculos de los procesos de equilibrio se ha utilizado el programa MINTEQA2. Con este programa se puede representar químicamente cualquier sistema mediante un conjunto de componentes y un conjunto de especies, entendiendo por componente las entidades básicas a partir de las cuales se pueden formar especies y por especie a cualquier entidad química considerada. De esta manera, la concentración total de un componente es igual a la suma de las concentraciones de las especies en las que se encuentra dicho componente. Las principales ventajas de emplear este programa para realizar los cálculos de los procesos de equilibrio son: (1) MINTEQA2 es un *software* de distribución libre y de código abierto, con lo cual es posible adaptarlo a las necesidades propias, y (2) posee una extensa base de datos termodinámicos, adecuada para resolver una amplia abanico de problemas sin necesidad de introducir constantes de equilibrio adicionales.

En los apartados siguientes se describe el desarrollo del modelo matemático, incluyendo la definición de los componentes, la matriz de composición, los procesos considerados, la matriz estequiométrica y la cinética de los procesos.

## 4.1 Componentes del modelo

El modelo propuesto para representar los procesos biológicos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras consta de 11 componentes, 7 solubles ( $S_7$ ) y 4 particulados ( $X_7$ ). Estos componentes se definen a continuación:

### 4.1.1 Componentes solubles, $S$

$S_{Ac}$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: En este componente están incluidos el acetato y el ácido acético.

$S_H$  [ $mol_H \cdot L^{-3}$ ]: Protón. Suma de los protones libres más los contenidos en el resto de especies (Ecuación [4.1]).

$$S_H = [H^+] - [OH^-] + [HAc] + [HPr] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4] + [H_2S] - [S^{2-}] \quad [4.1]$$

En el programa MINTEQA2, las especies acetato, propionato,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $HS^-$  contienen cero protones, y por lo tanto, no están incluidas en la ecuación anterior.

$S_{H_2}$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: Hidrógeno. Subproducto generado en los sistemas de digestión anaerobia.

$S_{ig,C}$  [ $mol_C \cdot L^{-3}$ ]: Carbono inorgánico. Representa la concentración de todas las especies que forman el sistema ácido-base del carbonato (carbonato, bicarbonato y ácido carbónico). El  $H_2CO_3$  en agua se encuentra principalmente en forma de  $CO_2$ , por lo que su concentración también está incluida en este componente.

$S_S$  [ $M_S \cdot L^{-3}$ ]: Sulfuro. Representa la suma de las especies que forman el sistema ácido-base del sulfuro ( $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{2-}$ ).

$S_{SO_4}$  [ $M_S \cdot L^{-3}$ ]: Sulfato. Aceptor de electrones empleado por el grupo de bacterias sulfatorreductoras. Es la suma de las especies  $SO_4^{2-}$  y  $HSO_4^-$ .

$S_{VFA}$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: Productos de la fermentación excluyendo el ácido acético. Se incluyen en este componente los ácidos grasos volátiles que se generan en el proceso de fermentación (propiónico, butírico, valérico...). Para los cálculos estequiométricos se asume que  $S_{VFA}$  equivale a propionato.

#### 4.1.2 Componentes particulados, $X$

$X_{ASRO}$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: Bacterias sulfatorreductoras autótrofas. Grupo de bacterias que usan compuestos inorgánicos ( $S_{Ig,C}$ ) como fuente de carbono, hidrógeno como dador de electrones y sulfato como aceptor de electrones.

$X_{HSRO}$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Grupo de bacterias que usan ácidos grasos volátiles ( $S_{Ac}$  y  $S_{VFA}$ ) como fuente de carbono y como dador de electrones, y sulfato como aceptor de electrones.

$X_U$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: Materia orgánica inerte. Este material no se puede degradar. Puede ser una fracción del afluente o puede producirse en el proceso de lisis celular.

$X_{CB}$  [ $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ]: Sustrato lentamente biodegradable. Es un sustrato orgánico particulado y coloidal de alto peso molecular que necesita ser hidrolizado antes de estar disponible para la degradación. Se genera tras la muerte de las bacterias y forma parte del agua residual afluente.

## 4.2 Materiales a conservar

La estequiometría del modelo desarrollado se basa en la conservación de la masa de cuatro materiales: la DQO, el azufre, el carbono y los protones. Mediante la aplicación de la ecuación de continuidad (Ecuación [1.26]) se determinan los coeficientes estequiométricos de los componentes que intervienen en cada proceso.

$$\sum_{i=1}^n \nu_{j,i} \cdot i_{c,i} = 0 \quad [1.26]$$

Donde:

$\nu_{j,i}$ : Es el coeficiente estequiométrico del componente **i** en el proceso **j**.

$i_{c,i}$ : Es el contenido del material **c** por cada unidad del componente **i**, permite el paso de las unidades del componente **i** a las del material **c** al que se le aplica la ecuación de conservación.

Los factores de conversión necesarios para aplicar las ecuaciones de continuidad se muestran en la Tabla 4.1, denominada matriz de composición.

Tabla 4.1. Matriz de composición.

| Conservación de → |                    | DQO   | Azufre        | Carbono       | Protón             |
|-------------------|--------------------|-------|---------------|---------------|--------------------|
| Componente ↓      | Unidades           | g DQO | g S           | mol C         | mol H <sup>+</sup> |
| $S_{Ac}$          | g DQO              | 1     |               | 2/64          | 1/64               |
| $S_{VFA}$         | g DQO              | 1     |               | 3/112         | 1/112              |
| $S_{H2}$          | g DQO              | 1     |               |               |                    |
| $S_H$             | mol H <sup>+</sup> |       |               |               | -1                 |
| $S_{Igc}$         | mol C              |       |               | 1             | 2                  |
| $S_{SO4}$         | g S                | -2    | 1             |               | 2/32               |
| $S_S$             | g S                |       | 1             |               | 1/32               |
| $X_U$             | g DQO              | 1     | $i_{S_XU}$    | $i_{C_XU}$    |                    |
| $X_{CB}$          | g DQO              | 1     | $i_{S_XCB}$   | $i_{C_XCB}$   |                    |
| $X_{HSRO}$        | g DQO              | 1     | $i_{S_{Bio}}$ | $i_{C_{Bio}}$ |                    |
| $X_{ASRO}$        | g DQO              | 1     | $i_{S_{Bio}}$ | $i_{C_{Bio}}$ |                    |

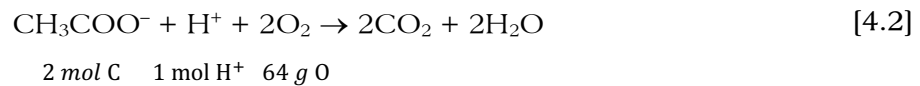
De la Tabla 4.1, cabe hacer énfasis sobre algunos de los factores de conversión:

#### Factores de conversión de la DQO:

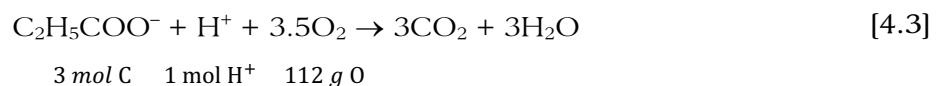
- Siguiendo la metodología empleada en los principales modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales, en los que se le asigna una DQO negativa a los componentes que son aceptores de electrones, se ha optado por asignar una DQO de 0 y -2 g DQO·g<sup>-1</sup> S al sulfuro y al sulfato, respectivamente.

#### Factores de conversión del Carbono:

- Un mol de acetato contiene dos moles de carbono y tiene una DQO de 64 g O<sub>2</sub> (Ecuación [4.2]), de esta manera, el contenido en carbono del componente  $S_{Ac}$  es  $\frac{2}{64}$  mol C·g<sup>-1</sup> DQO.



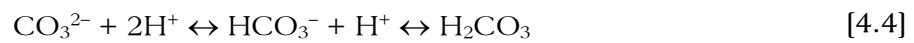
- Análogamente, un mol del componente  $S_{VFA}$  (que se asume que es propionato) contiene tres moles de carbono y tiene una DQO de 112 g O<sub>2</sub> (Ecuación [4.3]), por tanto, el contenido en carbono de este componente es  $\frac{3}{112}$  mol C·g<sup>-1</sup> DQO.



#### Factores de conversión de los Protones:

Los factores de conversión para los protones se han establecido en función de la nomenclatura empleada en el programa MINTEQA2, en donde a los iones CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y HS<sup>-</sup> se les asignan cero moles de H<sup>+</sup>.

- Cada mol de los componentes  $S_{Ac}$  y  $S_{VFA}$  tienen asociados un mol de protones (Ecuaciones [4.2] y [4.3]), entonces, los contenidos de protones para el  $S_{Ac}$  y  $S_{VFA}$  son respectivamente  $\frac{1}{64}$  y  $\frac{1}{112}$  mol  $H^+ \cdot g^{-1}$  DQO.
- Un mol del componente  $S_{IgC}$  tiene asociado dos moles de protones (Ecuación [4.4]), por tanto, el contenido de protones para el  $S_{IgC}$  es 2 mol  $H^+ \cdot mol^{-1}$  C.



- De igual manera, un mol del componente  $S_{SO_4}$  tiene asociado dos moles de protones (Ecuación [4.5]), entonces, el contenido de protones para el sulfato es  $\frac{2}{32}$  mol  $H^+ \cdot g^{-1}$  S.



- Finalmente, un mol del componente  $S_S$  tiene asociado dos moles de protones (Ecuación [4.6]), sin embargo, debido a que MINTEQA2 considera que las especies  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  y  $H_2S$  contienen respectivamente -1, 0 y 1 protones, el contenido de protones para el sulfuro es  $\frac{1}{32}$  mol  $H^+ \cdot g^{-1}$  S.



### 4.3 Procesos del modelo

El modelo propuesto incluye procesos gobernados por la cinética y procesos gobernados por el equilibrio.

### 4.3.1 Procesos gobernados por la cinética

Los procesos gobernados por la cinética tienen una velocidad determinada, y se calculan a partir de las ecuaciones de balance de materia. Las ecuaciones diferenciales obtenidas se integran con respecto al tiempo para obtener la variación de las concentraciones de los componentes en función del tiempo. Este modelo considera 5 procesos biológicos de transformación y 2 procesos físicos de transferencia de materia entre fases, estos procesos son:

1. Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas a partir de  $S_{VFA}$ .
2. Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas a partir de  $S_{Ac}$ .
3. Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas.
4. Lisis de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.
5. Lisis de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas.
6. Desabsorción de  $H_2S$ .
7. Desabsorción de  $CO_2$ .

En los apartados 4.3.1.1 a 4.3.1.5 se describen los procesos gobernados por la cinética considerados en este modelo.

#### 4.3.1.1 Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas a partir de $S_{VFA}$ y $S_{Ac}$

En el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas es necesario considerar tanto el proceso de catabolismo como el de anabolismo, a partir de los cuales se define la estequiometría de este proceso cinético. En la Figura 4.1 se presentan los diagramas simplificados de los procesos catabólicos y anabólicos involucrados en el proceso de crecimiento de las bacterias  $X_{HSRO}$  a partir de los sustratos  $S_{VFA}$  y  $S_{Ac}$ .



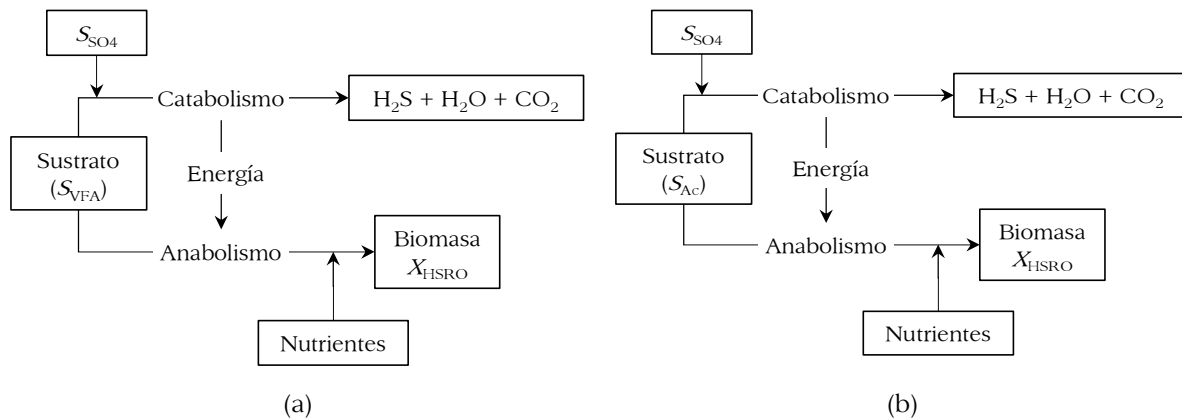


Figura 4.1. Diagrama de los procesos de catabolismo y anabolismo en el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas a partir de  $S_{VFA}$  (a) y  $S_{Ac}$  (b).

Para determinar los coeficientes estequiométricos se define el parámetro *Rendimiento celular*, que es la relación entre la biomasa formada y el sustrato consumido (Ecuación [4.7]). A partir de este coeficiente, se deduce que para producir 1 gramo de biomasa (medida como DQO), es necesario consumir  $\frac{1}{Y_{HSRO}}$  gramos de sustrato ( $S_{VFA}$  o  $S_{Ac}$ , para los procesos 1 y 2, respectivamente). Este parámetro es igual para los dos procesos debido a que se ha partido del supuesto de que las bacterias tienen igual afinidad por ambos sustratos. Aplicando las ecuaciones de continuidad para la DQO y el azufre, se determinan los coeficientes correspondientes a los componentes sulfato y sulfuro, respectivamente. En la Tabla 4.4 de la página 144 se presenta la matriz estequiométrica completa.

$$Y_{HSRO} = \frac{\text{Biomasa formada (mg DQO)}}{\text{DQO consumida (mg DQO)}} \quad [4.7]$$

La cinética de los procesos de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas fue establecida teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- El efecto de la concentración de sulfato en el crecimiento de las bacterias se ha incluido en la expresión cinética de este proceso mediante la cinética de Monod.

- Los sustratos empleados por las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas pueden ser tanto  $S_{VFA}$  como  $S_{Ac}$ , con igual afinidad por estos, y por tanto, se ha modelado la limitación del crecimiento debida al sustrato mediante la cinética de Monod y se ha incluido un factor de distribución para tener en cuenta la disponibilidad de cada uno de los sustratos (Ecuaciones [4.8] y [4.9], para los procesos 1 y 2, respectivamente).

$$\frac{S_{VFA}}{K_{VFA,HSRO} + S_{VFA}} \cdot \frac{S_{VFA}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \quad [4.8]$$

$$\frac{S_{Ac}}{K_{Ac,HSRO} + S_{Ac}} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \quad [4.9]$$

Donde:

$\frac{S_x}{K_{x,HSRO} + S_x}$ : Es la cinética de Monod para el componente **x**.

$\frac{S_x}{S_{VFA} + S_{Ac}}$ : Es el factor de distribución para el componente **x**.

- El sulfuro de hidrógeno, además de ser un subproducto del proceso, es un inhibidor de la actividad de las bacterias. Para incluir la influencia de este componente se ha empleado la cinética de inhibición no competitiva.
- La inhibición de la actividad de las bacterias a valores bajos y altos de pH se ha representado por la combinación de la cinética de Monod y la de inhibición no competitiva, normalizada con respecto al pH óptimo (Ecuación [4.10])

$$I_{pH,HSRO} = \frac{\frac{S_{[H]}}{K_{S,H,HSRO} + S_{[H]}} \cdot \frac{K_{I,H,HSRO}}{K_{I,H,HSRO} + S_{[H]}}}{\frac{S_{[H],opt}}{K_{S,H,HSRO} + S_{[H],opt}} \cdot \frac{K_{I,H,HSRO}}{K_{I,H,HSRO} + S_{[H],opt}}} \quad [4.10]$$

Donde:

$I_{pH,HSRO}$ : Es el factor de inhibición por pH para las bacterias  $X_{HSRO}$ .

$K_{S,H,HSRO}$  y  $K_{I,H,HSRO}$ : Son los coeficientes de semisaturación e inhibición por pH para las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas, respectivamente ( $\text{mol H}^+ \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$S_{[H],opt}$ : Es la concentración óptima de protones obtenida como  $\sqrt{K_{I,H,HSRO} \cdot K_{S,H,HSRO}}$

Las ecuaciones [4.11] y [4.12] muestran la cinética para los procesos de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas empleando como sustrato  $S_{VFA}$  y  $S_{Ac}$ , respectivamente.

$$r_1 = \mu_{HSRO,Max} \cdot \frac{S_{SO_4}}{K_{SO_4,HSRO} + S_{SO_4}} \cdot \frac{S_{VFA}}{K_{VFA,HSRO} + S_{VFA}} \cdot \frac{S_{VFA}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \cdot \frac{K_{I,[H_2S],HSRO}}{K_{I,[H_2S],HSRO} + S_{[H_2S]}} \cdot I_{pH,HSRO} \cdot X_{HSRO} \quad [4.11]$$

$$r_2 = \mu_{HSRO,Max} \cdot \frac{S_{SO_4}}{K_{SO_4,HSRO} + S_{SO_4}} \cdot \frac{S_{Ac}}{K_{Ac,HSRO} + S_{Ac}} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \cdot \frac{K_{I,[H_2S],HSRO}}{K_{I,[H_2S],HSRO} + S_{[H_2S]}} \cdot I_{pH,HSRO} \cdot X_{HSRO} \quad [4.12]$$

Donde:

$\mu_{HSRO,Max}$ : Es la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $\text{d}^{-1}$ ).

$K_{SO_4,HSRO}$ : Es la constante de semisaturación para el sulfato ( $\text{mg S-SO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$K_{VFA,HSRO}$ : Es la constante de semisaturación para los ácidos grasos volátiles ( $\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$K_{Ac,HSRO}$ : Es la constante de semisaturación para el acetato ( $\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$K_{I,[H_2S],HSRO}$ : Es la constante de inhibición para el sulfuro de hidrógeno ( $\text{mg S-H}_2\text{S} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

#### 4.3.1.2 Crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas

En la Figura 4.2 se muestran los procesos de catabolismo y anabolismo de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas, a partir de los cuales se define la estequiometría del proceso.

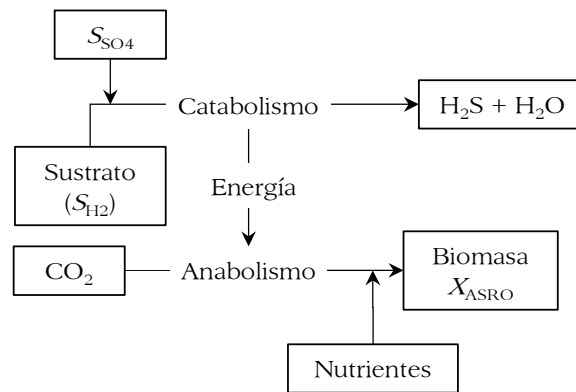


Figura 4.2. Diagrama de los procesos de catabolismo y anabolismo en el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas.

Análogo al parámetro definido para las bacterias  $X_{HSRO}$ , el *Rendimiento celular* para las bacterias sulfatorreductoras autótrofas es la relación entre la biomasa formada y el sustrato consumido (Ecuación [4.13]). Por tanto, para producir 1 gramo de  $X_{ASRO}$ , se consumen  $\frac{1}{Y_{ASRO}}$  gramos de  $S_{H2}$ . A partir de las ecuaciones de continuidad de la DQO y el azufre, se determinan los coeficientes correspondientes a los componentes sulfato y sulfuro. La matriz estequiométrica se puede ver en la Tabla 4.4 de la página 144.

$$Y_{ASRO} = \frac{\text{Biomasa formada (mg DQO)}}{\text{DQO consumida (mg DQO)}} \quad [4.13]$$

La cinética del proceso de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas fue definida teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- Los efectos de la limitación del aceptor de electrones  $S_{SO4}$  y el sustrato  $S_{H2}$  en el crecimiento de las bacterias, se han incluido en la ecuación cinética mediante la función de Monod.
- Además del dador de electrones, las bacterias sulfatorreductoras autótrofas requieren de una fuente de carbono inorgánico  $S_{Igc}$ . La necesidad de este

componente para el crecimiento de las bacterias se ha incluido en la ecuación de velocidad mediante la cinética de Monod.

- El sulfuro de hidrógeno también se incluye como un inhibidor de la actividad de este grupo de bacterias, haciendo uso de la cinética de inhibición no competitiva.
- La inhibición por pH se ha representado con una ecuación similar a la empleada para las bacterias  $X_{\text{HSRO}}$  (Ecuación [4.14])

$$I_{\text{pH,ASRO}} = \frac{\frac{S_{[\text{H}]}}{K_{\text{S,H,ASRO}} + S_{[\text{H}]}} \cdot \frac{K_{\text{I,H,ASRO}}}{K_{\text{I,H,ASRO}} + S_{[\text{H}]}}}{\frac{S_{[\text{H}],\text{opt}}}{K_{\text{S,H,ASRO}} + S_{[\text{H}],\text{opt}}} \cdot \frac{K_{\text{I,H,ASRO}}}{K_{\text{I,H,ASRO}} + S_{[\text{H}],\text{opt}}}} \quad [4.14]$$

Donde:

$I_{\text{pH,ASRO}}$ : Es el factor de inhibición por pH para las bacterias  $X_{\text{ASRO}}$ .

$K_{\text{S,H,ASRO}}$  y  $K_{\text{I,H,ASRO}}$ : Son los coeficientes de semisaturación e inhibición por pH para las bacterias sulfatorreductoras autótrofas, respectivamente ( $\text{mol H}^+ \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$S_{[\text{H}],\text{opt}}$ : Es la concentración óptima de protones obtenida como  $\sqrt{K_{\text{I,H,ASRO}} \cdot K_{\text{S,H,ASRO}}}$

La ecuación [4.15] representa la cinética para los procesos de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas.

$$r_3 = \mu_{\text{ASRO,Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}_4,\text{ASRO}} + S_{\text{SO}_4}} \cdot \frac{S_{\text{H}_2}}{K_{\text{H}_2,\text{ASRO}} + S_{\text{H}_2}} \cdot \frac{S_{\text{Ig,C}}}{K_{\text{Ig,C,ASRO}} + S_{\text{Ig,C}}} \cdot \frac{K_{\text{I,[H}_2\text{S]ASRO}}}{K_{\text{I,[H}_2\text{S]ASRO}} + S_{[\text{H}_2\text{S}]}} \cdot I_{\text{pH,ASRO}} \cdot X_{\text{ASRO}} \quad [4.15]$$

Donde:

$\mu_{\text{ASRO,Max}}$ : Es la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas ( $\text{d}^{-1}$ ).

$K_{\text{SO}_4,\text{ASRO}}$ : Es la constante de semisaturación para el sulfato ( $\text{mg S-SO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$K_{\text{H}_2,\text{ASRO}}$ : Es la constante de semisaturación para el hidrógeno ( $\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$K_{\text{Ig,C,ASRO}}$ : Es la constante de semisaturación para el carbono ( $\text{mol C} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$K_{I,[H_2S],ASRO}$  : Es la constante de inhibición para el sulfuro de hidrógeno (mg S-H<sub>2</sub>S·L<sup>-1</sup>).

#### 4.3.1.3 Lisis de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas

En el proceso de lisis bacteriana se genera materia orgánica suspendida inerte ( $X_U$ ) y materia orgánica suspendida lentamente biodegradable ( $X_{CB}$ ). Para definir la estequiometría de este proceso de lisis se define el parámetro  $f_{X_U,HSRO,lys}$ , que representa la fracción de  $X_U$  generada por unidad de biomasa. El proceso de lisis de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas se representa mediante una cinética de primer orden, siguiendo la forma característica de simular este tipo de procesos (Ecuación [4.16]).

$$r_4 = b_{HSRO} \cdot X_{HSRO} \quad [4.16]$$

Donde:

$b_{HSRO}$ : Es la velocidad de lisis de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas (d<sup>-1</sup>).

#### 4.3.1.4 Lisis de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas

La estequiometría y la cinética del proceso de lisis de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas son similares a las descritas en el apartado anterior para las bacterias  $X_{HSRO}$ . En la ecuación [4.17] se muestra la ecuación cinética de este proceso.

$$r_5 = b_{ASRO} \cdot X_{ASRO} \quad [4.17]$$

Donde:

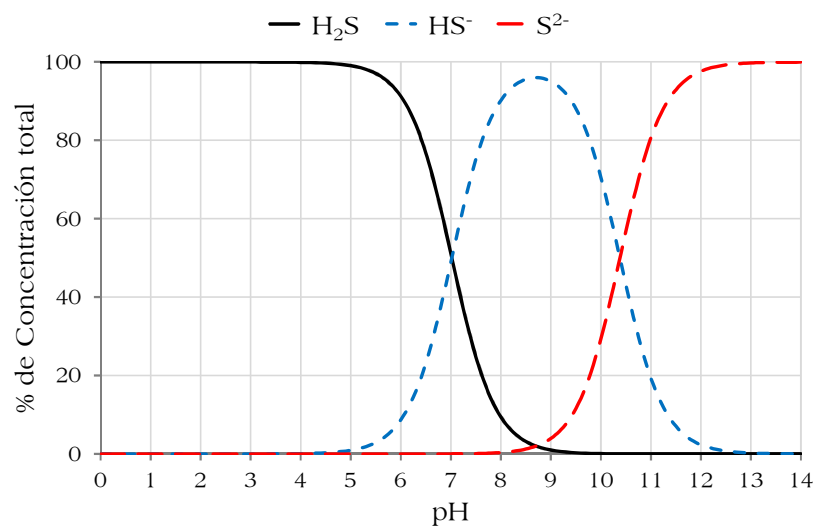
$b_{ASRO}$ : Es la velocidad de lisis de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas (d<sup>-1</sup>).

#### 4.3.1.5 Desabsorción de las especies gaseosas H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>

El sulfuro de hidrógeno se caracteriza por tener una alta solubilidad en agua, ligeramente superior a la del CO<sub>2</sub> y otros gases comunes. El componente sulfuro está conformado por la suma de tres especies químicas: H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup>. La

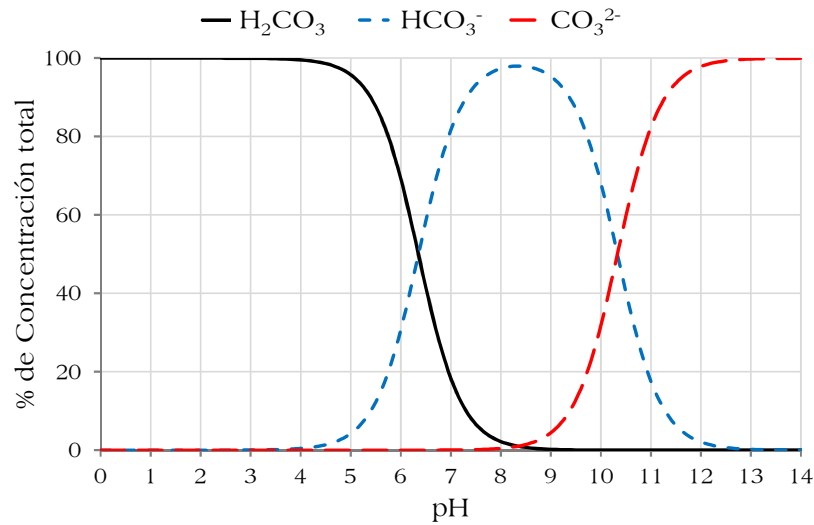
distribución de estas especies depende principalmente del pH (Figura 4.3) y de la temperatura. De las tres formas en las que está presente el sulfuro, la especie sujeta a intercambio con la fase gaseosa es  $\text{H}_2\text{S}$ , la cual predomina a valores bajos de pH. La importancia de tener en cuenta este proceso radica en que la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  impide el aprovechamiento energético del metano por su poder corrosivo y que es un inhibidor de la actividad de las bacterias.

El  $\text{CO}_2$  disuelto en agua da lugar a la formación de tres especies:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , cuya distribución depende del valor del pH (Figura 4.4) y de la temperatura. La desabsorción del dióxido de carbono es muy importante debido a que en la mayoría de sistemas el equilibrio entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  condiciona el pH del medio.



Fuente: Allison *et al.*, 1991.

Figura 4.3. Diagrama de dependencia del sulfuro con el pH (25 °C).



Fuente: Allison *et al.*, 1991.

Figura 4.4. Diagrama de dependencia del carbonato con el pH (25 °C).

Las ecuaciones cinéticas de los procesos de desabsorción se calculan como el producto entre el coeficiente de transferencia de materia y la diferencia entre la concentración de saturación y la concentración existente (Ecuaciones [4.18] y [4.19] para los procesos de desabsorción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, respectivamente). Cuando la concentración existente es superior a la de saturación el gas se transfiere desde la fase líquida a la fase gaseosa. En caso contrario, la especie gaseosa en cuestión se transfiere desde la fase gaseosa a la fase líquida.

$$r_6 = K_L a_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot (S_{[\text{H}_2\text{S}]} - S_{[\text{H}_2\text{S}]}^*) \quad [4.18]$$

$$r_7 = K_L a_{[\text{CO}_2]} \cdot (S_{[\text{CO}_2]} - S_{[\text{CO}_2]}^*) \quad [4.19]$$

Donde:

$K_L a_x$ : Es el coeficiente de transferencia ( $\text{d}^{-1}$ ).

$S_x$ : Es la concentración del componente  $x$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

$S_x^*$ : Es la concentración de saturación del componente  $x$  que depende de la fracción volumétrica del gas en la fase gaseosa ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).



### 4.3.2 Procesos gobernados por el equilibrio

Los procesos de disociación ácido-base, a diferencia de los gobernados por la cinética, se asume que ocurren instantáneamente, y se calculan mediante algoritmos basados en el equilibrio químico. El grado de disociación de cada componente depende del pH, la temperatura y la fuerza iónica, y se puede considerar un estado más que un proceso (Serralta, 2004). Los sistemas ácido-base incluidos en el modelo son los siguientes:

- hidrogenosulfato (bisulfato) – sulfato:  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ .
- ácido sulfhídrico – hidrogenosulfuro (bisulfuro) – sulfuro:  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ .
- ácido carbónico – bicarbonato – carbonato:  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .
- ácido acético – acetato:  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- ácido propiónico – propionato:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ .

La Tabla 4.2 muestra las reacciones de los distintos sistemas ácido-base considerados y los valores de las constantes de equilibrio correspondientes, para una temperatura de 25 °C y una fuerza iónica de cero.

Tabla 4.2. Reacciones ácido-base en las que participan los componentes considerados en el modelo.

| Reacción                                                                                        | Constante pK <sub>a</sub> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$                                   | 13.997                    |
| $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$                                  | 1.99                      |
| $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$                                   | 7.02                      |
| $\text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$                                        | 10.38                     |
| $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$                             | 6.352                     |
| $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$                                  | 10.329                    |
| $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$                   | 4.757                     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$ | 4.874                     |

Fuente: Allison *et al.*, 1991.

El conjunto de reacciones ácido-base puede describirse mediante un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales que incluyen: la expresión de la ley de acción de

masas para cada especie y un balance de materia para cada componente (Ecuaciones [1.28] y [1.29], respectivamente).

$$x_i = K_i \cdot \prod_{j=1}^{N_C} x_j^{a_{ij}} \quad [1.28]$$

$i = 1, 2, \dots, N_{sp}$  (número de especies)

$$T_j = \sum_{i=1}^{N_{sp}} a_{ij} \cdot C_i \quad [1.29]$$

$j = 1, 2, \dots, N_C$  (número de componentes)

Donde:

$x_i$ : Es la actividad de la especie  $i$ .

$x_j$ : Es la actividad del componente  $j$ .

$a_{ij}$ : Es el coeficiente estequiométrico del componente  $j$  especie  $i$ .

$K_i$ : Es la constante de equilibrio para la formación de la especie  $i$  corregida por temperatura con la ecuación de van't Hoff.

$T_j$ : Es la concentración total del componente  $j$ .

$C_i$ : Es la concentración de la especie  $i$ .

A partir de la aplicación de las expresiones anteriores a los distintos componentes y especies considerados en el modelo, se obtiene el conjunto de ecuaciones que se muestra en la Tabla 4.3. El procedimiento de resolución de las ecuaciones al aplicar el modelo a un sistema concreto implica la iteración secuencial entre las ecuaciones diferenciales de los procesos gobernados por la cinética y las ecuaciones algebraicas de los procesos gobernados por el equilibrio; proporcionando la evolución en función del tiempo de las concentraciones totales de los distintos componentes y de las distintas especies, respectivamente. En la Figura 4.5 se observa el esquema del proceso de resolución de las ecuaciones, mostrando como ejemplo como se obtiene la concentración total del componente sulfuro ( $S_S$ ), y las concentraciones de las especies asociadas a este componente:  $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{2-}$ .

Tabla 4.3. Ecuaciones del modelo para los procesos gobernados por el equilibrio.

---


$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-13.997}$$

$$\frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSO_4^-]} = 10^{-1.99}$$

$$\frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{[HS^-]} = 10^{-10.38}$$

$$\frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[H_2S]} = 10^{-17.4}$$

$$\frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.329}$$

$$\frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[H_2CO_3]} = 10^{-16.681}$$

$$\frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4.757}$$

$$\frac{[C_2H_5COO^-] \cdot [H^+]}{[C_2H_5COOH]} = 10^{-4.874}$$

$$[H^+] - [OH^-] + [HAc] + [HPr] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4] + [H_2S] - [S^{2-}] = S_H$$

$$[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4] = S_{SO_4}$$

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = S_S$$

$$[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = S_{I_{gC}}$$

$$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = S_{Ac}$$

$$[C_2H_5COO^-] + [C_2H_5COOH] = S_{VFA}$$


---

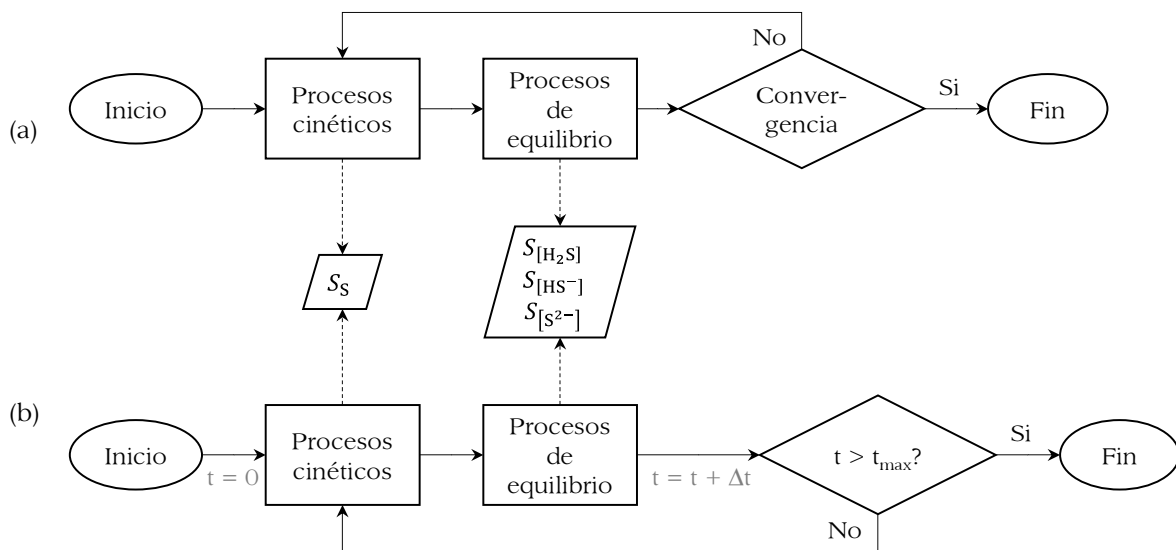


Figura 4.5. Esquema del proceso de resolución de las ecuaciones en: (a) estado estacionario y (b) estado transitorio.

#### 4.4 Matriz estequiométrica

En la Tabla 4.4 se presenta la matriz estequiométrica del modelo desarrollado.

Tabla 4.4. Matriz estequiométrica del modelo.

| Componente →                                    | $S_{Ac}$              | $S_{VFA}$             | $S_{H_2}$             | $S_H$              | $S_{lg,C}$     | $S_{SO_4}$                                           | $S_S$                             | $X_U$               | $X_{C_B}$               | $X_{HSRO}$ | $X_{ASRO}$ |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|----------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|------------|------------|
| Proceso ↓                                       | g DQO                 | g DQO                 | g DQO                 | mol H <sup>+</sup> | mol C          | g S                                                  | g S                               | g DQO               | g DQO                   | g DQO      | g DQO      |
| Crecimiento de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{VFA}$ |                       | $-\frac{1}{Y_{HSRO}}$ |                       | $\nu_{1,H}$        | $\nu_{1,lg,C}$ | $-\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}} - i_{S,Bio}$ | $\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 Y_{HSRO}}$ |                     |                         | 1          |            |
| Crecimiento de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{Ac}$  | $-\frac{1}{Y_{HSRO}}$ |                       |                       | $\nu_{2,H}$        | $\nu_{2,lg,C}$ | $-\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}} - i_{S,Bio}$ | $\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 Y_{HSRO}}$ |                     |                         | 1          |            |
| Crecimiento de $X_{ASRO}$                       |                       |                       | $-\frac{1}{Y_{ASRO}}$ | $\nu_{3,H}$        | $\nu_{3,lg,C}$ | $-\frac{1 - Y_{ASRO}}{2 \cdot Y_{ASRO}} - i_{S,Bio}$ | $\frac{1 - Y_{ASRO}}{2 Y_{ASRO}}$ |                     |                         |            | 1          |
| Lisis de $X_{HSRO}$                             |                       |                       |                       | $\nu_{4,H}$        | $\nu_{4,lg,C}$ | $\nu_{4,S}$                                          |                                   | $f_{XU_{HSRO},lys}$ | $1 - f_{XU_{HSRO},lys}$ | -1         |            |
| Lisis de $X_{ASRO}$                             |                       |                       |                       | $\nu_{5,H}$        | $\nu_{5,lg,C}$ | $\nu_{5,S}$                                          |                                   | $f_{XU_{ASRO},lys}$ | $1 - f_{XU_{ASRO},lys}$ |            | -1         |
| Desabsorción de H <sub>2</sub> S                |                       |                       |                       | $-\frac{1}{32}$    |                |                                                      | -1                                |                     |                         |            |            |
| Desabsorción de CO <sub>2</sub>                 |                       |                       |                       | -2                 | -1             |                                                      |                                   |                     |                         |            |            |

## 4.5 Cinética del modelo

En la Tabla 4.5 se presentan las ecuaciones cinéticas de los siete procesos incluidos en el modelo.

Tabla 4.5. Ecuaciones cinéticas del modelo.

| Proceso                                         | Velocidad de reacción                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Crecimiento de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{VFA}$ | $\mu_{HSRO,Max} \cdot \frac{S_{SO4}}{K_{SO4,HSRO} + S_{SO4}} \cdot \frac{S_{VFA}}{K_{VFA,HSRO} + S_{VFA}} \cdot \frac{S_{VFA}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \cdot \frac{K_{I,[H2S],HSRO}}{K_{I,[H2S],HSRO} + S_{[H2S]}} \cdot I_{pH,HSRO} \cdot X_{HSRO}$     |
| Crecimiento de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{Ac}$  | $\mu_{HSRO,Max} \cdot \frac{S_{SO4}}{K_{SO4,HSRO} + S_{SO4}} \cdot \frac{S_{Ac}}{K_{Ac,HSRO} + S_{Ac}} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \cdot \frac{K_{I,[H2S],HSRO}}{K_{I,[H2S],HSRO} + S_{[H2S]}} \cdot I_{pH,HSRO} \cdot X_{HSRO}$         |
| Crecimiento de $X_{ASRO}$                       | $\mu_{ASRO,Max} \cdot \frac{S_{SO4}}{K_{SO4,ASRO} + S_{SO4}} \cdot \frac{S_{H2}}{K_{H2,ASRO} + S_{H2}} \cdot \frac{S_{Ig,C}}{K_{Ig,C,ASRO} + S_{Ig,C}} \cdot \frac{K_{[H2S],ASRO}}{K_{I,[H2S],ASRO} + S_{[H2S]}} \cdot I_{pH,ASRO} \cdot X_{ASRO}$ |
| Lisis de $X_{HSRO}$                             | $b_{HSRO} \cdot X_{HSRO}$                                                                                                                                                                                                                          |
| Lisis de $X_{ASRO}$                             | $b_{ASRO} \cdot X_{ASRO}$                                                                                                                                                                                                                          |
| Desabsorción de $H_2S$                          | $KLa_{[H2S]} \cdot (S_{[H2S]} - S_{[H2S]}^*)$                                                                                                                                                                                                      |
| Desabsorción de $CO_2$                          | $KLa_{[CO2]} \cdot (S_{[CO2]} - S_{[CO2]}^*)$                                                                                                                                                                                                      |

## 4.6 Incorporación del modelo desarrollado al modelo BNRM2 e inclusión en el programa DESASS

Dentro de los objetivos de la presente tesis se incluye la incorporación del modelo matemático desarrollado en el modelo BNRM2 y la implementación de este en el *software* DESASS. De esta manera se conseguirá una simulación de los procesos que tienen lugar en una estación depuradora de una forma más aproximada a la realidad.

Los cambios que se han realizado al modelo BNRM2 se detallan a continuación:

- Se han incluido cuatro componentes nuevos, dos particulados y dos solubles: las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas  $X_{HSRO}$ , las bacterias sulfatorreductoras autótrofas  $X_{ASRO}$ , el sulfato  $S_{SO4}$  y el sulfuro  $S_S$ .

- Se han incorporado seis procesos cinéticos: Dos procesos de crecimiento para las bacterias  $X_{HSRO}$  a partir de dos sustratos; un proceso de crecimiento de las bacterias  $X_{ASRO}$ ; dos procesos de lisis, uno para cada grupo de bacterias; y un proceso de desabsorción del sulfuro de hidrógeno.
- Se han añadido los procesos de disociación ácido-base de las especies  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{2-}$ .

En la Tabla 4.6 se presentan los componentes y procesos del modelo BNRM2 ampliado (BNRM2a). En azul se destacan los nuevos componentes y procesos incorporados.

Tabla 4.6. Componentes y procesos del modelo BNRM2a.

|              | Componentes     | Procesos                                                                |
|--------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Solubles     | 1. $S_{O_2}$    | 1. Hidrólisis Aerobia                                                   |
|              | 2. $S_F$        | 2. Hidrólisis Anóxica                                                   |
|              | 3. $S_{Ac}$     | 3. Hidrólisis Anaerobia                                                 |
|              | 4. $S_{VFA}$    | 4. Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$                   |
|              | 5. $S_{NHx}$    | 5. Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$                |
|              | 6. $S_{NO_2}$   | 6. Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$               |
|              | 7. $S_{NO_3}$   | 7. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$ y $S_{NO_3}$      |
|              | 8. $S_{N_2}$    | 8. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$ y $S_{NO_3}$   |
|              | 9. $S_{PO_4}$   | 9. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$ y $S_{NO_3}$  |
|              | 10. $S_U$       | 10. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$ y $S_{NO_2}$     |
|              | 11. $S_{H_2}$   | 11. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$ y $S_{NO_2}$  |
|              | 12. $S_{CH_4}$  | 12. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$ y $S_{NO_2}$ |
|              | 13. $S_H$       | 13. Lisis de $X_{OHO}$                                                  |
|              | 14. $S_{SO_4}$  | 14. Almacenamiento de $X_{PAO,stor}$ a partir de $S_{Ac}$               |
|              | 15. $S_S$       | 15. Almacenamiento de $X_{PAO,stor}$ a partir de $S_{VFA}$              |
|              | 16. $S_{Mg}$    | 16. Almacenamiento aerobio de $X_{PAO,PP}$                              |
|              | 17. $S_K$       | 17. Almacenamiento anóxico ( $S_{NO_3}$ ) de $X_{PAO,PP}$               |
|              | 18. $S_{Ca}$    | 18. Almacenamiento anóxico ( $S_{NO_2}$ ) de $X_{PAO,PP}$               |
|              | 19. $S_{Fe}$    | 19. Crecimiento aerobio de $X_{PAO}$                                    |
|              | 20. $S_{Al}$    | 20. Crecimiento anóxico ( $S_{NO_3}$ ) de $X_{PAO}$                     |
|              | 21. $S_{Ig,C}$  | 21. Crecimiento anóxico ( $S_{NO_2}$ ) de $X_{PAO}$                     |
| Particulados | 22. $X_U$       | 22. Lisis de $X_{PAO}$                                                  |
|              | 23. $X_{CB}$    | 23. Lisis de $X_{PAO,PP}$                                               |
|              | 24. $X_{OHO}$   | 24. Lisis de $X_{PAO,stor}$                                             |
|              | 25. $X_{A00,r}$ | 25. Crecimiento aerobio de $X_{A00,r}$                                  |
|              | 26. $X_{A00,K}$ | 26. Lisis de $X_{A00,r}$                                                |
|              | 27. $X_{N00}$   | 27. Crecimiento aerobio de $X_{A00,K}$                                  |

Tabla 4.6 (continuación).

| Componentes        | Procesos                                                      |
|--------------------|---------------------------------------------------------------|
| 28. $X_{PAO}$      | 28. Lisis de $X_{AOO,K}$                                      |
| 29. $X_{PAO,Stor}$ | 29. Crecimiento aerobio de $X_{NOO}$                          |
| 30. $X_{PAO,PP}$   | 30. Lisis de $X_{NOO}$                                        |
| 31. $X_{AO}$       | 31. Hidrólisis Anaerobia                                      |
| 32. $X_{PRO}$      | 32. Crecimiento anaerobio de $X_{AO}$                         |
| 33. $X_{ACO}$      | 33. Lisis de $X_{AO}$                                         |
| 34. $X_{HMO}$      | 34. Crecimiento anaerobio de $X_{PRO}$                        |
| 35. $X_{HSRO}$     | 35. Lisis de $X_{PRO}$                                        |
| 36. $X_{ASRO}$     | 36. Crecimiento anaerobio de $X_{HMO}$                        |
| 37. $X_{TSS}$      | 37. Lisis de $X_{HMO}$                                        |
| 38. $X_{NVSS}$     | 38. Crecimiento anaerobio de $X_{ACO}$                        |
| 39. $X_{ACP}$      | 39. Lisis de $X_{ACO}$                                        |
| 40. $X_{Str}$      | 40. Crecimiento anaerobio de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{VFA}$ |
| 41. $X_{MAP}$      | 41. Crecimiento anaerobio de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{Ac}$  |
| 42. $X_{New}$      | 42. Lisis de $X_{HSRO}$                                       |
| 43. $X_{Viv}$      | 43. Crecimiento anaerobio de $X_{ASRO}$                       |
| 44. $X_{Var}$      | 44. Lisis de $X_{ASRO}$                                       |
| 45. $X_{Cal}$      | 45. Desabsorción de $S_{[CO2]}$                               |
| 46. $X_{HAP}$      | 46. Desabsorción de $S_{O2}$                                  |
|                    | 47. Desabsorción de $S_{CH4}$                                 |
|                    | 48. Desabsorción de $S_{H2}$                                  |
|                    | 49. Desabsorción de $S_{N2}$                                  |
|                    | 50. Desabsorción de $S_{[NH3]}$                               |
|                    | 51. Desabsorción de $S_{[H2S]}$                               |
|                    | 52. Precipitación de $X_{ACP}$                                |
|                    | 53. Disolución de $X_{ACP}$                                   |
|                    | 54. Precipitación de $X_{Str}$                                |
|                    | 55. Disolución de $X_{Str}$                                   |
|                    | 56. Precipitación de $X_{MAP}$                                |
|                    | 57. Disolución de $X_{MAP}$                                   |
|                    | 58. Precipitación de $X_{New}$                                |
|                    | 59. Disolución de $X_{New}$                                   |
|                    | 60. Precipitación de $X_{Viv}$                                |
|                    | 61. Disolución de $X_{Viv}$                                   |
|                    | 62. Precipitación de $X_{Var}$                                |
|                    | 63. Disolución de $X_{Var}$                                   |
|                    | 64. Precipitación de $X_{Cal}$                                |
|                    | 65. Disolución de $X_{Cal}$                                   |
|                    | 66. Precipitación de $X_{HAP}$                                |

En la Tabla 4.7 se muestran las ecuaciones cinéticas de los nuevos procesos incluidos en el modelo BNRM2a. Siguiendo la filosofía de modelo general del

BNRM2, se ha incluido en estos procesos la función de inhibición para el oxígeno y las funciones Monod de los nutrientes. Estas funciones *switch* no se incluyeron en el modelo de las bacterias sulfatorreductoras, debido a que en este caso de estudio se mantuvieron las condiciones anaerobias, y por lo tanto, se consideró despreciable la inhibición por oxígeno. Además, al tratarse de agua residual urbana, los nutrientes no representan una limitación a los procesos biológicos.

Tabla 4.7. Ecuaciones cinéticas de los nuevos procesos incorporados en el modelo BNRM2a.

| Proceso                                                           | Velocidad de reacción                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 40. Crecimiento de $X_{\text{HSRO}}$ a partir de $S_{\text{VFA}}$ | $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{VFA}} + S_{\text{Ac}}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH}} \cdot X_{\text{HSRO}}$ |
| 41. Crecimiento de $X_{\text{HSRO}}$ a partir de $S_{\text{Ac}}$  | $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{VFA}} + S_{\text{Ac}}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH}} \cdot X_{\text{HSRO}}$   |
| 42. Crecimiento de $X_{\text{ASRO}}$                              | $\mu_{\text{ASRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{Ig,C}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH}} \cdot X_{\text{ASRO}}$                                       |
| 43. Lisis de $X_{\text{HSRO}}$                                    | $b_{\text{HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}}$                                                                                                                                                                                                                                  |
| 44. Lisis $X_{\text{ASRO}}$                                       | $b_{\text{ASRO}} \cdot X_{\text{ASRO}}$                                                                                                                                                                                                                                  |
| 51. Desabsorción de $\text{H}_2\text{S}$                          | $KLa_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot (S_{[\text{H}_2\text{S}]} - S_{[\text{H}_2\text{S}]})$                                                                                                                                                                                 |

Donde:

$$M_i = \frac{S_i}{K_{S,i} + S_i}$$

$$I_i = \frac{K_{I,i}}{K_{I,i} + S_i}$$

Para poder llevar a cabo las simulaciones haciendo uso del modelo BNRM2a en el *software* DESASS fue necesario modificar el código del programa para incluir los nuevos componentes y procesos, actualizar la matriz estequiométrica y la matriz de composición, actualizar la base de datos para los cálculos de equilibrio químico y ampliar todas las subrutinas de cálculo en donde intervienen los nuevos componentes (v.g. cálculo de sedimentación, desabsorción de gases, etc.). Además



de la implementación del modelo, se incluyeron en el programa dos nuevos elementos de tratamiento: un biorreactor anaerobio de membranas y un reactor anaerobio (Figura 4.6).

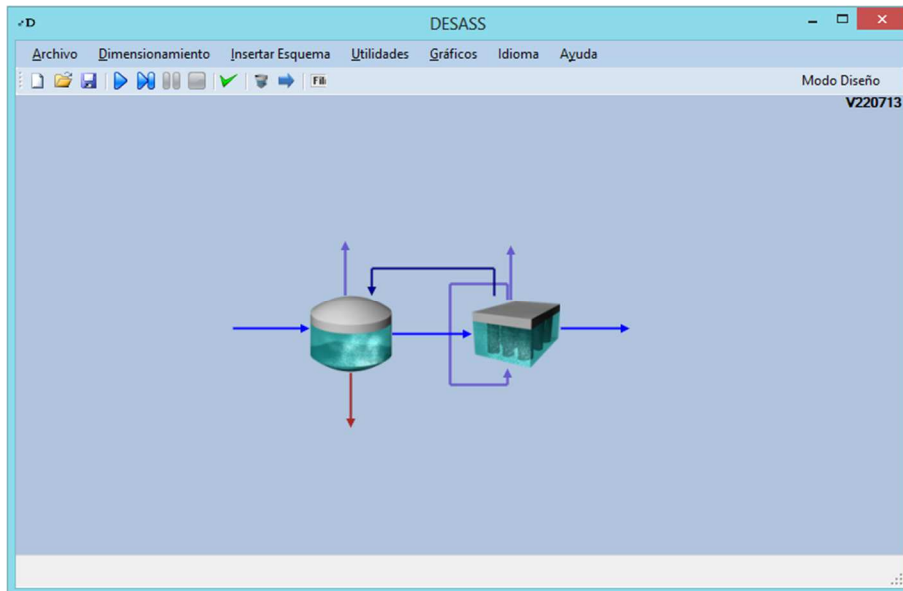


Figura 4.6 Pantalla de diseño del *software* DESASS, esquema del sistema SAnMBR.





# METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO





## 5. METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO

Para simular los procesos biológicos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras es necesario, además del modelo matemático, conocer los coeficientes estequiométricos y los parámetros cinéticos incluidos en dicho modelo. En la Tabla 5.1 se presentan todos los parámetros incluidos en el modelo desarrollado con los valores o rangos típicos encontrados en la bibliografía.

El objetivo de la calibración de los parámetros de un modelo matemático consiste en determinar sus valores numéricos de tal manera que el modelo sea capaz de predecir los resultados experimentales del proceso. Esta calibración se realiza mediante una serie de ensayos experimentales y la posterior simulación matemática del proceso buscando el mínimo error entre los valores predichos por el modelo y los datos experimentales. En este proceso de minimización de los errores se obtiene el valor de los parámetros del modelo que mejor ajustan los datos experimentales.

En un modelo matemático se pueden diferenciar dos tipos de parámetros: los de elevada influencia, que son aquellos en los que una pequeña variación de su valor afecta considerablemente a los resultados de la modelación; y los de baja influencia, en los que por el contrario grandes cambios en su valor no afectan de manera significativa a los resultados. Normalmente, la calibración del modelo se centra en los parámetros de elevada influencia, asignando valores típicos a los de baja influencia y/o reajustándolos en función de los resultados de la simulación.

El desarrollo de una metodología de calibración tiene como objetivo disponer de una estrategia estructurada y científica que permita determinar los parámetros del modelo de forma sistemática y minimizando los recursos empleados.

Tabla 5.1. Parámetros necesarios para el modelo matemático desarrollado.

| Parámetro                                        | Valor/Rango                                                       | Unidades                                                |                                       |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Coefficientes estequiométricos</b>            |                                                                   |                                                         |                                       |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas</b> |                                                                   |                                                         |                                       |
| $f_{X_U,HSRO,lys}$                               | Fracción $X_U$ generada en la lisis                               | 0.20 <sup>a,*</sup>                                     | adimensional                          |
| $Y_{HSRO}$                                       | Rendimiento celular de $X_{HSRO}$                                 | 0.01 <sup>b</sup> – 0.7599 <sup>c</sup>                 | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras autótrofas</b>   |                                                                   |                                                         |                                       |
| $f_{X_U,ASRO,lys}$                               | Fracción $X_U$ generada en la lisis                               | 0.20 <sup>a,*</sup>                                     | adimensional                          |
| $Y_{ASRO}$                                       | Rendimiento celular de $X_{ASRO}$                                 | 0.0366 <sup>d</sup> – 0.2212 <sup>e</sup>               | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           |
| <b>Parámetros cinéticos</b>                      |                                                                   |                                                         |                                       |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas</b> |                                                                   |                                                         |                                       |
| $\mu_{HSRO,Max}$                                 | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{HSRO}$          | 0.001 <sup>f</sup> (30 °C) – 2.75 <sup>g</sup> (30 °C)  | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{SO_4,HSRO}$                                  | Constante de semisaturación para el SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.15 <sup>h</sup> – 41.67 <sup>c</sup>                  | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $K_{VFA,HSRO}$                                   | Constante de semisaturación para los AGV                          | 15 <sup>h,i</sup> – 295 <sup>j,k</sup>                  | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{Ac,HSRO}$                                    | Constante de semisaturación para el acetato                       | 6.1 <sup>l</sup> – 220 <sup>d</sup>                     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{I,[H_2S],HSRO}$                              | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                  | 152 <sup>k</sup> – 600 <sup>i</sup>                     | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> |
| $K_{S,H,HSRO}$                                   | Constante de inhibición por pH bajo                               | 0.00001 <sup>m,*</sup>                                  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{I,H,HSRO}$                                   | Constante de inhibición por pH alto                               | 0.00063 <sup>m,*</sup>                                  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $b_{HSRO}$                                       | Velocidad de lisis de $X_{HSRO}$                                  | 0.01 <sup>b,d</sup> (30 °C) – 0.84 <sup>c</sup> (35 °C) | d <sup>-1</sup>                       |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras autótrofas</b>   |                                                                   |                                                         |                                       |
| $\mu_{ASRO,Max}$                                 | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{ASRO}$          | 0.977 <sup>d</sup> (30 °C) – 5.52 <sup>n</sup> (35 °C)  | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{SO_4,ASRO}$                                  | Constante de semisaturación para el SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.15 <sup>h</sup> – 6.4 <sup>j</sup>                    | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $K_{H_2,ASRO}$                                   | Constante de semisaturación para el H <sub>2</sub>                | 0.024 <sup>o</sup> – 0.1 <sup>d</sup>                   | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{Ig,C,ASRO}$                                  | Constante de semisaturación para el carbono                       | 0.000005 <sup>p,*</sup>                                 | mol C·L <sup>-1</sup>                 |
| $K_{I,[H_2S],ASRO}$                              | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                  | 148.8 <sup>o</sup> – 550 <sup>j,k</sup>                 | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> |
| $K_{S,H,ASRO}$                                   | Constante de inhibición por pH bajo                               | 0.00001 <sup>m,*</sup>                                  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{I,H,ASRO}$                                   | Constante de inhibición por pH alto                               | 0.00063 <sup>m,*</sup>                                  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $b_{ASRO}$                                       | Velocidad de lisis de $X_{ASRO}$                                  | 0.01 <sup>d</sup> (30 °C) – 0.06 <sup>j</sup> (30 °C)   | d <sup>-1</sup>                       |

<sup>a</sup> Siegrist *et al.*, 2002; <sup>b</sup> Martin-Ruel *et al.*, 2002; <sup>c</sup> Moosa *et al.*, 2002; <sup>d</sup> Fedorovich *et al.*, 2003; <sup>e</sup> Brandis & Thauer, 1981; <sup>f</sup> Visser, 1995; <sup>g</sup> O'Flaherty *et al.*, 1998; <sup>h</sup> Esposito *et al.*, 2009; <sup>i</sup> Omil *et al.*, 1996; <sup>j</sup> Alphenaar, 1994; <sup>k</sup> Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998; <sup>l</sup> Middleton & Lawrence, 1977; <sup>m</sup> Siegrist *et al.*, 1993; <sup>n</sup> Badziong & Thauer, 1978; <sup>o</sup> Hansford *et al.*, 2007; <sup>p</sup> Henze *et al.*, 1999.

\* Valor para otros grupos de microorganismos.

En el apartado 5.1 se realiza el análisis de sensibilidad del sistema con el objetivo de determinar los parámetros de elevada influencia del modelo y en los apartados posteriores se describe la metodología de calibración desarrollada para la determinación de estos parámetros.

## 5.1 Análisis de sensibilidad del sistema en estado estacionario

Para llevar a cabo el análisis de sensibilidad del sistema en estado estacionario es necesario calcular la sensibilidad de cada parámetro ( $S_{p_j}^{x_i}$ ) mediante simulación, para lo cual se emplea la ecuación [1.31].

$$S_{p_j}^{x_i} = \frac{\Delta x_i}{\Delta p_j} \cdot \frac{p_{j\text{NOM}}}{x_{i\text{NOM}}} \quad [1.31]$$

$j = 1, 2, \dots, p$  (número de parámetros)

Donde:

$S_{p_j}^{x_i}$ : Es la sensibilidad del parámetro  $p_j$  respecto de la variable de estado  $x_i$ .

$\Delta x_i$ : Es la variación de la variable de estado  $x_i$  cuando el parámetro  $p_j$  sufre una perturbación  $\Delta p_j$ .

$x_{i\text{NOM}}$ : Es el valor nominal de  $x_i$ .

$p_{j\text{NOM}}$ : Es el valor nominal de  $p_j$ .

Las consideraciones tenidas en cuenta para desarrollar el análisis de sensibilidad propuesto, se detallan a continuación:

- La sensibilidad del parámetro  $p_j$  respecto de la variable de estado  $x_i$  ( $S_{p_j}^{x_i}$ ) se obtiene modificando el parámetro  $p_j$  en la cantidad  $\Delta p_j^*$ , en sentido positivo y negativo, es decir, se realiza la simulación del sistema para dos valores del parámetro:  $p_j + \Delta p_j^*$  y  $p_j - \Delta p_j^*$ . En este trabajo se ha empleado un valor de

$\Delta p_j^*$  igual al 10% del valor del parámetro ( $\Delta p_j^* = 0.1 \cdot p_j$ ), por lo tanto, la ecuación [1.31] se puede expresar como muestra la ecuación [5.1].

$$S_{p_j}^{x_i} = \frac{\Delta x_i \cdot p_j}{\Delta p_j \cdot x_i} = \frac{\Delta x_i}{(p_j + \Delta p_j^*) - (p_j - \Delta p_j^*)} \cdot \frac{p_j}{x_i} = \frac{\Delta x_i}{(p_j + 0.1 \cdot p_j) - (p_j - 0.1 \cdot p_j)} \cdot \frac{p_j}{x_i}$$

$$= \frac{\Delta x_i}{0.2 \cdot p_j} \cdot \frac{p_j}{x_i} \quad [5.1]$$

$$S_{p_j}^{x_i} = \frac{\Delta x_i}{0.2 \cdot x_i}$$

- En este estudio se han considerado las concentraciones de DQOs, sulfato, sulfuro y ácidos grasos volátiles ( $S_{VFA} + S_{Ac}$ ) en el efluente; las concentraciones de DQO<sub>T</sub>, sólidos suspendidos totales, sólidos suspendidos volátiles y la alcalinidad en el licor mezcla; y, el caudal de biogás, el caudal de metano y el porcentaje de metano. Estas variables reflejan el comportamiento de los principales procesos que tienen lugar en un sistema anaerobio.
- El número de parámetros considerados en el análisis de sensibilidad del modelo propuesto son 28, incluyendo parámetros cinéticos y estequiométricos del modelo BNRM2 ampliado, correspondientes a los dos grupos de bacterias sulfatorreductoras.

Dado que se trata de un análisis de sensibilidad local los resultados obtenidos sólo son válidos para el punto elegido dentro de todo el posible espacio de valores de los parámetros. Por este motivo se considera muy importante que la elección del valor por defecto de los parámetros se realice teniendo en cuenta el sistema donde se va a aplicar el modelo. Los valores de los parámetros utilizados en este estudio de sensibilidad se muestran en la Tabla 5.2. Estos valores se han tomado de la bibliografía y de ensayos de laboratorio previos. Sin embargo, una vez calibrado el modelo se realiza nuevamente el análisis de sensibilidad para confirmar los resultados partiendo del nuevo valor de los parámetros.



Tabla 5.2. Valores de los parámetros utilizados en el análisis de sensibilidad.

| Parámetro                                        | Valor                                                           | Unidades                                    |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas</b> |                                                                 |                                             |
| $\mu_{\text{HSRO,Max}}$                          | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{\text{HSRO}}$ | 0.68 d <sup>-1</sup>                        |
| $b_{\text{HSRO}}$                                | Velocidad de lisis de $X_{\text{HSRO}}$                         | 0.087 d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}}$                    | Constante de semisaturación para el $\text{SO}_4^{2-}$          | 9.3 mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{VFA,HSRO}}$                            | Constante de semisaturación para los AGV                        | 8.0 mg DQO·L <sup>-1</sup>                  |
| $K_{\text{Ac,HSRO}}$                             | Constante de semisaturación para el acetato                     | 2.8 mg DQO·L <sup>-1</sup>                  |
| $K_{\text{NH}_x,\text{HSRO}}$                    | Constante de semisaturación para el $\text{NH}_4^+$             | 0.05 mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>  |
| $K_{\text{PO}_4,\text{HSRO}}$                    | Constante de semisaturación para el $\text{PO}_4^{3-}$          | 0.01 mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>  |
| $K_{\text{I,O}_2,\text{HSRO}}$                   | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>                  | 0.2 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>      |
| $K_{\text{I,NO}_3,\text{HSRO}}$                  | Constante de inhibición para el $\text{NO}_3^-$                 | 0.5 mg N-NO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{I,[H}_2\text{S]}\text{,HSRO}}$         | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                | 265 mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{S,H,HSRO}}$                            | Constante de inhibición por pH bajo                             | 0.00001 mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup> |
| $K_{\text{I,H,HSRO}}$                            | Constante de inhibición por pH alto                             | 0.00063 mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup> |
| $f_{\text{XU,HSRO,lys}}$                         | Fracción $X_U$ generada en la lisis                             | 0.2 adimensional                            |
| $Y_{\text{HSRO}}$                                | Rendimiento celular de $X_{\text{HSRO}}$                        | 0.36 mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO            |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras autótrofas</b>   |                                                                 |                                             |
| $\mu_{\text{ASRO,Max}}$                          | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{\text{ASRO}}$ | 1.68 d <sup>-1</sup>                        |
| $b_{\text{ASRO}}$                                | Velocidad de lisis de $X_{\text{ASRO}}$                         | 0.066 d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{\text{SO}_4,\text{ASRO}}$                    | Constante de semisaturación para el $\text{SO}_4^{2-}$          | 10.2 mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>  |
| $K_{\text{H}_2,\text{ASRO}}$                     | Constante de semisaturación para el H <sub>2</sub>              | 0.095 mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{\text{Ig,C,ASRO}}$                           | Constante de semisaturación para el carbono                     | 0.000005 mol C·L <sup>-1</sup>              |
| $K_{\text{NH}_x,\text{ASRO}}$                    | Constante de semisaturación para el $\text{NH}_4^+$             | 0.05 mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>  |
| $K_{\text{PO}_4,\text{ASRO}}$                    | Constante de semisaturación para el $\text{PO}_4^{3-}$          | 0.01 mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>  |
| $K_{\text{I,O}_2,\text{ASRO}}$                   | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>                  | 0.2 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>      |
| $K_{\text{I,NO}_3,\text{ASRO}}$                  | Constante de inhibición para el $\text{NO}_3^-$                 | 0.5 mg N-NO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{I,[H}_2\text{S]}\text{,ASRO}}$         | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                | 265 mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{S,H,ASRO}}$                            | Constante de inhibición por pH bajo                             | 0.00001 mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup> |
| $K_{\text{I,H,ASRO}}$                            | Constante de inhibición por pH alto                             | 0.00063 mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup> |
| $f_{\text{XU,ASRO,lys}}$                         | Fracción $X_U$ generada en la lisis                             | 0.2 adimensional                            |
| $Y_{\text{ASRO}}$                                | Rendimiento celular de $X_{\text{ASRO}}$                        | 0.16 mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO            |

La metodología seguida para calcular las sensibilidades de cada uno de los parámetros se describe a continuación:

- Se realiza la simulación con el valor del parámetro  $p_j$  y se obtienen los valores de las variables  $x_i$  ( $DQO_s$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_s$ ,  $AGV$ ,  $DQO_T$ ,  $X_{TSS}$ ,  $X_{VSS}$ ,  $ALK$ ,  $Q_{GAS}$ ,  $Q_{CH_4}$  y  $\%CH_4$ ).
- Se modifica el valor del parámetro  $p_j$ , sumando y restando el valor de  $\Delta p_j^*$ , obteniéndose los valores  $p_{j-} = p_j - 0.1 \cdot p_j$  y  $p_{j+} = p_j + 0.1 \cdot p_j$ .
- Se realizan las simulaciones con los parámetros  $p_{j-}$  y  $p_{j+}$ . Los valores de las variables obtenidos permiten calcular  $\Delta x_i$ .
- Se calcula la sensibilidad individual del parámetro  $p_j$  respecto de las 11 variables seleccionadas:  $S_{p_j}^{DQO_s}$ ,  $S_{p_j}^{S_{SO_4}}$ ,  $S_{p_j}^{S_s}$ ,  $S_{p_j}^{AGV}$ ,  $S_{p_j}^{DQO_T}$ ,  $S_{p_j}^{X_{TSS}}$ ,  $S_{p_j}^{X_{VSS}}$ ,  $S_{p_j}^{ALK}$ ,  $S_{p_j}^{Q_{GAS}}$ ,  $S_{p_j}^{Q_{CH_4}}$  y  $S_{p_j}^{\%CH_4}$ .

Estos cuatro pasos se repiten con cada uno de los parámetros del modelo. De esta manera, se obtiene una matriz  $S_{11 \times 28}$ , compuesta por las sensibilidades individuales  $S_{p_j}^{x_i}$ .

La sensibilidad individual permite analizar el efecto que ejerce cada parámetro sobre las variables de forma individual, sin embargo, la sensibilidad promedio  $\delta_j$  permite determinar la importancia de cada parámetro  $p_j$  sobre todas las variables de estado consideradas en el análisis. La medida de la sensibilidad  $\delta_j$  se calcula para cada parámetro aplicando la ecuación [1.32].

$$\delta_j = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (S_{p_j}^{x_i})^2} \quad [1.32]$$

Donde:

$\delta_j$ : Determina la sensibilidad promedio de la respuesta del modelo a una perturbación en el valor del parámetro  $p_j$ , dado que considera cuanto influye un parámetro en todas las variables analizadas.

N: Es el conjunto de variables de estado consideradas en el análisis de sensibilidad en estado estacionario.

En la Tabla 5.3 se muestran los valores obtenidos de  $\delta_j$  para cada uno de los parámetros del modelo, ordenados de mayor a menor.

Tabla 5.3. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo.

| No. | Parámetro                 | $\delta_j$ | No. | Parámetro                 | $\delta_j$ |
|-----|---------------------------|------------|-----|---------------------------|------------|
| 1   | $Y_{\text{HSRO}}$         | 1.1255     | 15  | $K_{\text{I,H,HSRO}}$     | 0.0374     |
| 2   | $\mu_{\text{HSRO,Max}}$   | 0.7692     | 16  | $K_{\text{I,O2,HSRO}}$    | 0.0365     |
| 3   | $b_{\text{HSRO}}$         | 0.6925     | 17  | $K_{\text{S,H,HSRO}}$     | 0.0269     |
| 4   | $Y_{\text{ASRO}}$         | 0.5500     | 18  | $K_{\text{I,NO3,ASRO}}$   | 0.0069     |
| 5   | $K_{\text{SO4,HSRO}}$     | 0.4999     | 19  | $K_{\text{I,[H2S],ASRO}}$ | 0.0063     |
| 6   | $f_{\text{XU,HSRO,lys}}$  | 0.1633     | 20  | $K_{\text{I,H,ASRO}}$     | 0.0018     |
| 7   | $K_{\text{Ac,HSRO}}$      | 0.1466     | 21  | $K_{\text{I,O2,ASRO}}$    | 0.0017     |
| 8   | $K_{\text{I,NO3,HSRO}}$   | 0.1329     | 22  | $K_{\text{S,H,ASRO}}$     | 0.0013     |
| 9   | $K_{\text{I,[H2S],HSRO}}$ | 0.1249     | 23  | $K_{\text{PO4,HSRO}}$     | 0.0009     |
| 10  | $\mu_{\text{ASRO,Max}}$   | 0.0867     | 24  | $K_{\text{NH4,HSRO}}$     | 0.0008     |
| 11  | $f_{\text{XU,ASRO,lys}}$  | 0.0650     | 25  | $K_{\text{VFA,HSRO}}$     | 0.0007     |
| 12  | $K_{\text{H2,ASRO}}$      | 0.0572     | 26  | $K_{\text{PO4,ASRO}}$     | 0.0000     |
| 13  | $K_{\text{SO4,ASRO}}$     | 0.0524     | 27  | $K_{\text{NH4,ASRO}}$     | 0.0000     |
| 14  | $b_{\text{ASRO}}$         | 0.0464     | 28  | $K_{\text{Ig,C,ASRO}}$    | 0.0000     |

En los primeros puestos de la tabla anterior se enumeran los parámetros del modelo que tienen mayor sensibilidad ( $Y_{\text{HSRO}}$ ,  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$ ,  $b_{\text{HSRO}}$ ,  $Y_{\text{ASRO}}$  y  $K_{\text{SO4,HSRO}}$ ), y por lo tanto, son los que poseen mayor influencia en la respuesta del modelo. Estos parámetros son los que, en la medida de lo posible, deben ser determinados experimentalmente.

Los coeficientes de corrección de la temperatura no fueron incluidos en el análisis de sensibilidad porque al tratarse de un estudio en estado estacionario la temperatura permanece constante y, por lo tanto, la importancia de este parámetro va a depender de la temperatura a la que se realice el estudio. Sin embargo, para simular el estado

transitorio de la planta (con variaciones significativas en la temperatura) se deben determinar los coeficientes de temperatura debido a que las velocidades de crecimiento y de muerte de los microorganismos, dos parámetros de elevada influencia, son función de la temperatura. La importancia relativa de estos coeficientes frente a cambios de temperatura se muestra en el gráfico de la Figura 5.1, donde una variación del 2 % en el valor de  $\theta_{\text{HSRO},\mu}$  modifica considerablemente el valor de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  cuando la temperatura de trabajo se aleja de la de referencia, obteniéndose incrementos en el valor de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  del 10.4, 21.9 y 34.6 % cuando la temperatura es mayor a la de referencia en 5, 10 y 15 °C, respectivamente.

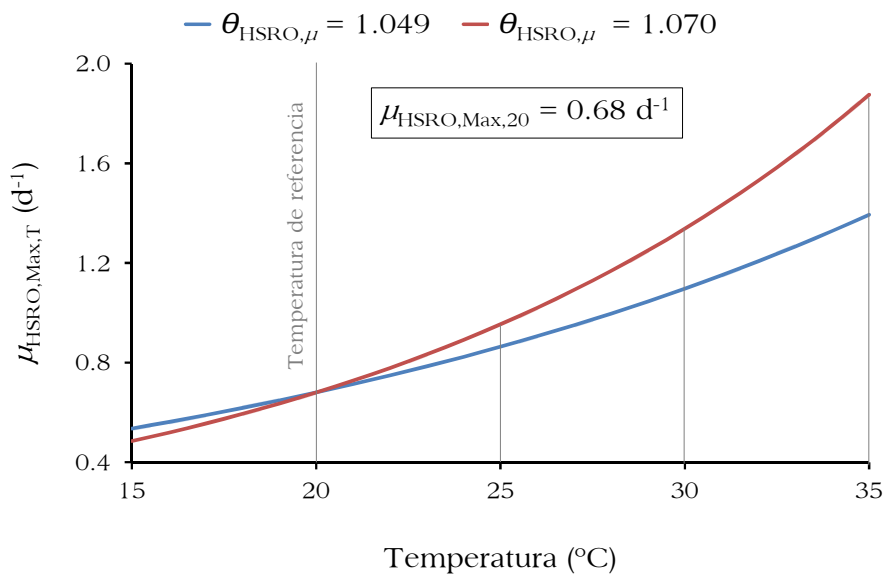


Figura 5.1. Efecto de  $\theta_{\text{HSRO},\mu}$  en la variación de la velocidad máxima específica de crecimiento de  $X_{\text{HSRO}}$  en función de la temperatura.

El análisis de sensibilidad individual permite establecer sobre qué variables, de las 11 seleccionadas, ejercen mayor influencia los parámetros del modelo (Figura 5.2). De esta figura se puede destacar que las variables que se ven más afectadas por los parámetros de mayor influencia, y que por lo tanto deben ser tenidas en cuenta en la calibración son:  $S_{\text{SO}_4}$ ,  $Q_{\text{GAS}}$ ,  $Q_{\text{CH}_4}$  y  $\% \text{CH}_4$ .

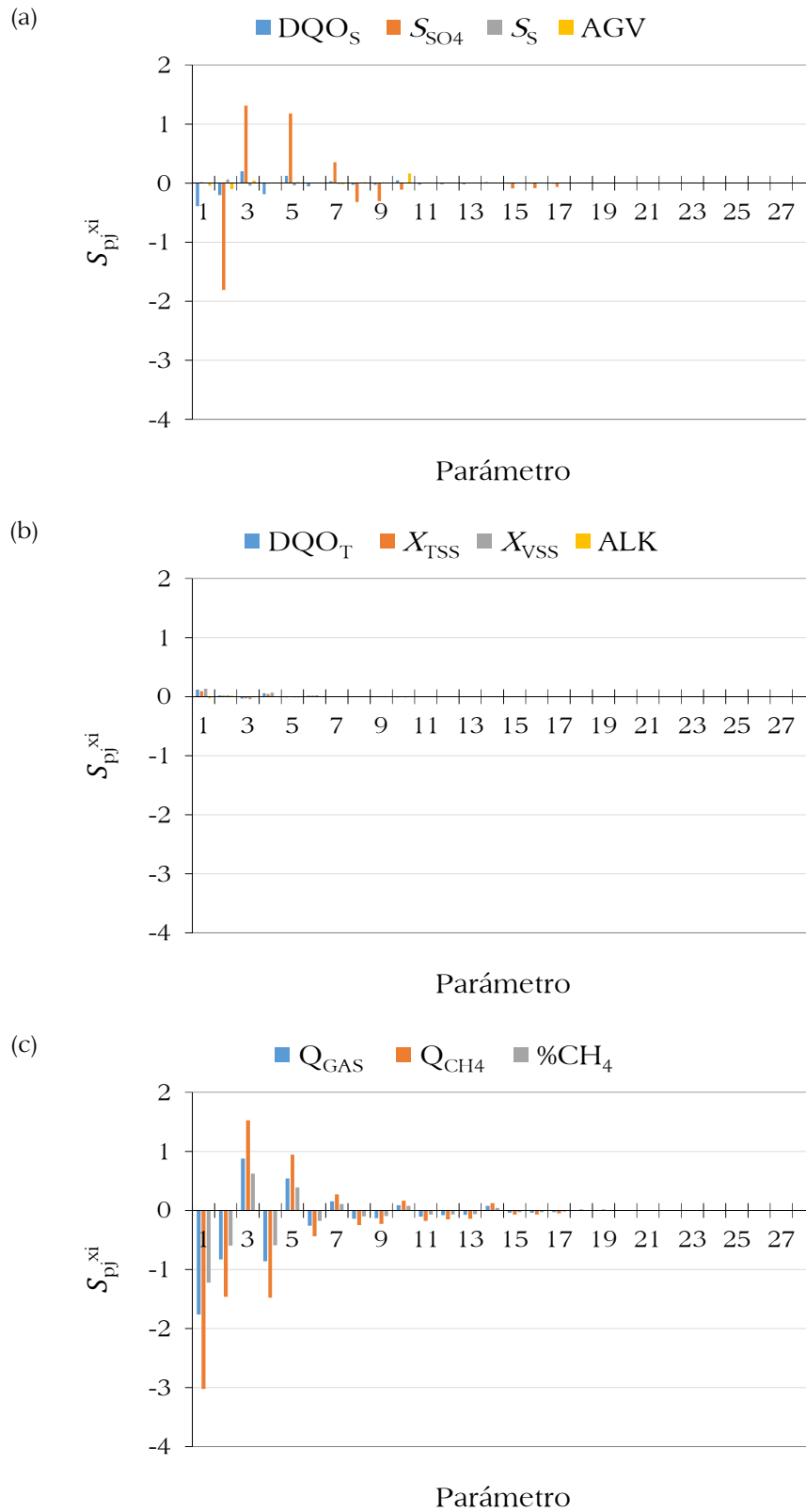


Figura 5.2. Efecto de los parámetros sobre las 11 variables de seguimiento del proceso seleccionadas. Medidas en el efluente (a), el licor mezcla (b) y el biogás (c).

## 5.2 Descripción de la metodología de calibración

La metodología de calibración desarrollada en la presente tesis consta de dos partes: (1) la determinación selectiva de los parámetros de elevada influencia asociados con las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas mediante experimentos en discontinuo (calibración *off-line*), realizados en el laboratorio empleando fango proveniente de la planta SAnMBR; y (2) el ajuste, mediante la simulación de la planta SAnMBR, de los demás parámetros del modelo utilizando métodos de optimización matemática.

Los parámetros de elevada influencia para las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas calibrados mediante ensayos *off-line* de laboratorio son:  $Y_{\text{HSRO}}$ ,  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$ ,  $b_{\text{HSRO}}$ ,  $K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}}$ ,  $\theta_{\mu,\text{HSRO}}$  y  $\theta_{b,\text{HSRO}}$ . También se ha determinado experimentalmente la constante de semisaturación para el acetato  $K_{\text{Ac,HSRO}}$ , aunque se trata de un parámetro de menor influencia. Esta parte de la calibración se basa en el aislamiento de los diferentes procesos que intervienen en el sistema estudiado, midiendo las velocidades de consumo de sulfato y AGV para conocer la evolución del proceso. Adicionalmente, en algunos experimentos se ha determinado la concentración inicial de bacterias  $X_{\text{HSRO}}$  presente en el fango.

En condiciones de funcionamiento normal de la planta, las concentraciones de sulfato y de ácidos grasos volátiles en el fango son despreciables, por lo tanto, los experimentos se deben realizar lo antes posible tras la toma de muestra de fango para evitar que los procesos de hidrólisis aporten ácidos grasos volátiles.

En los apartados siguientes se describe la metodología propuesta para calibrar los parámetros de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas y para la determinación de la concentración inicial de bacterias sulfatorreductoras.

### 5.3 Determinación del rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas

El rendimiento celular ( $Y_{\text{HSRO}}$ ) fue definido en el capítulo anterior como la cantidad de biomasa formada por unidad de sustrato consumido (Ecuación [4.7]).

$$Y_{\text{HSRO}} = \frac{\text{Biomasa formada (mg DQO)}}{\text{DQO consumida (mg DQO)}} \quad [4.7]$$

Por otra parte, de la matriz estequiométrica (Tabla 4.4 página 144) se deduce que para el crecimiento de 1 gramo de bacterias (medido como DQO) se necesitan  $\frac{1-Y_{\text{HSRO}}}{2 \cdot Y_{\text{HSRO}}}$  g de sulfato (medido como azufre), por lo tanto, la cantidad de biomasa formada se calcula conforme a la ecuación [5.2].

$$\text{Biomasa formada} = \frac{2 \cdot Y_{\text{HSRO}}}{1 - Y_{\text{HSRO}}} \cdot \text{Sulfato consumido} \quad [5.2]$$

Reemplazando la ecuación [5.2] en la [4.7] y despejando  $Y_{\text{HSRO}}$  se obtiene la ecuación para la determinación del rendimiento celular (Ecuación [5.3]).

$$Y_{\text{HSRO}} = 1 - \frac{2 \cdot \Delta\text{Sulfato}}{\Delta\text{DQO}} \quad [5.3]$$

Donde:

$\Delta\text{Sulfato}$  y  $\Delta\text{DQO}$ : Son el sulfato y el sustrato consumidos durante un período de tiempo  $\Delta t$  (mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup> y mg DQO·L<sup>-1</sup>, respectivamente)

Teniendo en cuenta el razonamiento anterior, la metodología para la determinación experimental del rendimiento en el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas (Figura 5.3) consiste en medir el sulfato consumido para la oxidación de una determinada cantidad de sustrato ( $S_{\text{Ac}}$  y/o  $S_{\text{VFA}}$ ). Para este tipo de ensayos se adiciona al fango cantidades conocidas de sustrato y sulfato, teniendo en cuenta que

ninguno se convierta en limitante de la reacción, y se mide la evolución de estos componentes (Figura 5.4). Con los datos experimentales se calcula el valor de  $Y_{HSRO}$  aplicando la ecuación [5.3].

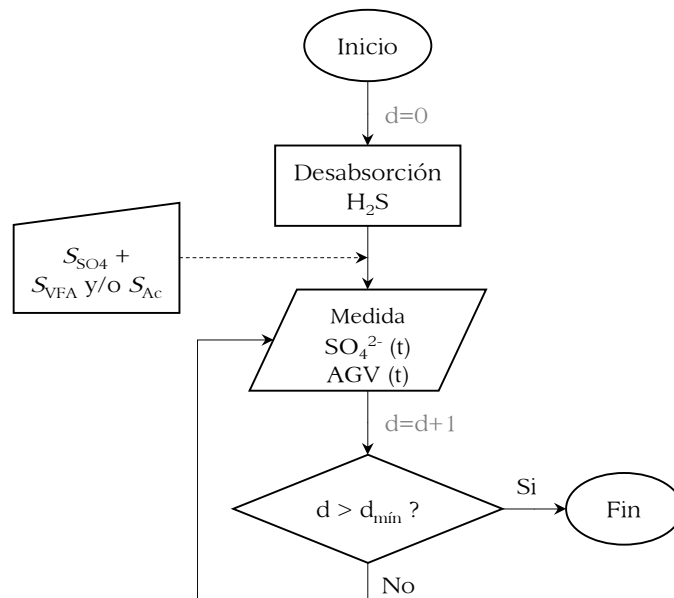


Figura 5.3. Esquema de la metodología experimental para la determinación del rendimiento celular.

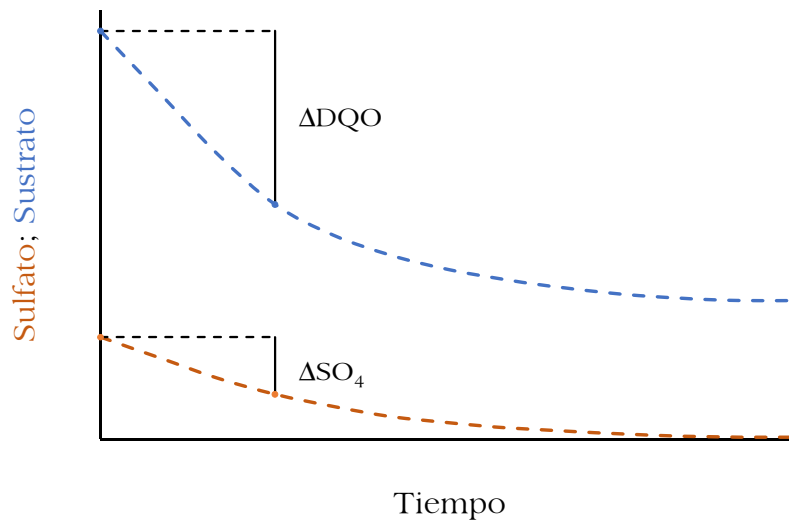


Figura 5.4. Comportamiento típico del sulfato y el sustrato en un experimento de determinación del rendimiento celular.



#### 5.4 Determinación de la constante de semisaturación para el sulfato

La constante de semisaturación para el sulfato  $K_{SO_4,HSRO}$  es la concentración de sulfato para la cual la velocidad específica de crecimiento de las bacterias es exactamente igual a la mitad de la velocidad máxima específica (Figura 5.5).

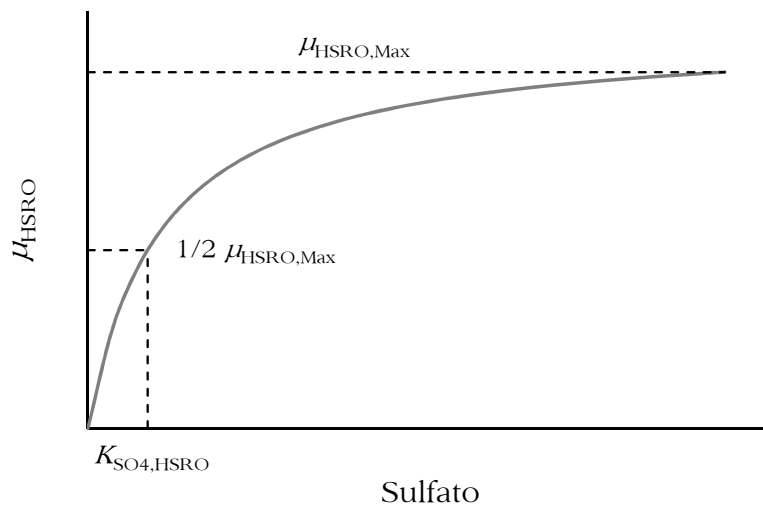


Figura 5.5. Definición de la constante de semisaturación para el sulfato.

La metodología para la determinación experimental de este parámetro consiste en adicionar al fango una cantidad conocida de sulfato y medir su concentración en función del tiempo (para determinar su evolución) hasta el completo agotamiento de este componente (Figura 5.6). En este experimento es importante que el único factor limitante del crecimiento de las bacterias sea el sulfato, y por tanto, se adiciona sustrato en exceso y se elimina el sulfuro del medio (mediante burbujeo con nitrógeno). Los resultados de este experimento se ajustan a la ecuación diferencial del balance de sulfato en estado estacionario (Ecuación [5.4]).

$$\frac{dS_{SO_4}}{dt} = -\frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}} \cdot \mu_{HSRO,Max} \cdot M_{SO_4} \cdot \left( M_{VFA} \cdot \frac{S_{VFA}}{S_{VFA} + S_{Ac}} + M_{Ac} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \right) \cdot I_{[H_2S]} \cdot I_{pH,HSRO} \cdot X_{HSRO} \quad [5.4]$$

Asumiendo que durante el experimento tanto la concentración de bacterias como el pH del medio no cambian significativamente y que las funciones *switch* de los

sustratos y el sulfuro tienen valores cercanos a la unidad, la ecuación [5.4] se puede simplificar obteniéndose la ecuación [5.5] que integrada mediante el método de diferencias finitas da lugar a la ecuación [5.6].

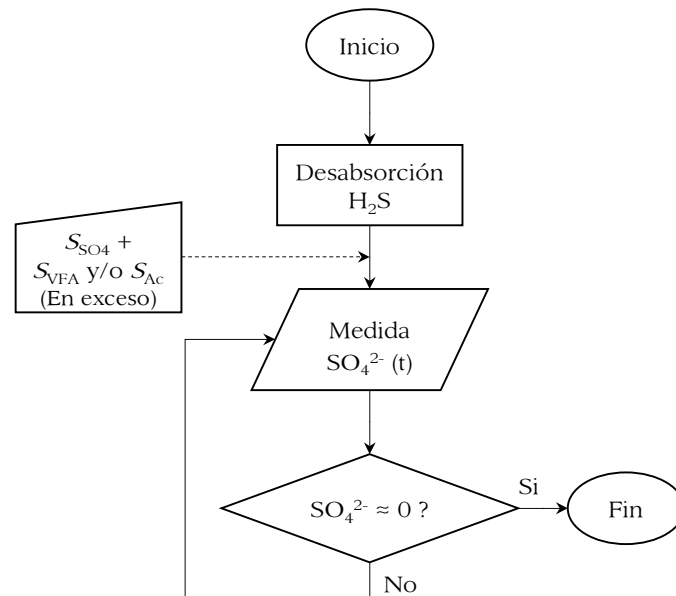


Figura 5.6. Esquema de la metodología experimental para la determinación de la constante de semisaturación para el sulfato.

$$\frac{dS_{SO4}}{dt} = -K_1 \cdot \frac{S_{SO4}}{K_{SO4,HSRO} + S_{SO4}} \quad [5.5]$$

$$S_{SO4_{t+\Delta t}} = S_{SO4_t} - K_1 \cdot \frac{S_{SO4_t}}{K_{SO4,HSRO} + S_{SO4_t}} \cdot \Delta t \quad [5.6]$$

Donde:

$$K_1 = \frac{1 - Y_{HSRO}}{2 \cdot Y_{HSRO}} \cdot \mu_{HSRO,Max} \cdot X_{HSRO}$$

Los valores de  $K_1$  y  $K_{SO4,HSRO}$  se determinan ajustando las predicciones del modelo a la evolución de la concentración de sulfato medido experimentalmente.

## 5.5 Determinación de la constante de semisaturación para el sustrato

La metodología descrita en este apartado se ha realizado para el acetato, pero es aplicable para cualquier sustrato que puedan consumir las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

Los experimentos para la determinación de la constante de semisaturación para el acetato ( $K_{Ac,HSRO}$ ) (Figura 5.7) consiste en adicionar sulfato en exceso (de tal manera que en ningún momento del experimento sea limitante del proceso de crecimiento) y una cantidad conocida de acetato para, posteriormente, medir su evolución. En este tipo de experimentos se debe garantizar que no haya presencia de un sustrato diferente al que se está calibrando. La variación con el tiempo de la concentración de sustrato se ajusta a las correspondientes ecuaciones diferenciales de balance de  $S_{Ac}$  (Ecuación [5.7]).

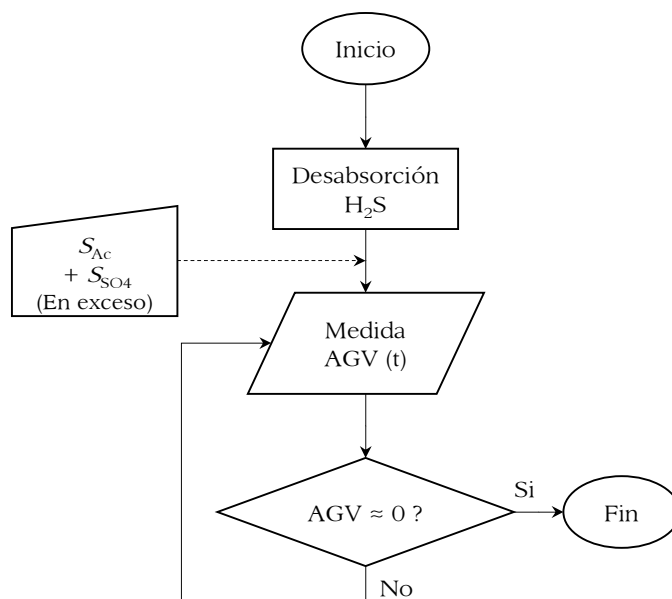


Figura 5.7. Esquema de la metodología experimental para la determinación de la constante de semisaturación para el acetato.

$$\frac{dS_{Ac}}{dt} = -\frac{1}{Y_{HSRO}} \cdot \mu_{HSRO,Max} \cdot M_{SO4} \cdot M_{Ac} \cdot \frac{S_{Ac}}{S_{VFA} + S_{Ac}} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH,HSRO} \cdot X_{HSRO} \quad [5.7]$$

Asumiendo que la concentración de bacterias no cambia significativamente durante el experimento, que el factor de distribución es igual a la unidad porque no hay presencia de sustratos diferentes al calibrado y que las demás funciones *switch* se pueden aproximar a uno debido a que hay sulfato en exceso y que tanto el sulfuro como el pH no inhiben el proceso, la ecuación [5.7] se puede simplificar obteniéndose la ecuación [5.8].

$$\frac{dS_{Ac}}{dt} = -K_2 \cdot \frac{S_{Ac}}{K_{Ac,HSRO} + S_{Ac}} \quad [5.8]$$

Donde:

$$K_2 = \frac{1}{Y_{HSRO}} \cdot \mu_{HSRO,Max} \cdot X_{HSRO}$$

Integrando esta ecuación mediante el método de diferencias finitas, se obtiene la ecuación [5.9].

$$S_{Ac_{t+\Delta t}} = S_{Ac_t} - K_2 \cdot \frac{S_{Ac_t}}{K_{Ac,HSRO} + S_{Ac_t}} \cdot \Delta t \quad [5.9]$$

Los valores de  $K_2$  y  $K_{Ac,HSRO}$  se determinan ajustando las predicciones del modelo a la evolución de la concentración de acetato medida experimentalmente.

## 5.6 Determinación de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas

Para calcular el producto entre la velocidad máxima específica de crecimiento y la concentración de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $\mu_{HSRO,Max} \cdot X_{HSRO}$ ) se utilizan los valores de las pendientes de consumo de sulfato y/o de consumo de sustrato calculadas en los experimentos de determinación del rendimiento celular. Partiendo de que en este tipo de ensayos las concentraciones de sulfato y sustrato

no son limitantes del crecimiento y que no hay inhibición por ácido sulfhídrico ni por pH, las ecuaciones diferenciales de balance, tanto de sulfato (Ecuación [5.4]) como de acetato (Ecuación [5.7]) se pueden simplificar y reordenar, obteniéndose las ecuaciones [5.10] y [5.11], respectivamente.

$$\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}} = \frac{-2 \cdot Y_{\text{HSRO}} \cdot \frac{dS_{\text{SO}_4}}{dt}}{1 - Y_{\text{HSRO}}} \quad [5.10]$$

$$\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}} = -Y_{\text{HSRO}} \cdot \frac{dS_{\text{Ac}}}{dt} \quad [5.11]$$

De los experimentos de determinación del rendimiento celular se conocen las pendientes de las rectas que representan el consumo de sulfato ( $\frac{dS_{\text{SO}_4}}{dt}$ ) y de acetato ( $\frac{dS_{\text{Ac}}}{dt}$ ), y el valor del parámetro  $Y_{\text{HSRO}}$ , por lo tanto, reemplazando estos valores en las ecuaciones anteriores se obtiene el producto  $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$ .

También es posible calcular el producto  $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$  a partir de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  obtenidas en los experimentos de determinación de la constante de semisaturación para el sulfato y para el acetato, respectivamente. Despejando de la definición de estas constantes el producto  $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$  se obtienen las ecuaciones [5.12] y [5.13].

$$\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}} = K_1 \cdot \frac{2 \cdot Y_{\text{HSRO}}}{1 - Y_{\text{HSRO}}} \quad [5.12]$$

$$\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}} = K_2 \cdot Y_{\text{HSRO}} \quad [5.13]$$

Para determinar el valor experimental de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  es necesario conocer la concentración de bacterias presente en el fango. En el apartado 5.6.1 se presenta la metodología propuesta para estimar este valor.

### 5.6.1 Estimación de la concentración de bacterias

La metodología empleada para la determinación de la concentración de bacterias se basa en la aplicación de técnicas moleculares y de análisis microbiológico (Carretero, *n.d.*), junto con analíticas sencillas de laboratorio. Concretamente se utilizan los siguientes parámetros medidos en el fango:

- **DQO suspendida.** Calculada como la diferencia entre la  $DQO_T$  y la  $DQO_S$  determinadas siguiendo la metodología detallada en el apartado 3.3.1.
- **Porcentaje de sólidos suspendidos volátiles.** Calculada a partir de los valores medidos de ST y SV, siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.3.1.
- **Fracción de microorganismos.** Para determinar la fracción de partículas presentes en la muestra que corresponde a microorganismos se ha empleado la técnica de citometría de flujo (citómetro de flujo FACS-Canto II de *Becton Dickinson*, 2 láseres de 488 y 645 nm) utilizando un marcador fluorescente (Ioduro de propidio).
- **Proporción de microorganismos vivos.** Mediante citometría de flujo, utilizando dos marcadores fluorescentes (Syto 9 e Ioduro de propidio) para determinar la viabilidad celular, es decir, la fracción de microorganismos vivos y no vivos.
- **Porcentaje de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.** Mediante la técnica de hibridación fluorescente in situ (FISH, del inglés, *fluorescence in situ hybridization*) se cuantifica la proporción de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas presentes en la muestra con respecto al total de microorganismos viables, siguiendo la técnica propuesta por Borrás (2008). Las sondas seleccionadas para cuantificar las bacterias son: EUBmix (total de microorganismos), SRB385 (Orden *Desulfovibrionales*) y SRB385Db (Familia *Desulfobacteraceae*).

En la Figura 5.8 se muestra la clasificación de partículas realizada a partir de los parámetros descritos, que permiten la cuantificación de la concentración de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

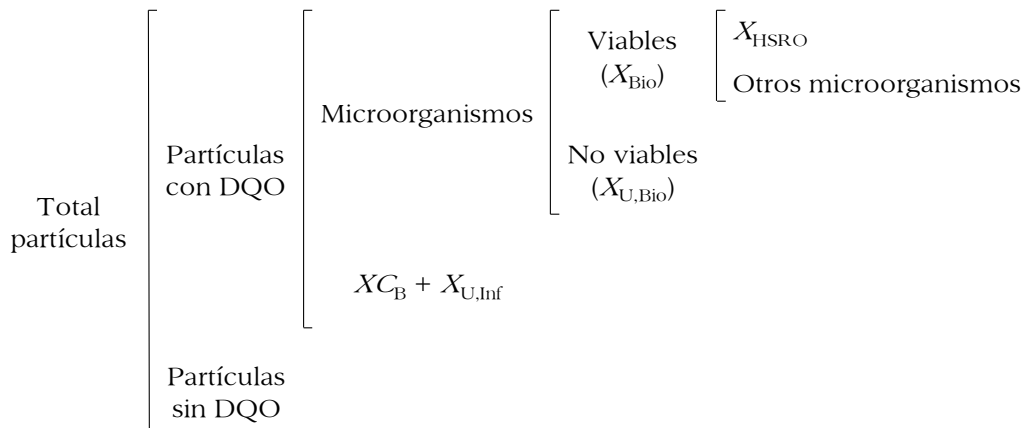


Figura 5.8. Clasificación de partículas en la determinación de la concentración de bacterias sulfatorreductoras.

La estimación de la concentración de bacterias se basa en la resolución del balance de DQO suspendida en el reactor (Ecuación [5.14]).

$$DQO_{SUS} = X_{Bio} + X_{U,Bio} + X_{C_B} + X_{U,Inf} \quad [5.14]$$

Donde:

$X_{Bio}$ : Es el sumatorio de la concentración de los microorganismos viables presentes en la muestra de fango ( $mg\ DQO \cdot L^{-1}$ ).

$X_{U,Bio}$ : Es la materia orgánica inerte producida en el proceso de lisis celular ( $mg\ DQO \cdot L^{-1}$ ).

$X_{U,Inf}$ : Es la materia orgánica inerte acumulada en el fango proveniente del agua residual afluente ( $mg\ DQO \cdot L^{-1}$ ).

Para determinar la concentración de  $X_{Bio}$  se ha asumido que la relación entre la concentración de bacterias y la  $DQO_{SUS}$  es proporcional a la relación entre la cantidad de partículas viables y las partículas con DQO (calculado como el total de partículas multiplicado por el porcentaje de sólidos volátiles) tal y como se muestra en la ecuación [5.15].

$$\frac{X_{Bio}}{DQO_{SUS}} = \frac{\text{Partículas Viables}}{\text{Total partículas} \cdot \frac{\%SV}{100}} \quad [5.15]$$

Despejando  $X_{Bio}$  de la ecuación anterior y multiplicando por el porcentaje de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas se determina la concentración de  $X_{HSRO}$  presente en la muestra (Ecuación [5.16]).

$$X_{HSRO} = \frac{\text{Partículas Viabiles}}{\text{Total partículas} \cdot \frac{\%SV}{100}} \cdot DQO_{SUS} \cdot \frac{\% X_{HSRO}}{100} \quad [5.16]$$

### 5.7 Determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas

La metodología para la determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas  $b_{HSRO}$  (Figura 5.9) consiste en dejar a las bacterias en ausencia de sulfato durante un tiempo suficientemente largo para que mueran y periódicamente burbujear nitrógeno para extraer el  $H_2S$  del medio, añadir sulfato y medir la velocidad de consumo de sulfato (SUR, del inglés *sulphate uptake rate*). Los resultados de este experimento muestran un descenso del valor de la SUR con el tiempo (Figura 5.10), directamente relacionado con la disminución en la concentración de bacterias.

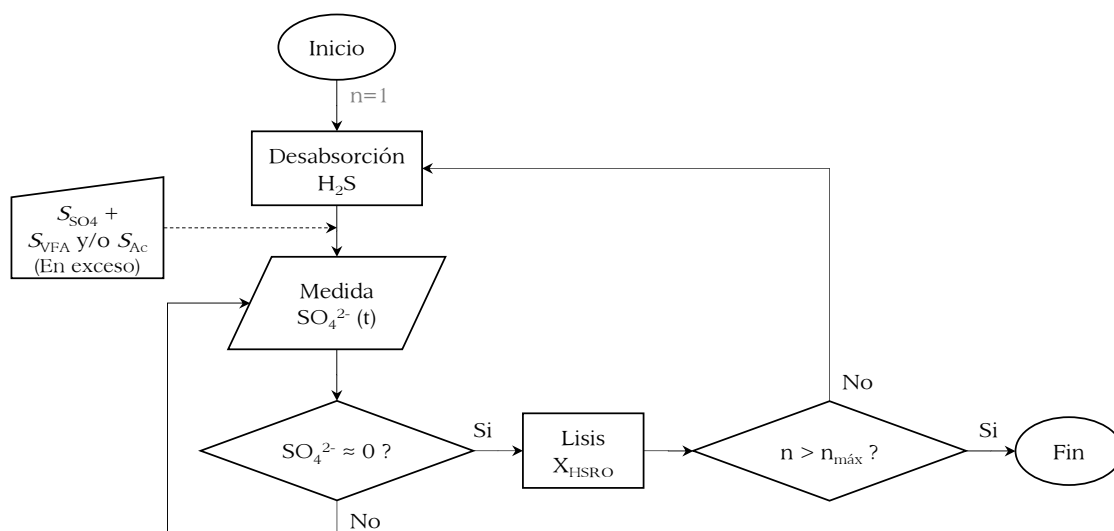


Figura 5.9. Esquema de la metodología experimental para la determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.



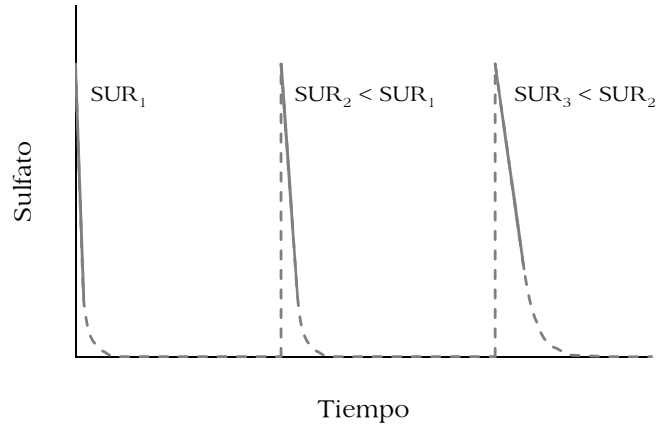


Figura 5.10. Evolución de sulfato en un experimento de determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras.

El cambio de concentración de las bacterias en función del tiempo está representado por la ecuación de balance de  $X_{\text{HSRO}}$  (Ecuación [5.17]), donde el primer término representa los procesos de crecimiento (a partir de  $S_{\text{VFA}}$  y  $S_{\text{Ac}}$ ), y el segundo representa el proceso de lisis. La evolución de la concentración de sulfato es representada por la ecuación [5.4] (página 165).

$$\frac{dX_{\text{HSRO}}}{dt} = \mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot \left( M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{VFA}} + S_{\text{Ac}}} + M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{VFA}} + S_{\text{Ac}}} \right) \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot I_{\text{pH,HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}} - b_{\text{HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}} \quad [5.17]$$

Teniendo en cuenta que en este tipo de experimentos la concentración de sustrato está en exceso, gracias a los procesos de hidrólisis, y que tanto la concentración de ácido sulfhídrico como el pH no están en niveles que puedan inhibir el proceso, las ecuaciones [5.17] y [5.4] se pueden simplificar, obteniéndose las ecuaciones [5.18] y [5.19], respectivamente.

$$\frac{dX_{\text{HSRO}}}{dt} = \mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}} + S_{\text{SO}_4}} \cdot X_{\text{HSRO}} - b_{\text{HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}} \quad [5.18]$$

$$\frac{dS_{\text{SO}_4}}{dt} = - \frac{1 - Y_{\text{HSRO}}}{2 \cdot Y_{\text{HSRO}}} \cdot \mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}} + S_{\text{SO}_4}} \cdot X_{\text{HSRO}} \quad [5.19]$$

Integrando las ecuaciones anteriores mediante el método de diferencias finitas, se obtienen las ecuaciones [5.20] y [5.21]. Conocidos los parámetros  $X_{\text{HSRO}}$  (al inicio del ensayo),  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$ ,  $K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}}$  e  $Y_{\text{HSRO}}$ , para el sistema en estudio, el valor de  $b_{\text{HSRO}}$  se determina ajustando los valores experimentales de sulfato a estas ecuaciones, mediante un método de optimización matemática.

$$X_{\text{HSRO}_{t+\Delta t}} = X_{\text{HSRO}_t} + \left( \mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4 t}}{K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}} + S_{\text{SO}_4 t}} \cdot X_{\text{HSRO}_t} - b_{\text{HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}_t} \right) \cdot \Delta t \quad [5.20]$$

$$S_{\text{SO}_4_{t+\Delta t}} = S_{\text{SO}_4 t} - \frac{1 - Y_{\text{HSRO}}}{2 \cdot Y_{\text{HSRO}}} \cdot \mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4 t}}{K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}} + S_{\text{SO}_4 t}} \cdot X_{\text{HSRO}_t} \cdot \Delta t \quad [5.21]$$

## 5.8 Determinación del efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas

Tal y como se mencionó en la introducción, la temperatura es un factor que tiene gran influencia sobre los procesos biológicos, por lo tanto, es importante incluir una expresión que permita corregir los parámetros del modelo en función de la temperatura. Con este objetivo se ha aplicado la ecuación de Arrhenius modificada (Ecuación [1.18]) para describir su efecto sobre dos tipos de parámetros cinéticos contemplados en el modelo: las velocidades máximas de crecimiento específico y las velocidades de muerte de los microorganismos.

$$k_T = k_{T_{ref}} \cdot \theta^{(T-T_{ref})} \quad [1.18]$$

Donde:

$k_T$ : Es el coeficiente de velocidad a la temperatura  $T$ .

$k_{T_{ref}}$ : Es el coeficiente de velocidad a la temperatura de referencia  $T_{ref}$ .

$\theta$ : Es el coeficiente de temperatura.

$T$  y  $T_{ref}$ : Son las temperaturas de operación y de referencia, respectivamente ( $^{\circ}\text{C}$ ).

La metodología empleada para determinar el valor del coeficiente de corrección por temperatura consiste en realizar experimentos de calibración de los parámetros  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  y  $b_{\text{HSRO}}$  en paralelo a diferentes temperaturas. Con los parámetros determinados para cada temperatura, se pueden determinar los coeficientes de corrección por temperatura para la velocidad de crecimiento y la velocidad de muerte de las bacterias, a partir de las ecuaciones [5.22] y [5.23], respectivamente.

$$\theta_{\mu,\text{HSRO}} = \left( \frac{\mu_T}{\mu_{T_{ref}}} \right)^{\frac{1}{T-T_{ref}}} \quad [5.22]$$

$$\theta_{b,\text{HSRO}} = \left( \frac{b_T}{b_{T_{ref}}} \right)^{\frac{1}{T-T_{ref}}} \quad [5.23]$$





CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS  
Y VALIDACIÓN DEL MODELO:  
RESULTADOS Y DISCUSIÓN





## 6. CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS Y VALIDACIÓN DEL MODELO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, los cuales incluyen: los principales datos experimentales de la operación y seguimiento de la planta SAnMBR, los resultados experimentales de los ensayos de calibración *off-line* de los parámetros del modelo matemático desarrollado, el ajuste de los parámetros de elevada influencia no determinados experimentalmente y la validación del modelo mediante la simulación de la planta SAnMBR.

### 6.1 Operación y seguimiento de la planta SAnMBR

La planta SAnMBR a escala demostración se encuentra en funcionamiento desde febrero de 2010. En el proceso de puesta en marcha se empleó como inóculo una pequeña cantidad de biomasa (5% del volumen del reactor) proveniente del digestor anaerobio de la EDAR de la cuenca del Carraixet. Los parámetros de operación fijados fueron: TRC de 60 días, TRH de 12 horas y temperatura de 20 °C. Los resultados experimentales más destacables durante este período fueron los valores elevados de AGV en el efluente, la baja producción de biogás y una elevada eficiencia en la eliminación de sulfato, concluyendo que existía una inhibición del proceso de metanogénesis (Durán *et al.* 2010). Debido a los problemas mencionados se tomó la decisión de iniciar nuevamente el proceso bajo condiciones diferentes. En la segunda puesta en marcha (abril de 2010) se utilizó una cantidad considerable de biomasa (40% del volumen del reactor), se mantuvieron los valores de TRC y TRH pero se activó el control de temperatura con una consigna de 33 °C, consiguiendo unos resultados adecuados.

La planta SAnMBR ha sido alimentada con agua residual proveniente de la salida del sistema de pretratamiento de la EDAR de la cuenca del Carraixet. Los datos medios de la caracterización del agua afluyente a la planta para el período experimental en el que se encuentra enmarcada esta tesis, que comprende 930 días de operación ininterrumpida, se muestran en la Tabla 6.1, destacando la baja DQO soluble y la elevada concentración de sulfato. La desviación estándar de los datos muestra la gran variabilidad observada en el agua residual.

Tabla 6.1. Datos medios de la caracterización del agua residual afluyente a la planta SAnMBR.

| Parámetro        | Unidades                              | Valor medio | Desviación estándar |
|------------------|---------------------------------------|-------------|---------------------|
| DQO <sub>T</sub> | mg·L <sup>-1</sup>                    | 597.9       | 266.2               |
| DQO <sub>s</sub> | mg·L <sup>-1</sup>                    | 83.3        | 22.0                |
| DBO <sub>T</sub> | mg·L <sup>-1</sup>                    | 391.4       | 140.8               |
| DBO <sub>s</sub> | mg·L <sup>-1</sup>                    | 64.3        | 19.7                |
| AGV              | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | 8.1         | 7.9                 |
| Amonio           | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | 32.8        | 9.0                 |
| Fosfato          | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | 4.1         | 1.7                 |
| Sulfato          | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | 108.3       | 20.0                |
| SST              | mg·L <sup>-1</sup>                    | 312.4       | 181.6               |
| SSV              | mg·L <sup>-1</sup>                    | 250.9       | 146.9               |
| Alcalinidad      | mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> | 337.7       | 64.5                |

La variación de los principales parámetros de operación: tiempo de retención celular, tiempo de retención hidráulico y temperatura del sistema, se presentan en la Figura 6.1. La operación de la planta SAnMBR se ha dividido en 13 períodos experimentales fijados por los cambios en estos tres parámetros operacionales (Tabla 3.1, página 104).



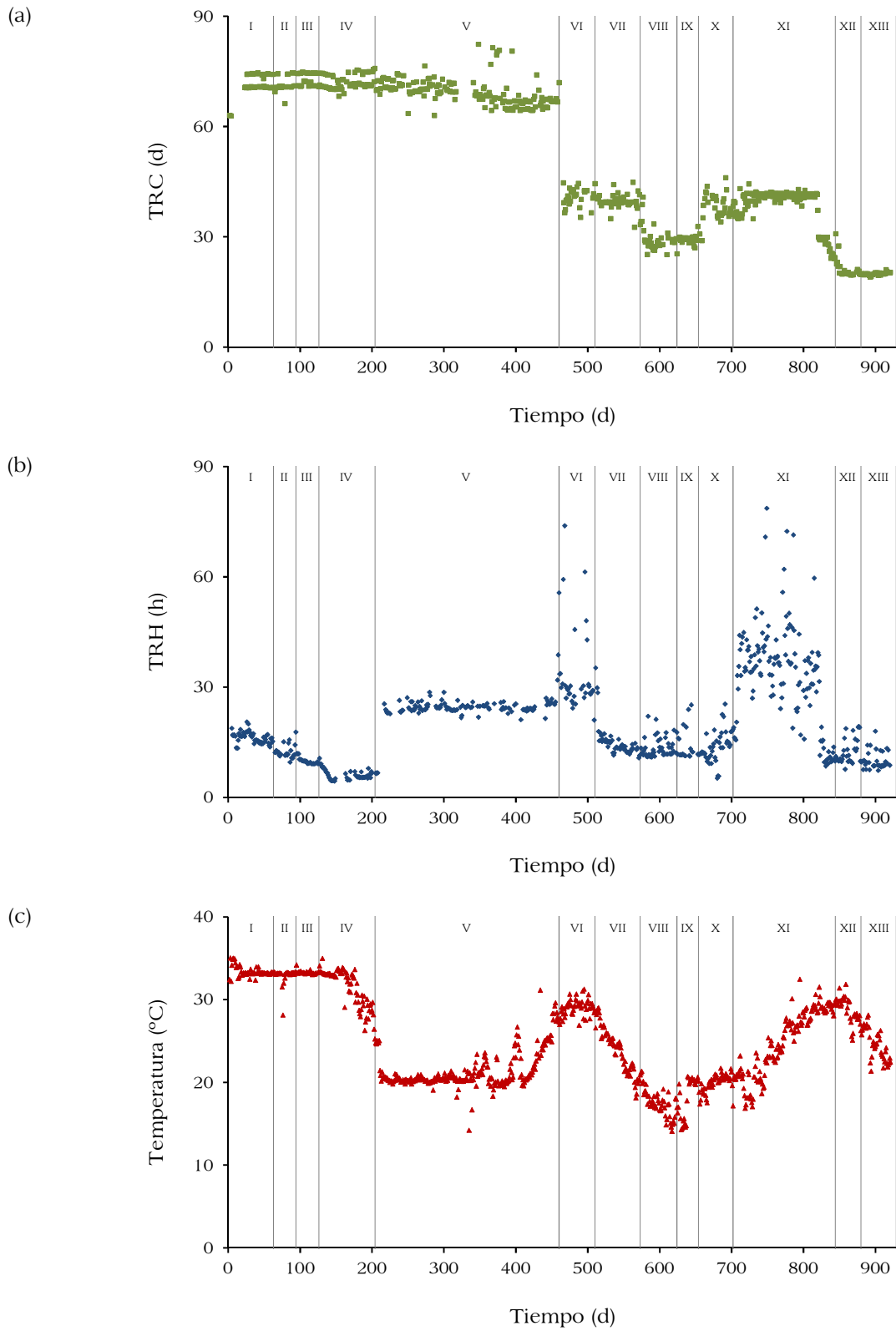


Figura 6.1. Variación durante el período de estudio de los principales parámetros de operación. Tiempo de retención celular (a), tiempo de retención hidráulico (b) y temperatura del sistema (c).

La planta SAnMBR ha sido operada a cuatro tiempos de retención celular distintos (20, 30, 40 y 70 días). El tiempo de retención hidráulico se ha variado entre 5.5 y 38.9 horas (caudales promedio de tratamiento de 6.5 y 1.2 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup> respectivamente); la variación del TRH implica una variación en la carga orgánica afluyente que ha oscilado entre 0.4 y 1.5 kg DQO·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> debido a la modificación del caudal de tratamiento. El control de temperatura de la planta se ha realizado de tres modos diferentes: con control de temperatura (períodos I-IV a 33 °C y período V a 20 °C); sin control de temperatura, obteniéndose valores entre 14 y 31 °C (períodos V-VIII); y con control de temperatura mínima de 20 °C (períodos IX-XIII). En Giménez (*n.d.*) se puede encontrar un estudio detallado del seguimiento de la planta SAnMBR.

Tal y como se comentó en el apartado correspondiente, uno de los principales objetivos de la presente tesis consiste en calibrar los parámetros del modelo aplicando la metodología desarrollada y simular, mediante el *software* DESASS, el funcionamiento de la planta SAnMBR con el fin de validar tanto el modelo desarrollado como la metodología de calibración. Con este fin, se han realizado diferentes ensayos de calibración (a partir del período VI) y se han determinado los principales parámetros del modelo. Las simulaciones del funcionamiento de la planta SAnMBR se han realizado para cuatro períodos experimentales (VI, IX, X y XII), porque la estabilidad observada en las principales variables determinadas en la parte final de dichos períodos permite asumir que se alcanzó un estado pseudo-estacionario.

En la Figura 6.2 se presenta la evolución de los sólidos totales y los sólidos volátiles (Figura 6.2a) y la evolución de la DQO del fango (Figura 6.2b) para los períodos experimentales VI a XII. En los períodos VI, IX, X y XII se ha señalado con un rectángulo el intervalo de tiempo para el que se considera que la planta se encontraba en estado pseudo-estacionario (subperíodos VI', IX', X' y XII').

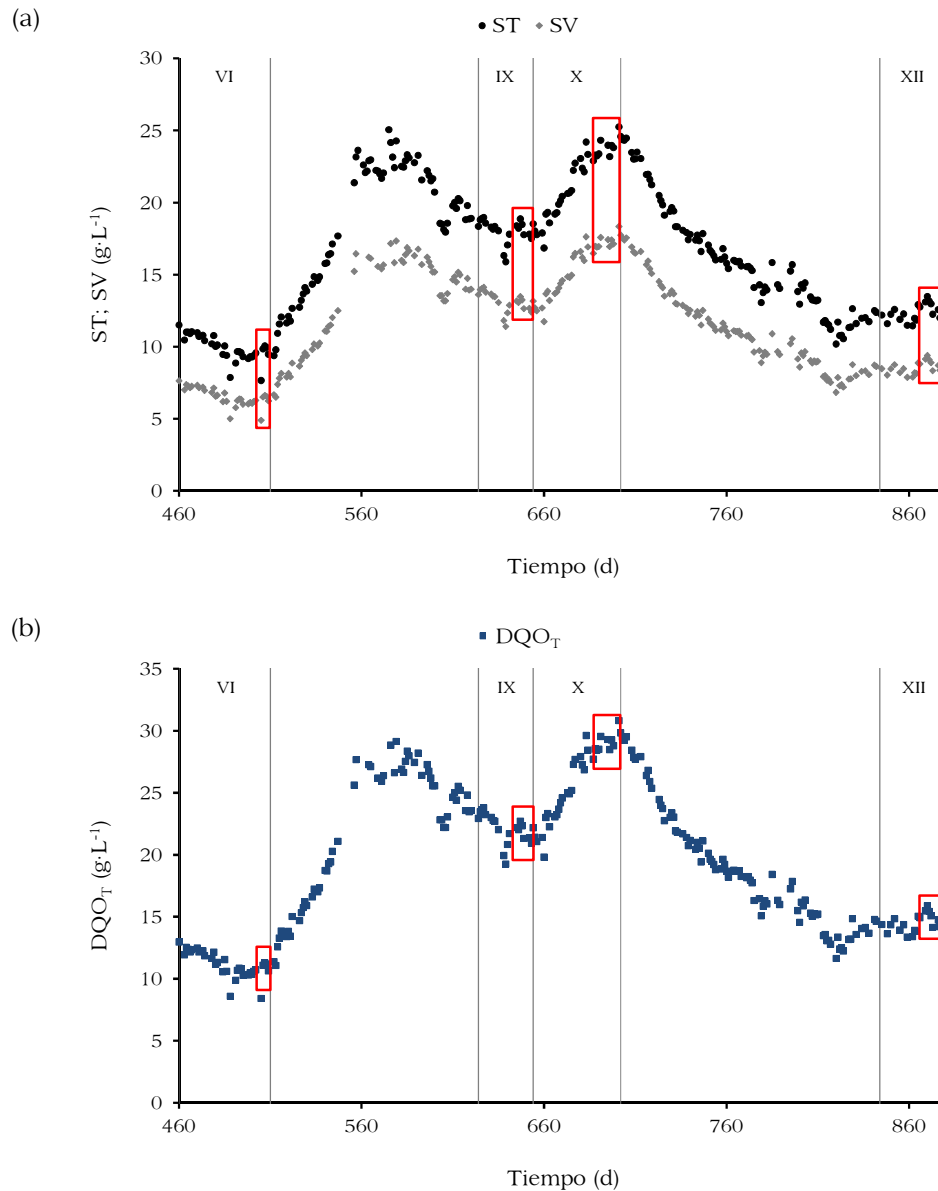


Figura 6.2. Evolución durante el período de estudio de los principales parámetros de seguimiento del proceso medidos en el fango. Sólidos totales y sólidos volátiles (a) y  $\text{DQO}_T$  (b).

## 6.2 Calibración *off-line* de los parámetros del modelo matemático desarrollado

En este apartado se presentan los resultados del procedimiento de calibración *off-line* llevado a cabo siguiendo la metodología experimental propuesta en el capítulo

5, para la determinación de los parámetros de elevada influencia de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

### 6.2.1 Rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $Y_{HSRO}$ )

Tal y como se ha mencionado durante el desarrollo del modelo matemático, el rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $Y_{HSRO}$ ) se define como la cantidad de biomasa producida por unidad de sustrato degradado. Para la determinación experimental de este parámetro estequiométrico se siguió el procedimiento descrito en el apartado 5.3 (página 163) que consiste en medir el sulfato consumido durante la oxidación de una determinada cantidad de sustrato ( $S_{Ac}$  y/o  $S_{VFA}$ ).

Para la determinación de este parámetro estequiométrico se realizaron 9 experimentos. Estos ensayos se llevaron a cabo en diferentes períodos de operación de la planta y realizando variaciones en las condiciones del propio ensayo con el objetivo de determinar la influencia de factores tales como la temperatura y el tipo de sustrato. La temperatura de los experimentos estuvo en todo momento controlada, realizando ensayos a diferentes temperaturas entre 20 y 30 °C. Se utilizó como sustrato acetato de sodio, propionato de sodio o una mezcla de ambos, con concentraciones iniciales comprendidas entre 220 y 745 mg DQO·L<sup>-1</sup>. En todos los ensayos se adicionó sulfato de amonio para obtener una concentración inicial de sulfato comprendida entre 33 y 62 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup>.

En la Tabla 6.2 se resumen las condiciones de cada uno de los experimentos realizados y en la Figura 6.3 se muestran los gráficos de las concentraciones de sustrato y sulfato en función del tiempo para estos ensayos. Los ensayos se realizaron utilizando los reactores herméticos descritos en la página 112. Los experimentos numerados con (a) y (b) corresponden a ensayos realizados en paralelo, con diferencias en la temperatura o el tipo y/o concentración de sustrato.

Tabla 6.2. Condiciones de los ensayos de determinación del parámetro  $Y_{HSRO}$ .

| Experimento | Sustrato                                  | Temperatura (°C) | Redox (mV) | pH  |
|-------------|-------------------------------------------|------------------|------------|-----|
| 1           | Acetato                                   | 20.8             | -420       | 7.3 |
| 2a          | Acetato                                   | 25.3             | -435       | 7.3 |
| 2b          | Propionato                                |                  | -402       | 7.4 |
| 3a          | Acetato                                   | 30               | -425       | 7.3 |
| 3b          |                                           | 25               | -440       | 7.2 |
| 4a          | Acetato                                   | 25               | -426       | 7.2 |
| 4b          |                                           |                  | -421       | 7.3 |
| 5a          | Acetato + Propionato (baja concentración) | 21.1             | -464       | 7.6 |
| 5b          | Acetato + Propionato (alta concentración) |                  | -448       | 7.8 |

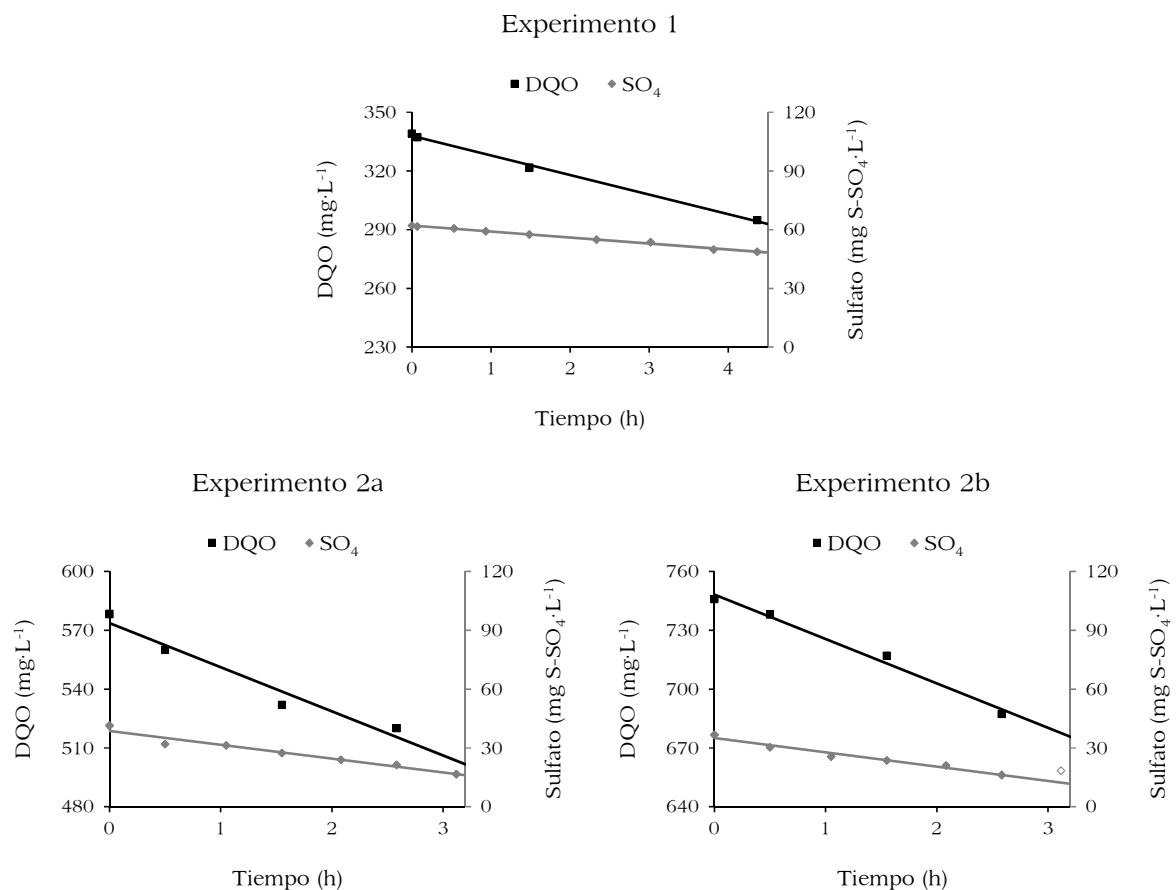


Figura 6.3. Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro estequiométrico  $Y_{HSRO}$ .

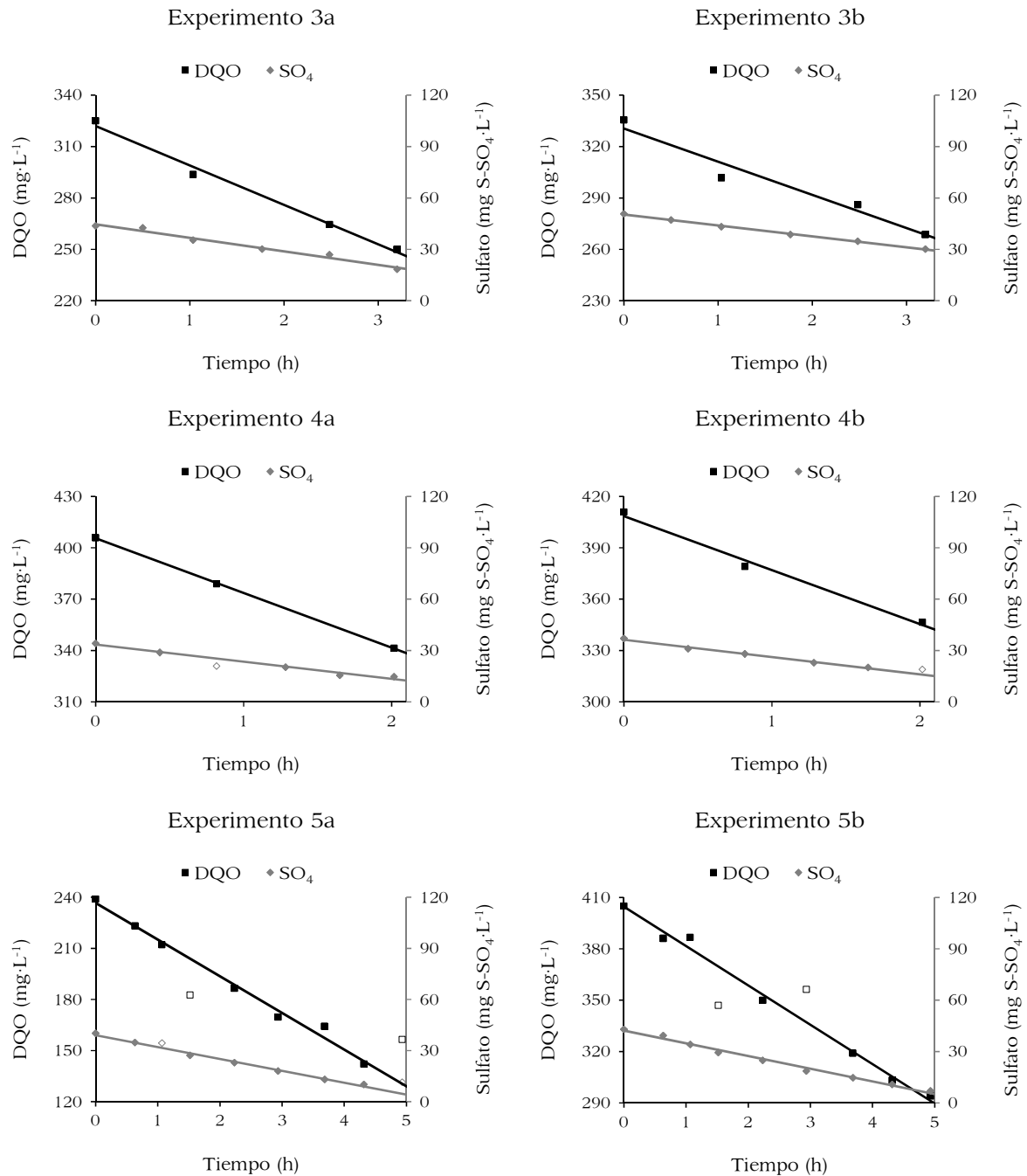


Figura 6.3 (continuación).

Tomando las pendientes de las rectas de ajuste de los valores medidos experimentalmente, tanto de sulfato como de DQO, y aplicando la ecuación [5.3] se determinó el valor experimental de  $Y_{HSRO}$  para cada uno de los experimentos realizados. En la Tabla 6.3 se presentan los resultados de estos ensayos.

$$Y_{\text{HSRO}} = 1 - \frac{2 \cdot \Delta\text{Sulfato}}{\Delta\text{DQO}} \quad [5.3]$$

Tabla 6.3. Valores experimentales del rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Experimento | $\Delta\text{Sulfato}$<br>(mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | $\Delta\text{DQO}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | $Y_{\text{HSRO}}$<br>(mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO) |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1           | -3.0510                                                                             | -10.0034                                                         | 0.3900                                             |
| 2a          | -7.0407                                                                             | -22.5507                                                         | 0.3756                                             |
| 2b          | -7.2813                                                                             | -22.6882                                                         | 0.3581                                             |
| 3a          | -7.5321                                                                             | -22.9658                                                         | 0.3441                                             |
| 3b          | -6.3691                                                                             | -19.3418                                                         | 0.3414                                             |
| 4a          | -10.0094                                                                            | -32.0248                                                         | 0.3749                                             |
| 4b          | -10.1184                                                                            | -31.8953                                                         | 0.3655                                             |
| 5a          | -6.9711                                                                             | -21.5335                                                         | 0.3525                                             |
| 5b          | -7.4296                                                                             | -22.9547                                                         | 0.3527                                             |

Como se puede observar en la tabla anterior, a pesar de que los experimentos se llevaron a cabo en diferentes condiciones de operación de la planta y para distintas temperaturas y tipos de sustrato (acetato, propionato y mezcla de ambos), los valores del parámetro  $Y_{\text{HSRO}}$  son similares entre sí, lo que demuestra la independencia de este parámetro con estos factores. Además, se puede destacar que en los experimentos realizados en paralelo (ensayos a y b) las pendientes de consumo de sustrato y de sulfato son prácticamente iguales, lo cual es una prueba del correcto reparto del fango en los dos reactores y de la reproducibilidad de los experimentos.

Adicionalmente, la similitud de los resultados para los experimentos 2a y 2b, que fueron realizados con sustratos diferentes, permite confirmar dos de las hipótesis planteadas durante el desarrollo del modelo: (1) que existe un único grupo de bacterias sulfatorreductoras (SRB heterótrofas) que son capaces de consumir ambos sustratos a igual velocidad y, (2) que la oxidación del propionato se da como una reacción completa, es decir, se produce directamente CO<sub>2</sub>.

El valor promedio del parámetro estequiométrico  $Y_{\text{HSRO}}$  es 0.362 mg DQO·mg<sup>-1</sup> DQO. Cabe destacar que este valor es bastante más elevado que los recopilados en

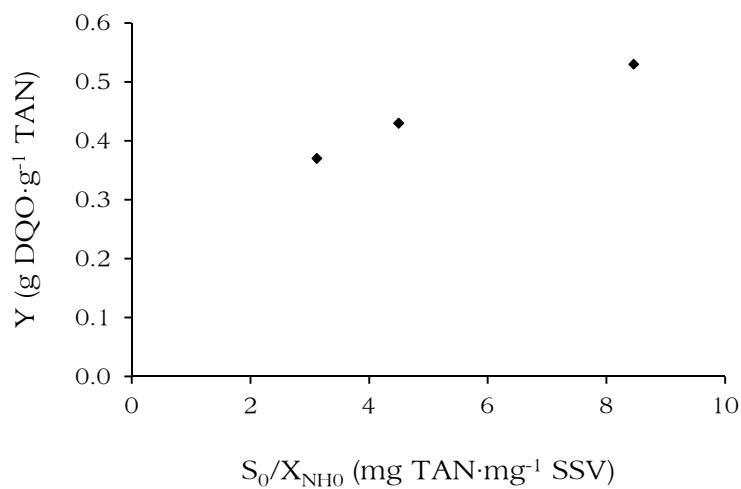
la bibliografía (Tabla 6.4), con excepción al determinado por Moosa *et al.* (2002) ( $0.7599 \text{ mg DQO} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ DQO}$ ). Una hipótesis que permite explicar la amplia variabilidad de los valores del parámetro  $Y_{\text{HSRO}}$  está asociada a las variaciones en la disponibilidad de sulfato por unidad de bacteria de cada sistema. Esta hipótesis se puede sustentar en diversos estudios realizados en sistemas aerobios, en los que se ha determinado que cuando la relación entre la concentración inicial de sustrato y la concentración de bacterias ( $S_0/X_0$ ) es baja el sustrato es asimilado rápidamente y no se da un crecimiento significativo de la biomasa (Orhon & Okutman, 2003; Choi *et al.*, 2005). Por el contrario, si los microorganismos tienen una elevada disponibilidad de sustrato, puede haber un mayor desarrollo de la biomasa. Brouwer *et al.* (1998) concluyeron que la variación de la relación sustrato/microorganismos determina si en el proceso de consumo del sustrato prevalece el catabolismo o el anabolismo. Si existe una limitación de sustrato (baja relación  $S_0/X_0$ ) predomina el proceso de catabolismo y la producción de energía para el mantenimiento de la biomasa domina sobre la multiplicación de los microorganismos. En cambio, si existe elevada disponibilidad de sustrato (media o alta relación  $S_0/X_0$ ) prevalece el anabolismo y los microorganismos tienen suficiente sustrato para su crecimiento y por lo tanto, la multiplicación celular predomina sobre la producción de energía.

Los estudios mencionados tratan sobre bacterias heterótrofas, sin embargo, Jiménez (2010) encontró experimentalmente que dicho comportamiento se mantiene para las bacterias amonioxidantes (Figura 6.4) y nitritoxidantes, aumentando el rendimiento a medida que se incrementa la relación  $S_0/X_0$ . Por este motivo, es probable que la respuesta de las bacterias sulfatorreductoras a diferentes condiciones de disponibilidad de sustrato por unidad de microorganismos sea igual. En este caso, para las bacterias sulfatorreductoras el sulfato suele ser el limitante del crecimiento en la mayoría de sistemas, y por lo tanto, una elevada disponibilidad de sulfato por unidad de biomasa, puede explicar los elevados valores para el rendimiento hallados por Moosa *et al.* (2002) y en el presente trabajo. De esta manera, es muy importante tener en cuenta las condiciones en las que se realizan los ensayos de determinación del rendimiento celular, que deben ser similares a las que se tienen en el sistema estudiado para obtener resultados representativos.



Tabla 6.4. Valores de la bibliografía para el rendimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| $Y_{HSRO}$<br>(mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO) |            | Sistema                                        | Fuente de los datos         | Referencia                        |
|---------------------------------------------|------------|------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Acetato                                     | Propionato |                                                |                             |                                   |
| 0.0864                                      |            | Mezcla completa, escala laboratorio            | Calibración <i>off-line</i> | Middleton & Lawrence, 1977        |
| 0.0951                                      |            | Mezcla completa, botellas                      | Sin información             | Ingvorsen <i>et al.</i> , 1984    |
| 0.0538                                      |            | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Visser, 1995                      |
| 0.0800                                      |            | Mezcla completa, botellas y escala laboratorio | Calibración <i>off-line</i> | Bhattacharya <i>et al.</i> , 1996 |
| 0.0510                                      | 0.0425     | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Omil <i>et al.</i> , 1996         |
| 0.0581                                      | 0.0496     | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998     |
| 0.7599                                      |            | Mezcla completa, escala laboratorio            | Calibración <i>off-line</i> | Moosa <i>et al.</i> , 2002        |
| 0.0100                                      | 0.0300     | Mezcla completa, botellas                      | Calibración <i>off-line</i> | Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2002  |
| 0.0342                                      | 0.0329     | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003   |
| 0.0544                                      | 0.0408     | UASB, escala piloto                            | Calibración dinámica        | Lizarralde <i>et al.</i> , 2010   |



Fuente: Jiménez, 2010.

Figura 6.4 Relación entre el rendimiento de las bacterias amonioxidantes y la relación  $S_0/X_0$ .

### 6.2.2 Constante de semisaturación para el sulfato ( $K_{SO_4,HSRO}$ )

La determinación de la constante de semisaturación para el sulfato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas se ha realizado siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.4 (página 165). Este ensayo consiste en adicionar una cantidad determinada de sulfato y medir su concentración a lo largo del tiempo hasta que este se agote.

Se realizaron cinco ensayos para determinar este parámetro cinético: el experimento 1 se llevó a cabo en el montaje de botellas, los ensayos 2, 3 y 4 en el reactor cerrado y el número 5 en el reactor hermético. En cada uno de los ensayos la temperatura se mantuvo constante. La concentración de sulfato medido al inicio de los experimentos varió entre 53 y 117 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup>. En la Figura 6.5 se muestran los gráficos de la evolución del sulfato (junto con el ajuste realizado para la obtención de la constante de semisaturación) de los cinco ensayos en los que se determinaron los valores experimentales de  $K_{SO_4,HSRO}$ .

Los valores de concentración de sulfato medidos experimentalmente se ajustan a la ecuación diferencial de balance de sulfato (simplificada en la ecuación [5.6]). Partiendo de la concentración inicial de sulfato de cada experimento, se determinó mediante el método de mínimos cuadrados los valores de  $K_{SO_4,HSRO}$  y  $K_1$  que ajustan los valores de sulfato medidos experimentalmente. Esta optimización fue realizada utilizando el método de resolución *GRG Nonlinear (Generalized Reduced Gradient)* implementado en el complemento *Solver* de *Microsoft Excel*. En la Tabla 6.5 se presentan los valores de las constantes obtenidas en cada uno de los experimentos realizados.

$$S_{SO_4t+\Delta t} = S_{SO_4t} - K_1 \cdot \frac{S_{SO_4t}}{K_{SO_4,HSRO} + S_{SO_4t}} \cdot \Delta t \quad [5.6]$$

Modelación matemática del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas incluyendo las bacterias sulfatorreductoras. Aplicación a un biorreactor anaerobio de membranas

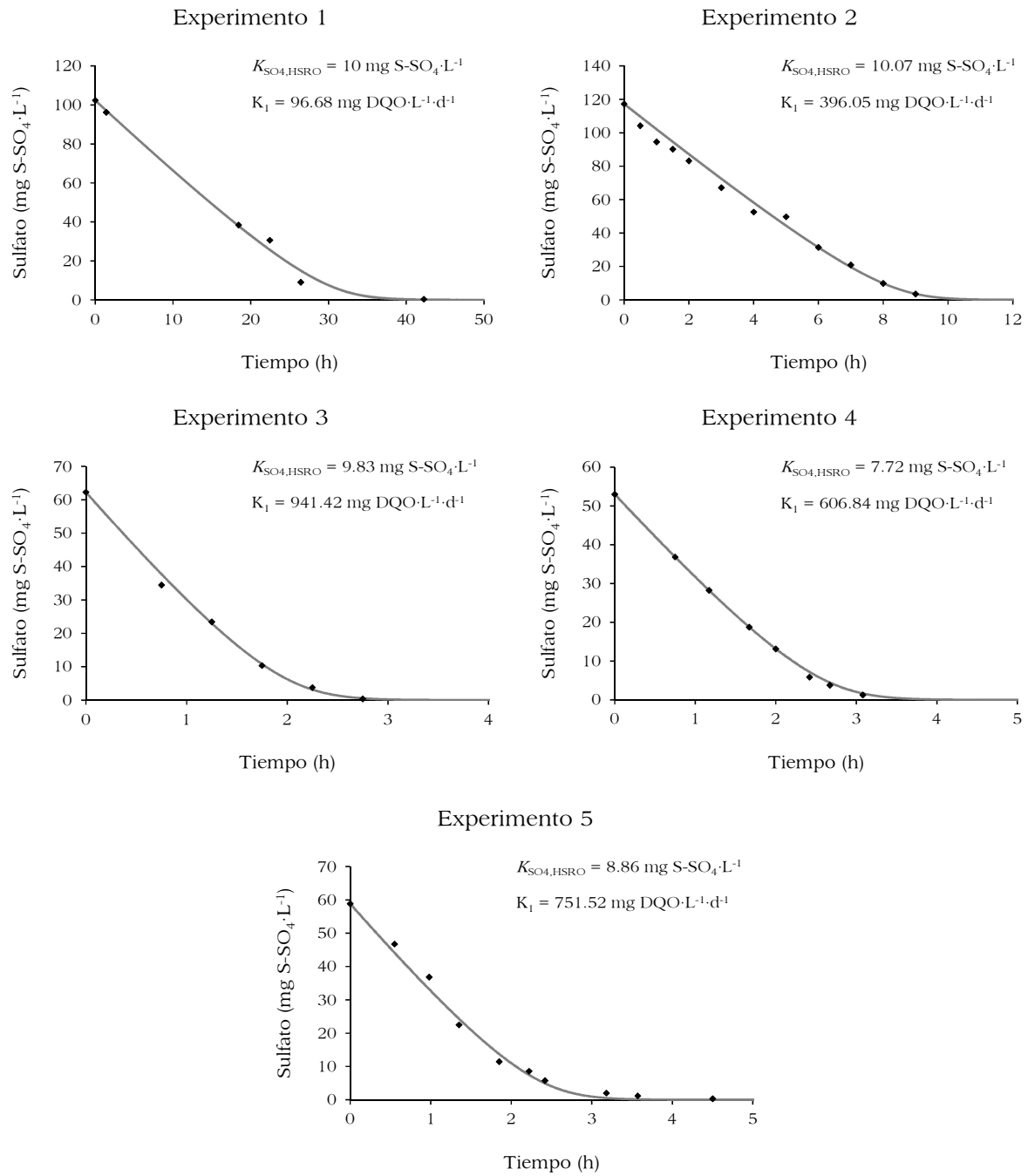


Figura 6.5 Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro cinético  $K_{SO_4,HSRO}$ .

Tabla 6.5. Valores experimentales de la constante de semisaturación para el sulfato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Experimento | $K_{SO_4,HSRO}$<br>(mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | $K_1$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) | Temperatura<br>(°C) |
|-------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|
| 1           | 10.00                                                       | 96.68                                               | 20                  |
| 2           | 10.07                                                       | 396.05                                              | 20                  |
| 3           | 9.83                                                        | 941.42                                              | 22                  |
| 4           | 7.72                                                        | 606.84                                              | 23                  |
| 5           | 8.86                                                        | 751.52                                              | 19                  |

El valor promedio del parámetro  $K_{SO_4,HSRO}$  determinado experimentalmente es 9.30 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup>, encontrándose dentro del rango de valores encontrados en la bibliografía, que varían entre 0.15 y 41.7 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup> (Tabla 6.6). La amplitud de valores encontrados en la bibliografía probablemente es debida a las condiciones del sistema estudiado y de los experimentos de calibración. Esta hipótesis se puede sustentar en diferentes estudios publicados en la bibliografía. Visser (1995) encontró diferencias para este parámetro cinético entre dos sistemas UASB, uno con fango en suspensión y el otro con fango granular (6 y 11 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup>, respectivamente). Por su parte, O'Flaherty *et al.* (1998) encontraron diferentes valores de  $K_{SO_4,HSRO}$  en función de las diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras estudiadas (Tabla 6.7). Además, según el trabajo publicado por Moosa *et al.* (2002), el valor de este parámetro tiene una dependencia lineal con la concentración inicial de sulfato en los ensayos (Figura 6.6).

De acuerdo con lo anterior, es muy importante realizar la calibración de los parámetros del modelo para cada sistema estudiado, de tal manera que se obtengan los valores para la biomasa desarrollada en este sistema concreto. Además, conforme a lo demostrado por Moosa *et al.* (2002), en los experimentos de calibración se deben emplear concentraciones de sulfato cercanas al rango de trabajo de la planta objeto de estudio.

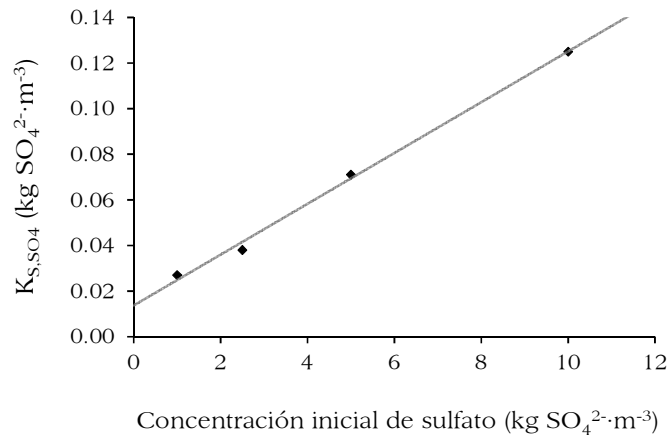
Tabla 6.6. Valores de la bibliografía para la constante de semisaturación para el sulfato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| $K_{SO_4,HSRO}$<br>(mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | Sistema                                        | Fuente de los datos         | Referencia                       |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 6.4                                                         | Mezcla completa, botellas                      | Calibración <i>off-line</i> | Ingvorsen <i>et al.</i> , 1984   |
| 6                                                           | UASB, escala laboratorio (fango en suspensión) | Calibración dinámica        | Visser, 1995                     |
| 11                                                          | UASB, escala laboratorio (fango granular)      |                             |                                  |
| 6.4                                                         | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Omil <i>et al.</i> , 1996        |
| 6.4                                                         | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998    |
| 0.18 – 15                                                   | Mezcla completa, botellas                      | Calibración <i>off-line</i> | O'Flaherty <i>et al.</i> , 1998  |
| 18.3                                                        | Mezcla completa, escala laboratorio            | Calibración <i>off-line</i> | Ghigliazza <i>et al.</i> , 2000  |
| 9 – 41.7                                                    | Mezcla completa, escala laboratorio            | Calibración <i>off-line</i> | Moosa <i>et al.</i> , 2002       |
| 1.4                                                         | Mezcla completa, botellas                      | Calibración <i>off-line</i> | Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2002 |
| 3.2                                                         | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003  |
| 0.15                                                        | Reactor <i>gas-lift</i>                        | Bibliografía                | Esposito <i>et al.</i> , 2009    |
| 6.4                                                         | UASB, escala piloto                            | Calibración dinámica        | Lizarralde <i>et al.</i> , 2010  |
| 20                                                          | Mezcla completa, botellas                      | Bibliografía                | Xu <i>et al.</i> , 2013          |

Tabla 6.7. Constantes de afinidad por el sulfato para diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Especie                             | Sustrato   | $K_{SO_4,HSRO}$<br>(mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------|
| <i>Desulfobacter postgatei</i>      | Acetato    | 6.67                                                        |
| <i>Desulfotomaculum acetoxidans</i> | Acetato    | 13.33                                                       |
| <i>Desulfonema magnum</i>           | Acetato    | 15                                                          |
| <i>Desulfovibrio sapovorans</i>     | Butirato   | 0.18                                                        |
| <i>Desulfococcus multivorans</i>    | Etanol     | 7.33                                                        |
| <i>Desulfobulbus propionicus</i>    | Propionato | 1                                                           |

Fuente: Adaptado de: O'Flaherty *et al.*, 1998.



Fuente: Moosa *et al.*, 2002.

Figura 6.6 Dependencia lineal de  $K_{SO_4,HSRO}$  con la concentración inicial de sulfato.

El valor de la constante  $K_1$  varía entre los diferentes ensayos, especialmente en los experimentos 1 y 2 con respecto a los demás. Esto se debe a que en esta constante están incluidos los valores de  $Y_{HSRO}$ ,  $\mu_{HSRO,Max}$  y  $X_{HSRO}$ ; el rendimiento se considera constante entre los diferentes ensayos, sin embargo, la velocidad de crecimiento varía con la temperatura y la concentración de bacterias presentes en el medio depende de las condiciones de operación de la planta.

### 6.2.3 Constante de semisaturación para el acetato ( $K_{Ac,HSRO}$ )

Para el cálculo de la constante de semisaturación para el acetato, se han realizado los ensayos descritos en el apartado 5.5 (página 167). En estos ensayos se adiciona sulfato en exceso y una cantidad determinada de acetato y se mide su evolución en el tiempo hasta su consumo total.

Teniendo en cuenta que este parámetro no tiene elevada influencia sobre el modelo y que no se tiene buena precisión en la medida de la concentración de ácidos grasos volátiles para valores bajos (límite de cuantificación  $10 \text{ mg HAc} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10.67 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ ) se realizaron solamente dos ensayos para determinar este parámetro cinético, ambos en el montaje de botellas. En estos ensayos la temperatura estuvo controlada a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . La concentración de acetato medido al inicio de los experimentos fue de 374 y 313  $\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ . En la Figura 6.7 se presentan los

gráficos de la evolución de la DQO en función del tiempo y la curva de ajuste realizado para la obtención de la constante de semisaturación para el acetato, en estos ensayos.

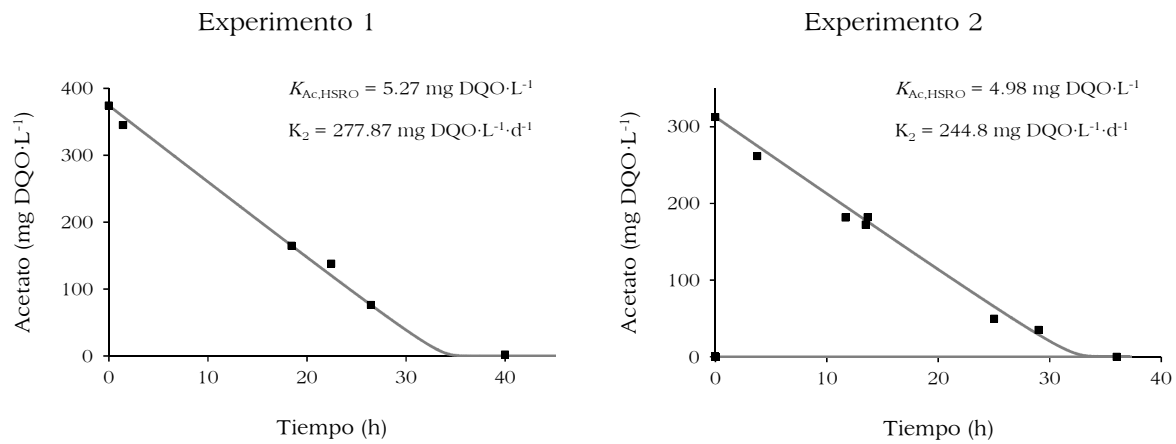


Figura 6.7 Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro cinético  $K_{Ac,HSRO}$ .

Los valores de concentración de acetato medidos experimentalmente se ajustan a la ecuación diferencial de balance de  $S_{Ac}$  (simplificada en la ecuación [5.9]). Utilizando la concentración inicial de acetato en cada ensayo como punto de partida, mediante el método de mínimos cuadrados se determinaron los valores de  $K_{Ac,HSRO}$  y  $K_2$  que ajustan los valores de acetato medidos experimentalmente. Esta optimización fue realizada mediante el método de resolución *GRG Nonlinear* del complemento *Solver* incluido en el *software Microsoft Excel*. En la Tabla 6.8 se presentan los valores de las constantes obtenidas en los experimentos realizados.

$$S_{Ac,t+\Delta t} = S_{Ac,t} - K_2 \cdot \frac{S_{Ac,t}}{K_{Ac,HSRO} + S_{Ac,t}} \cdot \Delta t \quad [5.9]$$

Tabla 6.8. Valores experimentales de la constante de semisaturación para el acetato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Experimento | $K_{Ac,HSRO}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ) | $K_2$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) | Temperatura<br>(°C) |
|-------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|
| 1           | 5.27                                       | 277.87                                              | 20                  |
| 2           | 4.98                                       | 244.80                                              | 20                  |

Los valores del parámetro  $K_{Ac,HSRO}$  determinados experimentalmente (valor promedio 5.12 mg DQO·L<sup>-1</sup>) se encuentran ligeramente por debajo del límite inferior del rango de valores encontrados en la bibliografía, que varían entre 6.1 y 220 mg DQO·L<sup>-1</sup> (Tabla 6.9). Una explicación que se puede dar al valor bajo de la constante de afinidad por el acetato está relacionada con la baja concentración de este sustrato presente en la planta SANMBR y que ha propiciado la adaptación de los microorganismos a trabajar bajo estas condiciones.

Al igual que en la constante de afinidad por el sulfato, en este parámetro cinético se observa gran variabilidad en los valores determinados por los diferentes autores y que nuevamente apuntan a las diferencias entre los sistemas de tratamiento y a las condiciones experimentales en las que se ha determinado este parámetro. Visser (1995) encontró diferencias en los valores del parámetro  $K_{Ac,HSRO}$  en función del sistema estudiado, 10.6 y 58.6 mg DQO·L<sup>-1</sup> para fango en suspensión y fango granular, respectivamente. O'Flaherty *et al.*, 1998 hallaron diferencias en este parámetro en función de la especie de bacteria sulfatorreductora bajo estudio (ver Tabla 6.10). De igual manera que el caso de la constante de semisaturación para el sulfato, se puede concluir que se debe realizar la calibración para cada sistema estudiado y empleando concentraciones de acetato dentro del rango de trabajo de la planta.



Tabla 6.9. Valores de la bibliografía para la constante de semisaturación para el acetato de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| $K_{Ac,HSRO}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ) | Sistema                                        | Fuente de los datos         | Referencia                        |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 6.1                                        | Mezcla completa, escala laboratorio            | Calibración <i>off-line</i> | Middleton & Lawrence, 1977        |
| 10.6                                       | UASB, escala laboratorio (fango en suspensión) | Calibración dinámica        | Visser, 1995                      |
| 58.6                                       | UASB, escala laboratorio (fango granular)      |                             |                                   |
| 144.4                                      | Mezcla completa, botellas y escala laboratorio | Calibración <i>off-line</i> | Bhattacharya <i>et al.</i> , 1996 |
| 25                                         | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Omil <i>et al.</i> , 1996         |
| 24                                         | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998     |
| 12.8 – 127.9                               | Mezcla completa, botellas                      | Calibración <i>off-line</i> | O'Flaherty <i>et al.</i> , 1998   |
| 220                                        | UASB, escala laboratorio                       | Calibración dinámica        | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003   |
| 24                                         | UASB, escala piloto                            | Calibración dinámica        | Lizarralde <i>et al.</i> , 2010   |

Tabla 6.10. Constantes de afinidad por el acetato para diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Especie                             | $K_{Ac,HSRO}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| <i>Desulfobacter postgatei</i>      | 12.8                                       |
| <i>Desulfotomaculum acetoxidans</i> | 106.6                                      |
| <i>Desulfonema magnum</i>           | 127.9                                      |

Fuente: Adaptado de: O'Flaherty *et al.*, 1998.

#### 6.2.4 Velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $\mu_{HSRO,Max}$ )

Para el cálculo del producto entre la velocidad máxima específica de crecimiento y la concentración de bacterias se han utilizado los valores de las pendientes de consumo de sulfato determinadas en los experimentos de estimación del rendimiento celular (apartado 6.2.1). Reemplazando en la ecuación [5.10] los valores

de la pendiente de sulfato y del rendimiento calculados en cada ensayo se obtienen los valores experimentales del producto  $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$  (Tabla 6.11).

$$\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}} = \frac{-2 \cdot Y_{\text{HSRO}} \cdot \frac{dS_{\text{SO}_4}}{dt}}{1 - Y_{\text{HSRO}}} \quad [5.10]$$

Tabla 6.11. Valores experimentales del producto  $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$ .

| Experimento | Temperatura<br>(°C) | $\Delta$ Sulfato<br>(mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | $Y_{\text{HSRO}}$<br>(mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO) | $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1           | 20.8                | -3.0510                                                                       | 0.3900                                             | 93.63                                                                                       |
| 2a          | 25.3                | -7.0407                                                                       | 0.3756                                             | 203.27                                                                                      |
| 2b          |                     | -7.2813                                                                       | 0.3581                                             | 195.01                                                                                      |
| 3a          | 30                  | -7.5321                                                                       | 0.3441                                             | 189.64                                                                                      |
| 3b          | 25                  | -6.3691                                                                       | 0.3414                                             | 158.49                                                                                      |
| 4a          | 25                  | -10.0094                                                                      | 0.3749                                             | 288.14                                                                                      |
| 4b          |                     | -10.1184                                                                      | 0.3655                                             | 279.81                                                                                      |
| 5a          | 21.1                | -6.9711                                                                       | 0.3525                                             | 182.19                                                                                      |
| 5b          |                     | -7.4296                                                                       | 0.3527                                             | 194.29                                                                                      |

De la tabla anterior se puede destacar que en los experimentos realizados en paralelo y a igual temperatura (2a/2b, 4a/4b y 5a/5b) los valores calculados de  $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot X_{\text{HSRO}}$  presentan una buena aproximación entre sí, que demuestra la reproducibilidad de los ensayos. Además, los ensayos 2a y 2b que fueron realizados utilizando sustratos diferentes (acetato y propionato, respectivamente) demuestran que las bacterias tienen igual afinidad por estos sustratos. Con respecto a los experimentos 3a y 3b realizados a 30 y 25 °C, respectivamente, se observan diferencias significativas, lo que confirma la importancia de la temperatura en los procesos de crecimiento de las bacterias.

Para determinar el valor experimental de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  es necesario conocer la concentración de bacterias presente en el fango, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.6.1. Este procedimiento se llevó a cabo únicamente para los

experimentos 4 y 5. Para estimar el valor de  $X_{HSRO}$  es necesario medir en el fango: la DQO suspendida; el porcentaje de sólidos volátiles; la fracción de microorganismos y la proporción de estos que se encuentran vivos (con la membrana celular completa), mediante citometría de flujo; y el porcentaje de bacterias sulfatorreductoras, mediante la técnica FISH. En la Tabla 6.12 se muestran estos valores experimentales y en el Anexo 9.2 se muestran los resultados de los ensayos de citometría de flujo (experimento 5 en la Figura 9.1 y experimento 6 en la Figura 9.2).

Tabla 6.12. Valores experimentales para la determinación de  $X_{HSRO}$ .

| Experimento | DQO <sub>SUS</sub><br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | %SV<br>(%) | Total partículas<br>(No. de partículas) | Bacterias vivas<br>(No. de partículas) | % $X_{HSRO}$<br>(%) |
|-------------|---------------------------------------------|------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|
| 4a          | 15967                                       | 69.29      | 50000                                   | 8660                                   | 8 ± 2               |
| 4b          |                                             |            |                                         |                                        |                     |
| 5a          | 14696                                       | 70.08      | 50000                                   | 8399                                   | 8 ± 2               |
| 5b          |                                             |            |                                         |                                        |                     |

Con los datos de la tabla anterior y aplicando la ecuación [5.16] se determinó la concentración de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas en cada caso. Estos valores junto con los resultados experimentales de la velocidad máxima específica de crecimiento se presentan en la Tabla 6.13.

$$X_{HSRO} = \frac{\text{Partículas Viables}}{\text{Total partículas} \cdot \frac{\%SV}{100}} \cdot DQO_{SUS} \cdot \frac{\% X_{HSRO}}{100} \quad [5.16]$$

Tabla 6.13. Valores experimentales de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Experimento | Temperatura<br>(°C) | $X_{HSRO}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ) | $\mu_{HSRO,Max} \cdot X_{HSRO}$<br>(mg DQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) | $\mu_{HSRO,Max}$<br>(d <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 4a          | 25                  | 319                                     | 288.14                                                                        | 0.90                                   |
| 4b          |                     |                                         | 279.81                                                                        | 0.88                                   |
| 5a          | 21.1                | 282                                     | 182.19                                                                        | 0.65                                   |
| 5b          |                     |                                         | 194.29                                                                        | 0.69                                   |

Tomando los valores medios del parámetro  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  para cada temperatura (0.89 y 0.67 d<sup>-1</sup> para 25 y 21.1 °C, respectivamente) se determinó el valor del coeficiente de corrección por temperatura, reemplazando estos valores experimentales en la ecuación [5.22], obteniéndose un valor de 1.077. Por lo tanto el valor de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  normalizado a 20 °C es de 0.62 d<sup>-1</sup>. Este resultado experimental se encuentra dentro del rango de valores de la bibliografía que varía entre 0.0005 y 1.315 d<sup>-1</sup> (Tabla 6.14, columna 4).

$$\theta_{\mu, \text{HSRO}} = \left( \frac{\mu_T}{\mu_{T_{\text{ref}}}} \right)^{\frac{1}{T - T_{\text{ref}}}} \quad [5.22]$$

Tabla 6.14. Valores de la bibliografía para la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Sustrato* | Temperatura<br>(°C) | $\mu_{\text{HSRO,Max}}$<br>(d <sup>-1</sup> ) | $\mu_{\text{HSRO,Max,20}}^{**}$<br>(d <sup>-1</sup> ) | Sistema                                              | Referencia                          |
|-----------|---------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Ac        | 36                  | 0.55                                          | 0.169                                                 | Mezcla completa,<br>escala laboratorio               | Widdel &<br>Pfennig, 1977           |
| Ac        | 20                  | 0.33                                          | 0.33                                                  | Mezcla completa,<br>escala laboratorio               | Middleton &<br>Lawrence,<br>1977    |
| Ac        | 30                  | 0.72                                          | 0.344                                                 | Mezcla completa,<br>botellas                         | Ingvorsen <i>et al.</i> , 1984      |
| Ac<br>Pr  | 30                  | 0.612<br>0.583                                | 0.293<br>0.279                                        | UASB, escala<br>laboratorio                          | Alphenaar,<br>1994                  |
| Ac        | 30                  | 0.001                                         | 0.0005                                                | UASB, escala<br>laboratorio (fango en<br>suspensión) | Visser, 1995                        |
|           |                     | 0.11                                          | 0.053                                                 | UASB, escala<br>laboratorio (fango<br>granular)      |                                     |
| Ac        | 35                  | 0.192                                         | 0.063                                                 | Mezcla completa,<br>botellas y escala<br>laboratorio | Bhattacharya <i>et al.</i> , 1996   |
| Ac<br>Pr  | 30                  | 0.151<br>0.29                                 | 0.072<br>0.139                                        | UASB, escala<br>laboratorio                          | Omil <i>et al.</i> ,<br>1996        |
| Ac<br>Pr  | 30                  | 0.51<br>0.81                                  | 0.244<br>0.387                                        | UASB, escala<br>laboratorio                          | Kalyuzhnyi &<br>Fedorovich,<br>1998 |

Tabla 6.14 (continuación).

| Sustrato* | Temperatura<br>(°C) | $\mu_{\text{HSRO,Max}}$<br>(d <sup>-1</sup> ) | $\mu_{\text{HSRO,Max,20}}$ **<br>(d <sup>-1</sup> ) | Sistema                                | Referencia                       |
|-----------|---------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| Ac        | 30                  | 0.43 – 1.5                                    | 0.206 – 0.72                                        | Mezcla completa,<br>botellas           | O'Flaherty <i>et al.</i> , 1998  |
| Pr        |                     | 2.75                                          | 1.315                                               |                                        |                                  |
| Bu        |                     | 1.5                                           | 0.717                                               |                                        |                                  |
| Et-OH     |                     | 0.35                                          | 0.167                                               |                                        |                                  |
| Pr        | 35                  | 0.28                                          | 0.093                                               | Mezcla completa,<br>escala laboratorio | Ghigliazza <i>et al.</i> , 2000  |
| Ac        | 35                  | 1.392 – 1.56                                  | 0.46 – 0.516                                        | Mezcla completa,<br>escala laboratorio | Moosa <i>et al.</i> , 2002       |
| Ac        | 20                  | 0.5                                           | 0.5                                                 | Mezcla completa,<br>botellas           | Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2002 |
| Pr        |                     | 1.3                                           | 1.3                                                 |                                        |                                  |
| Ac        | 30                  | 0.243                                         | 0.116                                               | UASB, escala<br>laboratorio            | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003  |
| Pr        |                     | 0.415                                         | 0.198                                               |                                        |                                  |
| Bu        |                     | 0.451                                         | 0.216                                               |                                        |                                  |
| Ac        | 29                  | 0.682                                         | 0.351                                               | UASB, escala piloto                    | Lizarralde <i>et al.</i> , 2010  |
| Pr        |                     | 0.816                                         | 0.42                                                |                                        |                                  |
| Bu        |                     | 0.554                                         | 0.285                                               |                                        |                                  |
| Lac       | 35                  | 1.464                                         | 0.484                                               | Mezcla completa,<br>botellas           | Xu <i>et al.</i> , 2013          |

\* Ac: acetato, Bu: butirato, Et-OH: etanol, Lac: Lactato y Pr: propionato.

\*\* Parámetro normalizado a 20 °C aplicando la ecuación [1.18] con el coeficiente de temperatura determinado experimentalmente (1.077).

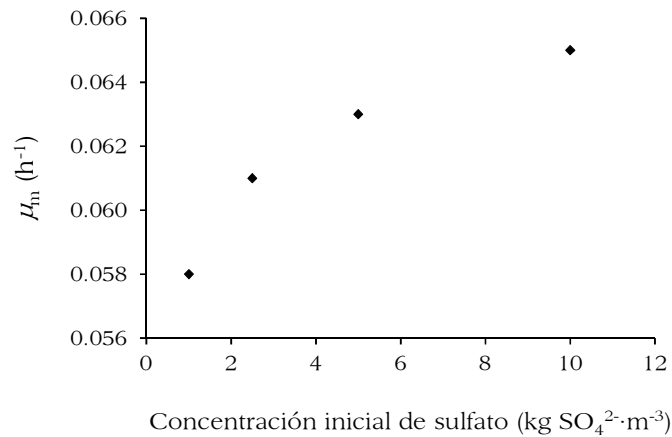
En concordancia con lo encontrado en los experimentos de determinación de las constantes de afinidad por el sulfato y el sustrato, se observa gran variabilidad en los valores de la velocidad máxima específica de crecimiento determinados por los diferentes autores y que corrobora la influencia que tienen sobre los parámetros calibrados el tipo de sistema de tratamiento y las condiciones de los ensayos. Visser (1995) encontró diferencias en el valor de  $\mu_{\text{HSRO,Max,20}}$  entre dos sistemas UASB, uno con fango en suspensión y el otro con fango granular (0.0005 y 0.053 d<sup>-1</sup>, respectivamente). Diversos autores hallaron diferencias en función del tipo de sustrato empleado (Alphenaar, 1994; Omil *et al.*, 1996; Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998; O'Flaherty *et al.*, 1998; Martin-Ruel *et al.*, 2002; Fedorovich *et al.*, 2003; Lizarralde *et al.*, 2010) (Tabla 6.14). Además, O'Flaherty *et al.* (1998) encontraron diferentes valores de este parámetro en función de la especie de bacteria sulfatorreductora estudiada (ver Tabla 6.15). Finalmente, en el trabajo publicado por

Moosa *et al.* (2002), se observa como el valor de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  varía con la concentración inicial de sulfato utilizada en los ensayos (Figura 6.8).

Tabla 6.15. Velocidad máxima específica de crecimiento para diferentes especies de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Especie                             | $\mu_{\text{HSRO,Max,20}}$<br>(d <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <i>Desulfobacter postgatei</i>      | 0.206                                            |
| <i>Desulfotomaculum acetoxidans</i> | 0.445                                            |
| <i>Desulfonema magnum</i>           | 0.717                                            |

Fuente: Adaptado de: O'Flaherty *et al.*, 1998.



Fuente: Moosa *et al.*, 2002.

Figura 6.8 Variación de  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$  con la concentración inicial de sulfato.

Según lo anterior, cabe resaltar la importancia de realizar la calibración de los parámetros del modelo para cada sistema estudiado, de tal manera que se obtengan unos resultados representativos de dicha planta. Con este mismo objetivo, en los ensayos de calibración se debe tratar de utilizar concentraciones de sulfato y sustrato cercanas al rango de trabajo de la planta bajo estudio.

### 6.2.5 Velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $b_{\text{HSRO}}$ )

El cálculo de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.7 (página 172). Este tipo de ensayo consiste en dejar a las bacterias en ausencia de sulfato durante un tiempo suficientemente largo para que las bacterias mueran y añadir periódicamente sulfato para poder medir la velocidad a la que este es consumido. En este experimento se asume que el descenso de la SUR con el tiempo está directamente relacionado con la disminución en la concentración de bacterias.

Para la determinación de este parámetro cinético se realizaron tres experimentos, todos ellos en el reactor hermético. Estos experimentos se realizaron a diferentes temperaturas (20.6, 25 y 30 °C) con el objeto de poder determinar además de la velocidad de muerte, el coeficiente de corrección por temperatura.

La variación de la concentración de bacterias en función del tiempo está representada por la ecuación [5.20] mientras que la concentración de sulfato medido experimentalmente se ajusta a la ecuación diferencial de balance de sulfato (Ecuación [5.21]). De estas dos ecuaciones, los parámetros  $Y_{\text{HSRO}}$ ,  $K_{\text{SO}_4, \text{HSRO}}$  y  $\mu_{\text{HSRO}, \text{Max}}$  ya han sido determinados experimentalmente en los apartados anteriores, de tal manera que conociendo la concentración de bacterias al inicio del ensayo es posible determinar el parámetro  $b_{\text{HSRO}}$  mediante el ajuste de los valores experimentales de sulfato a estas ecuaciones.

$$X_{\text{HSRO}_{t+\Delta t}} = X_{\text{HSRO}_t} + \left( \mu_{\text{HSRO}, \text{Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4 t}}{K_{\text{SO}_4, \text{HSRO}} + S_{\text{SO}_4 t}} \cdot X_{\text{HSRO}_t} - b_{\text{HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}_t} \right) \cdot \Delta t \quad [5.20]$$

$$S_{\text{SO}_4 t+\Delta t} = S_{\text{SO}_4 t} - \frac{1 - Y_{\text{HSRO}}}{2 \cdot Y_{\text{HSRO}}} \cdot \mu_{\text{HSRO}, \text{Max}} \cdot \frac{S_{\text{SO}_4 t}}{K_{\text{SO}_4, \text{HSRO}} + S_{\text{SO}_4 t}} \cdot X_{\text{HSRO}_t} \cdot \Delta t \quad [5.21]$$

La medición de  $X_{\text{HSRO}}$  se realizó siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.6.1. Los valores de la DQO suspendida, el porcentaje de sólidos volátiles, la fracción de microorganismos, la proporción de microorganismos vivos y el porcentaje de bacterias sulfatorreductoras se resumen en la Tabla 6.16 y en el Anexo 9.2 se muestran los resultados de los ensayos de citometría de flujo (Figura 9.3 y Figura 9.4 para los experimentos 1 y 2, respectivamente).

Tabla 6.16. Valores experimentales para la determinación de  $X_{\text{HSRO}}$ .

| Experimento | DQO <sub>SUS</sub><br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | %SV<br>(%) | Total partículas<br>(No. de partículas) | Bacterias vivas<br>(No. de partículas) | % $X_{\text{HSRO}}$<br>(%) |
|-------------|---------------------------------------------|------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| 1           | 26094                                       | 72.69      | 50000                                   | 4268                                   | 8 ± 3                      |
| 2a          | 15560                                       | 69.65      | 50000                                   | 11796                                  | 7 ± 2                      |
| 2b          |                                             |            |                                         |                                        |                            |

Con los datos de la tabla anterior y aplicando la ecuación [5.16] se determinó la concentración de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas en cada caso, obteniéndose los siguientes resultados: 245 y 369 mg DQO·L<sup>-1</sup> para los experimentos 1 y 2, respectivamente.

$$X_{\text{HSRO}} = \frac{\text{Partículas Viables}}{\text{Total partículas} \cdot \%SV/100} \cdot \text{DQO}_{\text{SUS}} \cdot \frac{\% X_{\text{HSRO}}}{100} \quad [5.16]$$

Una vez conocida la concentración inicial de bacterias y los demás parámetros ( $Y_{\text{HSRO}}$ ,  $K_{\text{SO}_4, \text{HSRO}}$  y  $\mu_{\text{HSRO}, \text{Max}}$ ) se realizó la simulación de los experimentos. En la Figura 6.9 se muestran los gráficos con los valores medidos y simulados de la concentración de sulfato y de bacterias en función del tiempo. Como se puede ver en las gráficas de la evolución de  $X_{\text{HSRO}}$  se considera el proceso de crecimiento durante los períodos que tienen disponibilidad de sulfato.



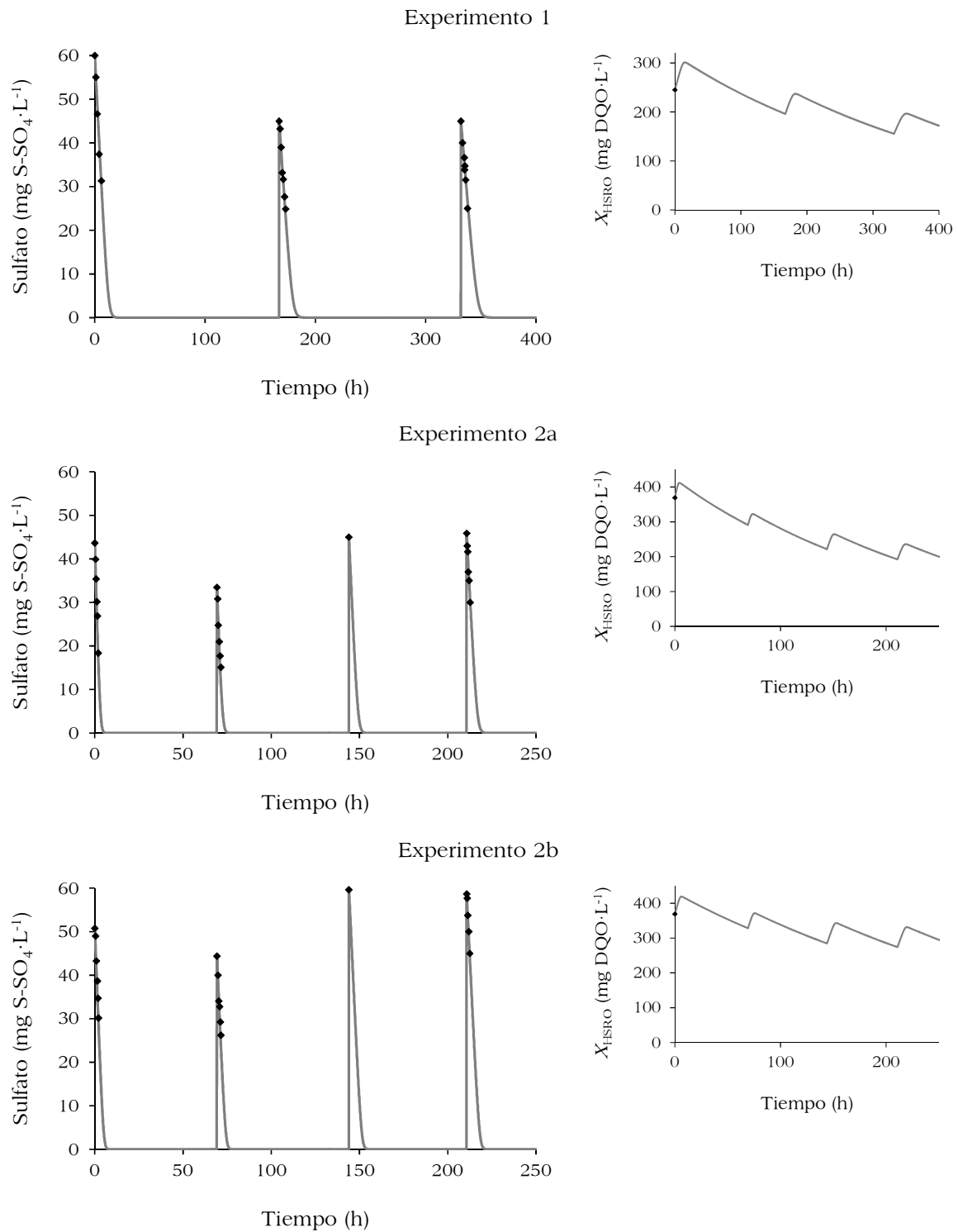


Figura 6.9 Resultados experimentales de los ensayos de determinación del parámetro cinético  $b_{HSRO}$ .

Tomando en cada caso como punto de partida la concentración inicial de sulfato y de bacterias, se determinó mediante el método de mínimos cuadrados el valor de

$b_{\text{HSRO}}$  que ajusta los valores de sulfato medidos experimentalmente. Esta optimización ha sido realizada utilizando el método de resolución *GRG Nonlinear* implementado en el complemento *Solver* de *Microsoft Excel*. En la Tabla 6.17 se presentan los valores de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras obtenidos en los experimentos.

Tabla 6.17. Valores experimentales de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Experimento | Temperatura (°C) | $b_{\text{HSRO}}$ (d <sup>-1</sup> ) |
|-------------|------------------|--------------------------------------|
| 1           | 20.6             | 0.069                                |
| 2a          | 30               | 0.130                                |
| 2b          | 25               | 0.094                                |

Con los valores experimentales de  $b_{\text{HSRO}}$  en función de la temperatura (serie de puntos en la Figura 6.10) se determinaron mediante ajuste a la ecuación [1.18] (página 40) los valores del coeficiente de corrección por temperatura y el valor del parámetro  $b_{\text{HSRO}}$  normalizado a 20 °C ( $b_{\text{HSRO},20}$ ). El valor obtenido para estos parámetros es respectivamente 1.067 y 0.068 d<sup>-1</sup>. El resultado experimental para la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas se encuentra dentro del rango de valores encontrados en la bibliografía (Tabla 6.18, columna 3) que oscila entre 0.005 y 0.317 d<sup>-1</sup>.

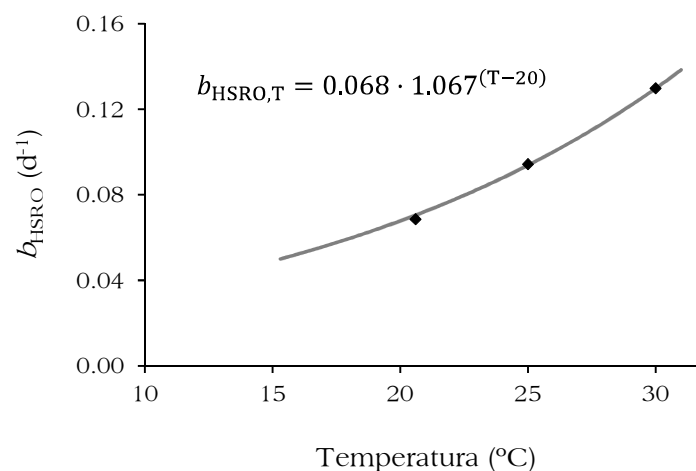


Figura 6.10 Ajuste de los valores experimentales del parámetro cinético  $b_{\text{HSRO}}$ .

Tabla 6.18. Valores de la bibliografía para la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas.

| Temperatura<br>(°C) | $b_{\text{HSRO}}$<br>(d <sup>-1</sup> ) | $b_{\text{HSRO},20}^*$<br>(d <sup>-1</sup> ) | Sistema                             | Referencia                       |
|---------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 30                  | 0.0185 – 0.0275                         | 0.01 – 0.014                                 | UASB, escala laboratorio            | Alphenaar, 1994                  |
| 30                  | 0.035 – 0.044                           | 0.018 – 0.023                                | UASB, escala laboratorio            | Omil <i>et al.</i> , 1996        |
| 30                  | 0.018 – 0.025                           | 0.009 – 0.013                                | UASB, escala laboratorio            | Kalyuzhnyi & Fedorovich, 1998    |
| 35                  | 0.84                                    | 0.317                                        | Mezcla completa, escala laboratorio | Moosa <i>et al.</i> , 2002       |
| 20                  | 0.01                                    | 0.01                                         | Mezcla completa, botellas           | Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2002 |
| 30                  | 0.01 – 0.015                            | 0.005 – 0.008                                | UASB, escala laboratorio            | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003  |
| 35                  | 0.84                                    | 0.317                                        | Mezcla completa, botellas           | Xu <i>et al.</i> , 2013          |

\* Parámetro normalizado a 20 °C aplicando la ecuación [1.18] con el coeficiente de temperatura determinado experimentalmente (1.067).

### 6.3 Determinación de los parámetros del modelo utilizando métodos de optimización matemática

En el punto anterior se calcularon mediante experimentos de calibración *off-line* siete parámetros de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $Y_{\text{HSRO}}$ ,  $\mu_{\text{HSRO},\text{Max}}$ ,  $\theta_{\mu,\text{HSRO}}$ ,  $b_{\text{HSRO}}$ ,  $\theta_{b,\text{HSRO}}$ ,  $K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}}$  y  $K_{\text{Ac},\text{HSRO}}$ ). El resto de parámetros incluidos en el modelo BNRM2a, necesarios para poder realizar la simulación de la planta SAnMBR se han obtenido mediante ajuste matemático o de la bibliografía. Para determinar cuáles de los parámetros del modelo global tienen mayor influencia, se realizó un análisis de sensibilidad que abarca todos los parámetros asociados a los procesos anaerobios incluidos en el modelo (siguiendo la metodología aplicada en el apartado 5.1 y partiendo de los valores por defecto mostrados en la Tabla 9.1 del Anexo 9.1). Los resultados de este estudio se presentan en la Tabla 6.19, en donde se listan los parámetros del modelo ordenados de mayor a menor importancia. Se destaca en esta tabla que dentro de los 10 primeros lugares se encuentran cuatro de los parámetros de las bacterias  $X_{\text{HSRO}}$  determinados mediante calibración *off-line*.

Tabla 6.19. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo BNRM2a.

| No. | Parámetro           | $\delta_j$ | No. | Parámetro          | $\delta_j$ | No. | Parámetro         | $\delta_j$ |
|-----|---------------------|------------|-----|--------------------|------------|-----|-------------------|------------|
| 1   | $q_{AO,XCB,SF,hyd}$ | 1.3987     | 30  | $K_{H2,ASRO}$      | 0.0572     | 59  | $K_{I,H,ASRO}$    | 0.0018     |
| 2   | $K_{XCB,AO}$        | 1.2894     | 31  | $K_{SO4,ASRO}$     | 0.0524     | 60  | $K_{I,O2,ASRO}$   | 0.0017     |
| 3   | $Y_{HSRO}^*$        | 1.1255     | 32  | $K_{I,H,ACO}$      | 0.0516     | 61  | $K_{I,O2,HMO}$    | 0.0016     |
| 4   | $\mu_{ACO,Max}$     | 1.0752     | 33  | $K_{SF,AO}$        | 0.0490     | 62  | $K_{S,H,HMO}$     | 0.0013     |
| 5   | $\mu_{HSRO,Max}^*$  | 0.7692     | 34  | $b_{ASRO}$         | 0.0464     | 63  | $K_{S,H,ASRO}$    | 0.0013     |
| 6   | $b_{HSRO}^*$        | 0.6925     | 35  | $K_{I,O2,ACO}$     | 0.0420     | 64  | $f_{XU\_ACO,lys}$ | 0.0013     |
| 7   | $Y_{AO}$            | 0.6162     | 36  | $K_{I,H,HSRO}$     | 0.0374     | 65  | $K_{PO4,ACO}$     | 0.0012     |
| 8   | $Y_{ASRO}$          | 0.5500     | 37  | $K_{S,H,ACO}$      | 0.0370     | 66  | $K_{NH4,ACO}$     | 0.0011     |
| 9   | $f_{SF\_Ac,AO}$     | 0.5288     | 38  | $K_{I,O2,HSRO}$    | 0.0365     | 67  | $K_{PO4,HSRO}$    | 0.0009     |
| 10  | $K_{SO4,HSRO}^*$    | 0.4999     | 39  | $b_{PRO}$          | 0.331      | 68  | $K_{I,H2,PRO}$    | 0.0008     |
| 11  | $b_{ACO}$           | 0.4835     | 40  | $K_{I,H,AO}$       | 0.0295     | 69  | $K_{NH4,HSRO}$    | 0.0008     |
| 12  | $f_{SF\_VFA,AO}$    | 0.4130     | 41  | $K_{S,H,HSRO}$     | 0.0269     | 70  | $K_{I,H,PRO}$     | 0.0007     |
| 13  | $K_{Ac,ACO}$        | 0.4129     | 42  | $Y_{ACO}$          | 0.0222     | 71  | $K_{VFA,HSRO}$    | 0.0007     |
| 14  | $f_{XU\_AO,lys}$    | 0.2489     | 43  | $f_{XU\_PRO,lys}$  | 0.0156     | 72  | $K_{I,O2,PRO}$    | 0.0007     |
| 15  | $f_{VFA\_Ac,PRO}$   | 0.2390     | 44  | $\mu_{PRO,Max}$    | 0.0145     | 73  | $K_{I,H2,AO}$     | 0.0006     |
| 16  | $K_{I,[H2S],ACO}$   | 0.1844     | 45  | $K_{VFA,PRO}$      | 0.0134     | 74  | $K_{S,H2,PRO}$    | 0.0005     |
| 17  | $K_{I,NO3,ACO}$     | 0.1748     | 46  | $K_{I,NO3,AO}$     | 0.0119     | 75  | $f_{XU\_HMO,lys}$ | 0.0001     |
| 18  | $f_{XU\_HSRO,lys}$  | 0.1633     | 47  | $K_{I,[H2S],AO}$   | 0.0111     | 76  | $K_{I,Ac,AO}$     | 0.0001     |
| 19  | $Y_{PRO}$           | 0.1592     | 48  | $f_{SU\_XCB,hyd}$  | 0.0086     | 77  | $K_{I,Ac,PRO}$    | 0.0001     |
| 20  | $K_{Ac,HSRO}^*$     | 0.1466     | 49  | $K_{S,H,AO}$       | 0.0079     | 78  | $K_{PO4,AO}$      | 0.0001     |
| 21  | $K_{I,NO3,HSRO}$    | 0.1329     | 50  | $K_{I,[H2S],HMO}$  | 0.0075     | 79  | $K_{NH4,AO}$      | 0.0001     |
| 22  | $K_{I,[H2S],HSRO}$  | 0.1249     | 51  | $K_{I,NO3,ASRO}$   | 0.0069     | 80  | $K_{NH4,HMO}$     | 0.0000     |
| 23  | $b_{AO}$            | 0.1022     | 52  | $K_{I,NO3,HMO}$    | 0.0067     | 81  | $K_{PO4,ASRO}$    | 0.0000     |
| 24  | $\mu_{ASRO,Max}$    | 0.0867     | 53  | $K_{I,[H2S],ASRO}$ | 0.0063     | 82  | $K_{PO4,HMO}$     | 0.0000     |
| 25  | $\mu_{HMO,Max}$     | 0.0757     | 54  | $K_{I,O2,AO}$      | 0.0036     | 83  | $K_{NH4,ASRO}$    | 0.0000     |
| 26  | $\mu_{AO,Max}$      | 0.0673     | 55  | $Y_{HMO}$          | 0.0033     | 84  | $K_{PO4,PRO}$     | 0.0000     |
| 27  | $b_{HMO}$           | 0.0669     | 56  | $K_{I,NO3,PRO}$    | 0.0025     | 85  | $K_{NH4,PRO}$     | 0.0000     |
| 28  | $f_{XU\_ASRO,lys}$  | 0.0650     | 57  | $K_{I,[H2S],PRO}$  | 0.0024     | 86  | $K_{Ig,C,ASRO}$   | 0.0000     |
| 29  | $K_{H2,HMO}$        | 0.0606     | 58  | $K_{I,H,HMO}$      | 0.0018     | 87  | $K_{Ig,C,HMO}$    | 0.0000     |

\* Parámetro calibrado mediante ensayos en discontinuo.

En la tabla anterior se observa que los parámetros de mayor influencia son:  $q_{AO,XCB,SF,hyd}$ ,  $K_{XCB,AO}$ ,  $Y_{HSRO}$ ,  $\mu_{ACO,Max}$ ,  $\mu_{HSRO,Max}$ ,  $b_{HSRO}$ ,  $Y_{AO}$ ,  $Y_{ASRO}$ ,  $f_{SF,Ac,AO}$ ,  $K_{SO4,HSRO}$ ,  $b_{ACO}$ ,  $f_{SF,VFA,AO}$  y  $K_{Ac,ACO}$ . Teniendo en cuenta que el resultado del análisis de sensibilidad depende de las condiciones a las cuales se realicen las simulaciones, se decidió seleccionar los parámetros a calibrar mediante ajuste matemático agrupándolos por tipo (Tabla 6.20).

Tabla 6.20. Parámetros del modelo BNRM2a calibrados mediante optimización matemática.

| Tipo de parámetro                                            | Parámetros calibrados                                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rendimientos                                                 | $Y_{AO}$ , $Y_{PRO}$ , $Y_{ACO}$ , $Y_{HMO}$ e $Y_{ASRO}$                                                                                                                                                                 |
| Velocidades de los procesos                                  | $\mu_{AO,Max}$ , $q_{AO,XCB,SF,hyd}$ , $\mu_{PRO,Max}$ , $\mu_{ACO,Max}$ , $\mu_{HMO,Max}$ y $\mu_{ASRO,Max}$                                                                                                             |
| Velocidades de muerte                                        | $b_{AO}$ , $b_{PRO}$ , $b_{ACO}$ , $b_{HMO}$ y $b_{ASRO}$                                                                                                                                                                 |
| Constantes de semisaturación para los sustratos y el sulfato | $K_{SF,AO}$ , $K_{XCB,AO}$ , $K_{VFA,PRO}$ , $K_{Ac,ACO}$ , $K_{H2,HMO}$ , $K_{H2,ASRO}$ , $K_{SO4,ASRO}$ y $K_{VFA,HSRO}$                                                                                                |
| Coefficientes de reparto de los productos                    | $f_{SF,Ac,AO}$ , $f_{SF,VFA,AO}$ , $f_{VFA,Ac,PRO}$ y $f_{SU,XCB,hyd}$                                                                                                                                                    |
| Coefficientes de temperatura                                 | $\theta_{AO,\mu}$ , $\theta_{AO,b}$ , $\theta_{AO,hyd}$ , $\theta_{PRO,\mu}$ , $\theta_{PRO,b}$ , $\theta_{ACO,\mu}$ , $\theta_{ACO,b}$ , $\theta_{HMO,\mu}$ , $\theta_{HMO,b}$ , $\theta_{ASRO,\mu}$ y $\theta_{ASRO,b}$ |

El ajuste matemático de los parámetros se realizó mediante una aplicación de cálculo programada para este fin en el *software* DESASS (Figura 6.11), que utiliza el método de optimización “Rosenbrock restringido” (Martínez Andreu *et al.*, 1986). El procedimiento de calibración mediante ajuste matemático consiste en un proceso iterativo en el que se simula la planta en estado estacionario y cuya función objetivo a minimizar es la suma de los errores relativos al cuadrado: calculados a partir de los valores simulados y los obtenidos analíticamente en la planta SAnMBR. Partiendo de los parámetros fijados con base en la bibliografía, se efectúan variaciones en cada uno de los parámetros a optimizar de forma secuencial, con una longitud y dirección de movimiento que va modificándose conforme a los resultados que se van obteniendo, pero siempre manteniendo los valores dentro de un rango preestablecido. La optimización se detiene cuando se alcanza la precisión fijada.

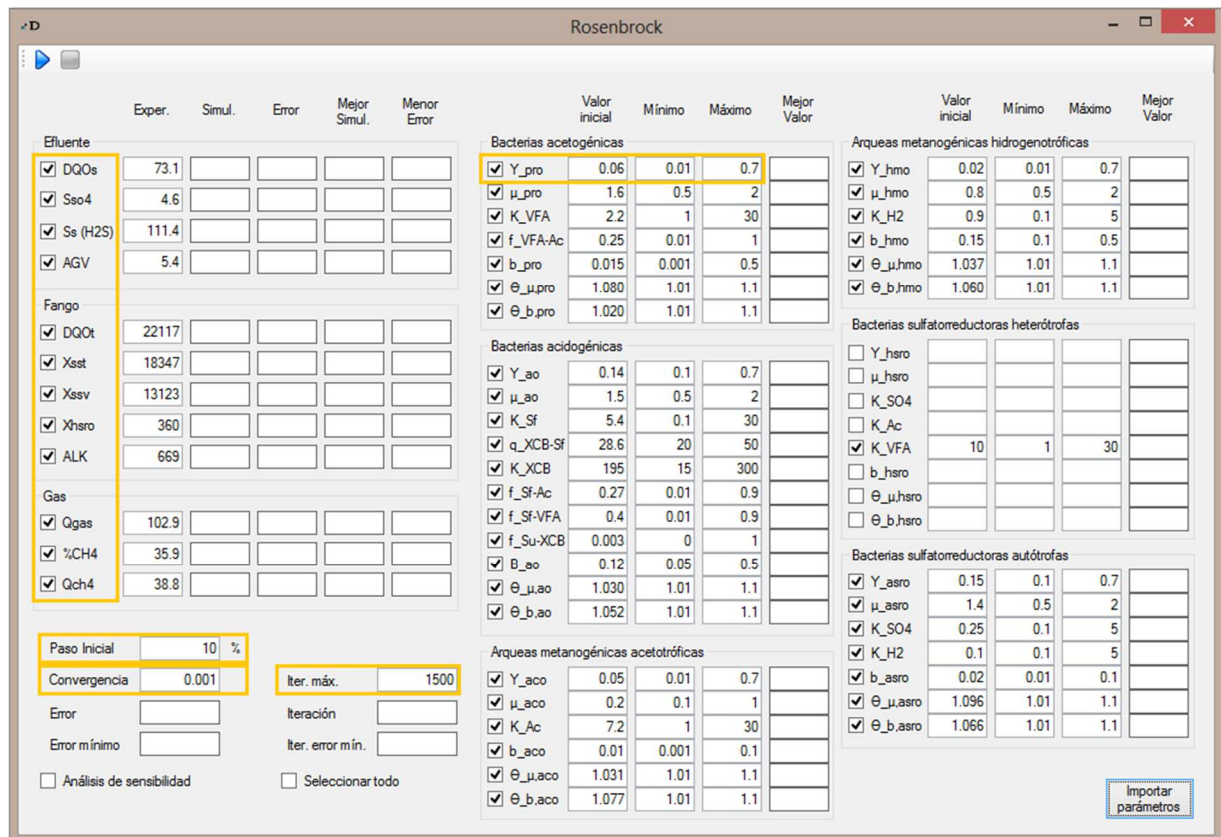


Figura 6.11 Aplicación de optimización de parámetros incorporada en el *software* DESASS.

En la figura anterior se observa, a modo de ejemplo, que se han seleccionado todas las variables de evaluación para determinar el error relativo (DQOs,  $S_{SO4}$ ,  $S_S$ , AGV, DQOT,  $X_{TSS}$ ,  $X_{VSS}$ ,  $X_{HSRO}$ , ALK,  $Q_{GAS}$ ,  $\%CH_4$  y  $Q_{CH4}$ ); se han seleccionado 39 parámetros a optimizar, estableciendo para cada uno un valor inicial y un rango de variación fijado por los valores mínimo y máximo (para el caso de  $Y_{PRO}$ : 0.06, 0.01 y 0.7, respectivamente); el paso inicial, es decir, el tanto por ciento que se varía cada parámetro la primera vez que se modifica (10 %); la convergencia, que es el criterio de tolerancia en la variación de todas las variables del modelo en cada una de las simulaciones (0.001 en estas simulaciones) y el número máximo de iteraciones en el método de optimización (1500).

Con este método se obtienen los valores de los parámetros que proporcionan el mejor ajuste entre los datos experimentales y los valores simulados. Este proceso de optimización matemática se realizó para dos de los subperíodos pseudo-

estacionarios considerados (IX' y XII') y con los resultados obtenidos se simularon los otros dos subperíodos (VI' y X') con el objeto de realizar la validación de los parámetros determinados. Las condiciones de operación de estos cuatro subperíodos se muestran en la Tabla 6.21.

Tabla 6.21. Condiciones de operación de los subperíodos experimentales estudiados (valor medio).

| Subperíodo | TRC<br>(d) | TRH<br>(h) | Temperatura<br>(°C) |
|------------|------------|------------|---------------------|
| VI'        | 40         | 33.8       | 29.1                |
| IX'        | 30         | 17.5       | 20                  |
| X'         | 40         | 15.1       | 20.4                |
| XII'       | 20         | 14.2       | 27.3                |

Las simulaciones de la planta SAnMBR se han realizado con el *software* DESASS, que como se ha descrito anteriormente, tiene implementado el modelo BNRM2a y dispone de los módulos de cálculo necesarios para simular un biorreactor anaerobio de membranas y un reactor anaerobio.

Para las simulaciones de la planta SAnMBR se emplearon los valores medios de las variables caracterizadas en el afluente, tomando los datos obtenidos para un período de tiempo igual al TRC correspondiente al período experimental. Para cada uno de los subperíodos estudiados se presenta en la Tabla 6.22 el valor promedio ( $\bar{y}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de los parámetros analíticos del afluente utilizados para calcular las concentraciones de los componentes del modelo y que son usados como entrada para el simulador.

Con los valores analíticos del afluente y asumiendo que la concentración de microorganismos ( $X_{Bio}$ ) en el agua residual es despreciable, se han determinado las concentraciones de los componentes del modelo. Las concentraciones de alcalinidad, amonio, fosfato y sulfato se introducen directamente en el *software* DESASS. Aplicando las ecuaciones mostradas en la Tabla 6.23 se calcula  $S_F$ ,  $S_{Ac}$ ,  $S_{VFA}$ ,  $S_U$ ,  $X_{CB}$ ,  $X_U$ ,  $X_{NVSS}$  y  $X_{TSS}$ . Los valores de  $S_{N_2}$  y  $S_{CO_2}$  ( $N_2$  y  $CO_2$  disueltos en el

agua residual) se calculan automáticamente en el programa en función de la temperatura del agua, utilizando para ello las concentraciones típicas del aire. Para el calcio, magnesio y potasio se han utilizado valores típicos de la bibliografía para aguas residuales urbanas (100 mg Ca·L<sup>-1</sup>, 60 mg Mg·L<sup>-1</sup> y 30 mg K·L<sup>-1</sup>, respectivamente). A las demás variables se les asignó una concentración de cero.

Tabla 6.22. Valores analíticos del afluente a la planta SAnMBR de los subperíodos experimentales empleados en la calibración y validación del modelo.

| Subperíodo →<br>Parámetro ↓                          | VI'       |          | IX'       |          | X'        |          | XII'      |          |
|------------------------------------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                                                      | $\bar{y}$ | $\sigma$ | $\bar{y}$ | $\sigma$ | $\bar{y}$ | $\sigma$ | $\bar{y}$ | $\sigma$ |
| DQO <sub>T</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 655.3     | 310.8    | 712.6     | 164.9    | 782.3     | 151.7    | 667.5     | 267.1    |
| DQO <sub>S</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 65.3      | 32.5     | 74.2      | 14.0     | 105.6     | 25.7     | 152.0     | 64.7     |
| DBO <sub>T</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 386.0     | 162.2    | 463.8     | 110.7    | 509.3     | 91.5     | 396.2     | 160.4    |
| DBO <sub>S</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 37.8      | 17.1     | 46.2      | 7.4      | 73.9      | 11.5     | 117.3     | 49.7     |
| AGV (mg DQO·L <sup>-1</sup> )                        | 3.9       | 3.5      | 5.5       | 2.5      | 8.7       | 6.3      | 9.1       | 9.1      |
| Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | 330.5     | 39.9     | 383.1     | 89.4     | 328.9     | 75.7     | 392.0     | 70.2     |
| Amonio (mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )      | 25.5      | 6.2      | 42.0      | 8.1      | 42.3      | 10.6     | 38.9      | 5.4      |
| Fosfato (mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 3.2       | 1.3      | 4.3       | 1.1      | 5.4       | 1.8      | 6.5       | 2.0      |
| Sulfato (mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 122.7     | 19.7     | 110.1     | 11.1     | 118.5     | 14.4     | 108.9     | 13.3     |
| SST (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 375.4     | 237.6    | 419.3     | 126.1    | 472.6     | 116.0    | 384.8     | 204.2    |
| SSV (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 314.3     | 188.1    | 346.4     | 102.1    | 373.8     | 103.3    | 323.4     | 181.1    |

Tabla 6.23. Ecuaciones del modelo para los procesos gobernados por el equilibrio.

$$S_F = \text{DBO}_S - \text{AGV}$$

$$S_{Ac} = \text{AGV}$$

$$S_{VFA} = 0$$

$$S_U = \text{DQO}_S - \text{DBO}_S$$

$$XC_B = \text{DBO}_{SUS} = \text{DBO}_T - \text{DBO}_S$$

$$X_U = \text{DQO}_{SUS} - \text{DBO}_{SUS} = (\text{DQO}_T - \text{DQO}_S) - (\text{DBO}_T - \text{DBO}_S)$$

$$X_{NVSS} = \text{SST} - \text{SSV}$$

$$X_{TSS} = X_{NVSS} + XC_B \cdot i_{TSS\_XCB} + X_U \cdot i_{TSS\_XU} + X_{Bio} \cdot i_{TSS\_Bio}$$



En la Figura 6.11 se muestra a modo de ejemplo la pantalla de caracterización del afluente en el *software* DESASS con las concentraciones de los componentes del modelo para el subperíodo VI'.

The screenshot shows the 'Entrada Reactor Anaerobio' window with the following data tables:

| Soluble |          |        | Suspendida |          |         |
|---------|----------|--------|------------|----------|---------|
|         | Invierno | Verano |            | Invierno | Verano  |
| S_O2    |          |        | X_U,Bio    |          |         |
| S_F     | 33.96    | 33.96  | X_U        | 241.8    | 241.8   |
| S_Ac    | 3.9      | 3.9    | XC_B       | 348.15   | 348.15  |
| S_NHx   | 25.5     | 25.5   | X_OHO      |          |         |
| S_NO3   |          |        | X_PAO      |          |         |
| S_NO2   |          |        | X_PAO,PP   |          |         |
| S_PO4   | 3.2      | 3.2    | X_PAO,Stor |          |         |
| S_U     | 27.49    | 27.49  | X_AOO,K    |          |         |
| ALK     | 330.5    | 330.5  | X_AOO,r    |          |         |
| S_N2    | 13.516   | 13.516 | X_NOO      |          |         |
| S_VFA   |          |        | X_AO       |          |         |
| S_H2    |          |        | X_PRO      |          |         |
| S_CH4   |          |        | X_ACO      |          |         |
| S_CO2   | 1.295    | 1.295  | X_HMO      |          |         |
| S_Ca    | 100      | 100    | X_HSRO     |          |         |
| S_Mg    | 60       | 60     | X_ASRO     |          |         |
| S_K     | 30       | 30     | X_TSS      | 375.412  | 375.412 |
| S_Fe    |          |        | X_NVSS     | 61.13    | 61.13   |
| S_Al    |          |        |            |          |         |
| S_SO4   | 122.7    | 122.7  |            |          |         |
| S_S     |          |        |            |          |         |

Additional interface elements include: 'Dotaciones y Temperatura', 'Cargas', 'Sedimentabilidad', 'Precipitados' tabs; 'Aceptar' and 'Cancelar' buttons; a 'Sin Curva de Datos' checkbox; 'Agua Residual Doméstica' and 'Con Datos Analíticos' options; 'Caracterización' button; 'Datos Curva' and 'Gráficos' buttons; 'Constantes Estequiométricas' button; and 'Verano = Invierno' button.

Figura 6.12 Pantalla de entrada de las concentraciones de los componentes del modelo en el *software* DESASS con la caracterización del agua residual afluente correspondiente al subperíodo VI'.

El procedimiento seguido para determinar los parámetros asociados a los procesos anaerobios del modelo (mostrados en la Tabla 6.20, página 209) incluye dos etapas: (1) una primera aproximación de los parámetros de forma manual para el subperíodo XII' y, (2) a partir de estos valores, la optimización simultánea de los parámetros para los subperíodos IX' y XII', mediante la aplicación de optimización incorporada en el *software* DESASS descrita anteriormente (ver Figura 6.11, página 210).

Los resultados de las simulaciones de los subperíodos IX' y XII' obtenidas tras el proceso de optimización matemática se presentan en la Tabla 6.24 y en la Tabla

6.25, respectivamente. En estas tablas se muestran los valores de los componentes más importantes del efluente, la purga y el biogás, tanto experimentales (valor promedio y desviación estándar del período considerado) como simulados. Para los AGV y el sulfato, cuando el valor promedio del subperíodo se encuentra por debajo del límite de cuantificación (LQ, del inglés *limit of quantitation*) del método analítico empleado, no se presenta dicho valor. Los valores de LQ para los AGV y el sulfato son respectivamente 10 mg HAC·L<sup>-1</sup> (≈10.67 mg DQO·L<sup>-1</sup>) y 10 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>·L<sup>-1</sup> (≈3.33 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup>). En estos resultados se destaca que prácticamente la totalidad del sulfato presente en el afluente (110.1±11.1 y 108.9.5±13.3 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup> en los subperíodos IX' y XII', respectivamente) es reducido, corroborando la importancia de incluir las bacterias sulfatorreductoras en el modelo matemático que permita simular la planta SAnMBR.

Tal y como se puede ver en estas tablas, los valores obtenidos mediante simulación presentan una muy buena aproximación al valor promedio de las variables medidas analíticamente. El procedimiento de optimización se aplicó a ambos períodos para obtener un único conjunto de parámetros que ajuste el funcionamiento de la planta SAnMBR.

Tabla 6.24. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo IX'.  
(TRC 30 d, Temperatura 20 °C, TRH 17.5 h).

| Corriente | Parámetro                                            | Valor experimental |          | Valor simulado |
|-----------|------------------------------------------------------|--------------------|----------|----------------|
|           |                                                      | $\bar{y}$          | $\sigma$ | $x$            |
| Efluente  | DQO <sub>s</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 73.1               | 4.5      | 75.3           |
|           | AGV (mg DQO·L <sup>-1</sup> )                        | <LQ                |          | 2.4            |
|           | Amonio (mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )      | 55.0               | 9.4      | 52.8           |
|           | Fosfato (mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 6.95               | 1.55     | 6.9            |
|           | Sulfato (mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 4.6                | 2.3      | 3.5            |
|           | Sulfuro (mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> )     | 111.4              | 21.8     | 114.6          |
| Fango     | DQO <sub>r</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 22117              | 512      | 22382.9        |
|           | SST (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 18347              | 402      | 18366.8        |
|           | SSV (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 13123              | 307      | 13047.4        |
|           | Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | 669                | 50       | 652.8          |
| Biogás    | Caudal CH <sub>4</sub> (L·d <sup>-1</sup> )          | 38.8               | 22.6     | 41.4           |

Tabla 6.25. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo XII.  
(TRC 20 d, Temperatura 27.3 °C, TRH 14.2 h).

| Corriente | Parámetro                                            | Valor experimental |          | Valor simulado |
|-----------|------------------------------------------------------|--------------------|----------|----------------|
|           |                                                      | $\bar{y}$          | $\sigma$ | $x$            |
| Efluente  | DQOs (mg·L <sup>-1</sup> )                           | 82.2               | 29.2     | 78.8           |
|           | AGV (mg DQO·L <sup>-1</sup> )                        | <LQ                |          | 3.0            |
|           | Amonio (mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )      | 42.6               | 10.1     | 47.3           |
|           | Fosfato (mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 6.87               | 1.45     | 8.7            |
|           | Sulfato (mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 10.7               | 10.4     | 2.1            |
|           | Sulfuro (mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> )     | 101.7              | 14.7     | 112.3          |
| Fango     | DQO <sub>T</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 14503              | 639      | 14318.9        |
|           | SST (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 12346              | 512      | 12337.1        |
|           | SSV (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 8551               | 382      | 8553.4         |
|           | Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | 635                | 94       | 638.1          |
| Biogás    | Caudal CH <sub>4</sub> (L·d <sup>-1</sup> )          | 13.5               | 13.5     | 14.0           |

Los parámetros cinéticos y los coeficientes estequiométricos asociados a los procesos anaerobios empleados en estas simulaciones y que son el resultado de la calibración *off-line*, el ajuste matemático y la revisión bibliográfica, se encuentran consignados en la Tabla 6.26.

Tabla 6.26. Coeficientes estequiométricos y parámetros cinéticos del modelo BNRM2a (20°C).

|                               | Parámetro                                                         | Valor | Unidades                              | Fuente                                    |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Bacterias acetogénicas</b> |                                                                   |       |                                       |                                           |
| $\mu_{\text{PRO,Max}}$        | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{\text{PRO}}$    | 1.59  | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{\mu,\text{PRO}}$     | Coefficiente de temperatura para $\mu_{\text{PRO,Max}}$           | 1.043 | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $b_{\text{PRO}}$              | Velocidad de lisis de $X_{\text{PRO}}$                            | 0.015 | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{b,\text{PRO}}$       | Coefficiente de temperatura para $b_{\text{PRO}}$                 | 1.032 | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $K_{\text{VFA,PRO}}$          | Constante de semisaturación para el $S_{\text{VFA}}$              | 2.2   | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Ajuste                                    |
| $K_{\text{NHx,PRO}}$          | Constante de semisaturación para el NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.05  | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{\text{PO4,PRO}}$          | Constante de semisaturación para el PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.01  | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |

Tabla 6.26 (continuación).

|                               | Parámetro                                              | Valor     | Unidades                   | Fuente                                    |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|-------------------------------------------|
| $K_{1,O_2,PRO}$               | Constante de inhibición para el $O_2$                  | 0.2       | mg $O_2 \cdot L^{-1}$      | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{1,NO_3,PRO}$              | Constante de inhibición para el $NO_3^-$               | 0.5       | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{1,Ac,PRO}$                | Constante de inhibición para el $S_{Ac}$               | 1500      | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{1,H_2,PRO}$               | Constante de inhibición para el $H_2$                  | 0.66939   | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{1,[H_2S],PRO}$            | Constante de inhibición para el $H_2S$                 | 257       | mg S- $H_2S \cdot L^{-1}$  | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003           |
| $K_{S,H,PRO}$                 | Constante de inhibición por pH bajo                    | 0.00001   | mol $H^+ \cdot L^{-1}$     | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{1,H,PRO}$                 | Constante de inhibición por pH alto                    | 0.00063   | mol $H^+ \cdot L^{-1}$     | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $Y_{PRO}$                     | Rendimiento celular de $X_{PRO}$                       | 0.061     | mg DQO $\cdot mg^{-1}$ DQO | Ajuste                                    |
| $f_{X_U,PRO,lys}$             | Fracción de $X_U$ generada en la lisis de $X_{PRO}$    | 0.2       | adimensional               | Siegrist <i>et al.</i> , 2002             |
| $f_{VFA,Ac,PRO}$              | Fracción de $S_{VFA}$ transformada en $S_{Ac}$         | 0.258     | adimensional               | Ajuste                                    |
| <b>Bacterias acidogénicas</b> |                                                        |           |                            |                                           |
| $\mu_{AO,Max}$                | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{AO}$ | 1.56      | d <sup>-1</sup>            | Ajuste                                    |
| $\theta_{\mu,AO}$             | Coefficiente de temperatura para $\mu_{AO,Max}$        | 1.033     | adimensional               | Ajuste                                    |
| $b_{AO}$                      | Velocidad de lisis de $X_{AO}$                         | 0.122     | d <sup>-1</sup>            | Ajuste                                    |
| $\theta_{b,AO}$               | Coefficiente de temperatura para $b_{AO}$              | 1.066     | adimensional               | Ajuste                                    |
| $K_{SF,AO}$                   | Constante de semisaturación para el $S_F$              | 5.4       | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Ajuste                                    |
| $K_{NH_x,AO}$                 | Constante de semisaturación para el $NH_4^+$           | 0.05      | mg N- $NH_4 \cdot L^{-1}$  | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{PO_4,AO}$                 | Constante de semisaturación para el $PO_4^{3-}$        | 0.01      | mg P- $PO_4 \cdot L^{-1}$  | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{1,O_2,AO}$                | Constante de inhibición para el $O_2$                  | 0.2       | mg $O_2 \cdot L^{-1}$      | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{1,NO_3,AO}$               | Constante de inhibición para el $NO_3^-$               | 0.5       | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{1,Ac,AO}$                 | Constante de inhibición para el $S_{Ac}$               | 6500      | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Serralta, 2004                            |
| $K_{1,H_2,AO}$                | Constante de inhibición para el $H_2$                  | 4.26272   | mg DQO $\cdot L^{-1}$      | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{1,[H_2S],AO}$             | Constante de inhibición para el $H_2S$                 | 257       | mg S- $H_2S \cdot L^{-1}$  | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003           |
| $K_{S,H,AO}$                  | Constante de inhibición por pH bajo                    | 0.0000002 | mol $H^+ \cdot L^{-1}$     | Serralta, 2004                            |

Tabla 6.26 (continuación).

|                                            | Parámetro                                                         | Valor   | Unidades                              | Fuente                                    |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| $K_{I,H,AO}$                               | Constante de inhibición por pH alto                               | 0.00435 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Serralta, 2004                            |
| $Y_{AO}$                                   | Rendimiento celular de $X_{AO}$                                   | 0.142   | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | Ajuste                                    |
| $f_{XU,AO,lys}$                            | Fracción de $X_U$ generada en la lisis de $X_{AO}$                | 0.2     | adimensional                          | Siegrist <i>et al.</i> , 2002             |
| $f_{SF,Ac,AO}$                             | Fracción de $S_F$ transformada en $S_{Ac}$                        | 0.274   | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $f_{SF,VFA,AO}$                            | Fracción de $S_F$ transformada en $S_{VFA}$                       | 0.401   | adimensional                          | Ajuste                                    |
| <i>Hidrólisis bacterias acidogénicas</i>   |                                                                   |         |                                       |                                           |
| $q_{AO,XCB,SF,hyd}$                        | Velocidad máxima de hidrólisis de $X_{AO}$                        | 28.58   | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{hyd,AO}$                          | Coefficiente de temperatura para $q_{AO,XCB,SF,hyd}$              | 1.066   | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $K_{XCB,AO}$                               | Constante de semisaturación para el $X_{CB}$                      | 194.5   | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Ajuste                                    |
| $K_{I,O2,hyd}$                             | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>                    | 0.2     | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,NO3,hyd}$                            | Constante de inhibición para el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 0.5     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $f_{SU,XCB,hyd}$                           | Fracción de $S_U$ generada en la hidrólisis                       | 0.003   | adimensional                          | Ajuste                                    |
| <i>Arqueas metanogénicas acetotróficas</i> |                                                                   |         |                                       |                                           |
| $\mu_{ACO,Max}$                            | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{ACO}$           | 0.20    | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{\mu,ACO}$                         | Coefficiente de temperatura para $\mu_{ACO,Max}$                  | 1.031   | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $b_{ACO}$                                  | Velocidad de lisis de $X_{ACO}$                                   | 0.010   | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{b,ACO}$                           | Coefficiente de temperatura para $b_{ACO}$                        | 1.076   | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $K_{Ac,ACO}$                               | Constante de semisaturación para el $S_{Ac}$                      | 7.2     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Ajuste                                    |
| $K_{NHx,ACO}$                              | Constante de semisaturación para el NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.05    | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{PO4,ACO}$                              | Constante de semisaturación para el PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.01    | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{I,O2,ACO}$                             | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>                    | 0.2     | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,NO3,ACO}$                            | Constante de inhibición para el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 0.5     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,[H2S],ACO}$                          | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                  | 245     | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003           |

Tabla 6.26 (continuación).

|                                                | Parámetro                                                         | Valor    | Unidades                              | Fuente                                    |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| $K_{S,H,ACO}$                                  | Constante de inhibición por pH bajo                               | 0.00001  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{I,H,ACO}$                                  | Constante de inhibición por pH alto                               | 0.00063  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $Y_{ACO}$                                      | Rendimiento celular de $X_{ACO}$                                  | 0.054    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | Ajuste                                    |
| $f_{XU,ACO,lys}$                               | Fracción de $X_U$ generada en la lisis de $X_{ACO}$               | 0.20     | adimensional                          | Siegrist <i>et al.</i> , 2002             |
| <b>Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas</b> |                                                                   |          |                                       |                                           |
| $\mu_{HMO,Max}$                                | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{HMO}$           | 0.81     | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{\mu,HMO}$                             | Coefficiente de temperatura para $\mu_{HMO,Max}$                  | 1.030    | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $b_{HMO}$                                      | Velocidad de lisis de $X_{HMO}$                                   | 0.152    | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{b,HMO}$                               | Coefficiente de temperatura para $b_{HMO}$                        | 1.064    | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $K_{H2,HMO}$                                   | Constante de semisaturación para el H <sub>2</sub>                | 0.889    | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Ajuste                                    |
| $K_{Ig,C,HMO}$                                 | Constante de semisaturación para el S <sub>Ig,C</sub>             | 0.000005 | mol C·L <sup>-1</sup>                 | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Autótrofas]   |
| $K_{NHx,HMO}$                                  | Constante de semisaturación para el NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.05     | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{PO4,HMO}$                                  | Constante de semisaturación para el PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.01     | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{I,O2,HMO}$                                 | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>                    | 0.2      | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,NO3,HMO}$                                | Constante de inhibición para el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 0.5      | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,[H2S],HMO}$                              | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                  | 213      | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003           |
| $K_{S,H,HMO}$                                  | Constante de inhibición por pH bajo                               | 0.00001  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{I,H,HMO}$                                  | Constante de inhibición por pH alto                               | 0.00063  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $Y_{HMO}$                                      | Rendimiento celular de $X_{HMO}$                                  | 0.021    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | Ajuste                                    |
| $f_{XU,HMO,lys}$                               | Fracción de $X_U$ generada en la lisis de $X_{HMO}$               | 0.2      | adimensional                          | Siegrist <i>et al.</i> , 2002             |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras autótrofas</b> |                                                                   |          |                                       |                                           |
| $\mu_{ASRO,Max}$                               | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{ASRO}$          | 1.43     | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{\mu,ASRO}$                            | Coefficiente de temperatura para $\mu_{ASRO,Max}$                 | 1.100    | adimensional                          | Ajuste                                    |

Tabla 6.26 (continuación).

|                                                  | Parámetro                                                         | Valor    | Unidades                              | Fuente                                    |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| $b_{ASRO}$                                       | Velocidad de lisis de $X_{ASRO}$                                  | 0.021    | d <sup>-1</sup>                       | Ajuste                                    |
| $\theta_{b,ASRO}$                                | Coefficiente de temperatura para $b_{ASRO}$                       | 1.066    | adimensional                          | Ajuste                                    |
| $K_{SO_4,ASRO}$                                  | Constante de semisaturación para el $SO_4^{2-}$                   | 0.25     | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Ajuste                                    |
| $K_{H_2,ASRO}$                                   | Constante de semisaturación para el H <sub>2</sub>                | 0.100    | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Ajuste                                    |
| $K_{I_{g,C},ASRO}$                               | Constante de semisaturación para el $S_{I_{g,C}}$                 | 0.000005 | mol C·L <sup>-1</sup>                 | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Autótrofas]   |
| $K_{NH_x,ASRO}$                                  | Constante de semisaturación para el NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.05     | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{PO_4,ASRO}$                                  | Constante de semisaturación para el PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.01     | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{I_{O_2},ASRO}$                               | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>                    | 0.2      | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I_{NO_3},ASRO}$                              | Constante de inhibición para el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 0.5      | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I_{[H_2S]},ASRO}$                            | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S                  | 265      | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003           |
| $K_{S,H,ASRO}$                                   | Constante de inhibición por pH bajo                               | 0.00001  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{I,H,ASRO}$                                   | Constante de inhibición por pH alto                               | 0.00063  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $Y_{ASRO}$                                       | Rendimiento celular de $X_{ASRO}$                                 | 0.147    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | Ajuste                                    |
| $f_{XU,ASRO,lys}$                                | Fracción de $X_U$ generada en la lisis de $X_{ASRO}$              | 0.2      | adimensional                          | Siegrist <i>et al.</i> , 2002             |
| <b>Bacterias sulfatorreductoras heterótrofas</b> |                                                                   |          |                                       |                                           |
| $\mu_{HSRO,Max}$                                 | Velocidad máxima específica de crecimiento de $X_{HSRO}$          | 0.62     | d <sup>-1</sup>                       | Calibración <i>off-line</i>               |
| $\theta_{\mu,HSRO}$                              | Coefficiente de temperatura para $\mu_{HSRO,Max}$                 | 1.077    | adimensional                          | Calibración <i>off-line</i>               |
| $b_{HSRO}$                                       | Velocidad de lisis de $X_{HSRO}$                                  | 0.068    | d <sup>-1</sup>                       | Calibración <i>off-line</i>               |
| $\theta_{b,HSRO}$                                | Coefficiente de temperatura para $b_{HSRO}$                       | 1.067    | adimensional                          | Calibración <i>off-line</i>               |
| $K_{SO_4,HSRO}$                                  | Constante de semisaturación para el $SO_4^{2-}$                   | 9.3      | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Calibración <i>off-line</i>               |
| $K_{VFA,HSRO}$                                   | Constante de semisaturación para el $S_{VFA}$                     | 29.4     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Ajuste                                    |
| $K_{Ac,HSRO}$                                    | Constante de semisaturación para el $S_{Ac}$                      | 5.12     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Calibración <i>off-line</i>               |
| $K_{NH_x,HSRO}$                                  | Constante de semisaturación para el NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.05     | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |

Tabla 6.26 (continuación).

|                    | Parámetro                                                    | Valor   | Unidades                              | Fuente                                    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| $K_{P04,HSRO}$     | Constante de semisaturación para el $PO_4^{3-}$              | 0.01    | mg P- $PO_4$ ·L <sup>-1</sup>         | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Heterótrofas] |
| $K_{I,O2,HSRO}$    | Constante de inhibición para el O <sub>2</sub>               | 0.2     | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,NO3,HSRO}$   | Constante de inhibición para el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.5     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | Henze <i>et al.</i> , 1999 [Hidrólisis]   |
| $K_{I,[H2S],HSRO}$ | Constante de inhibición para el H <sub>2</sub> S             | 265     | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | Fedorovich <i>et al.</i> , 2003           |
| $K_{S,H,HSRO}$     | Constante de inhibición por pH bajo                          | 0.00001 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $K_{I,H,HSRO}$     | Constante de inhibición por pH alto                          | 0.00063 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | Siegrist <i>et al.</i> , 1993             |
| $Y_{HSRO}$         | Rendimiento celular de $X_{HSRO}$                            | 0.362   | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | Calibración <i>off-line</i>               |
| $f_{XU,HSRO,lys}$  | Fracción de $X_U$ generada en la lisis de $X_{HSRO}$         | 0.2     | adimensional                          | Siegrist <i>et al.</i> , 2002             |

#### 6.4 Análisis de sensibilidad del modelo calibrado

Tal y como se mencionó en el apartado 5.1 (página 155), una vez calibrado el modelo es conveniente realizar nuevamente un análisis de sensibilidad utilizando como valor por defecto los parámetros determinados (mostrados en la Tabla 6.26) con el objeto de verificar que los parámetros de elevada influencia siguen siendo los mismos. La metodología seguida para calcular la sensibilidad de cada uno de los parámetros es igual a la empleada en dicho apartado. En la Tabla 6.27 se presentan los valores de  $\delta_j$  para cada uno de los parámetros del modelo, ordenados de mayor a menor importancia.

En este nuevo análisis de sensibilidad los parámetros de elevada influencia coinciden con los determinados en el estudio previo, validando que los parámetros del modelo seleccionados son los que poseen mayor influencia en la respuesta del modelo.



Tabla 6.27. Análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo calibrado.

| No. | Parámetro           | $\delta_j$ | No. | Parámetro          | $\delta_j$ | No. | Parámetro          | $\delta_j$ |
|-----|---------------------|------------|-----|--------------------|------------|-----|--------------------|------------|
| 1   | $Y_{AO}$            | 2.6592     | 30  | $K_{I,O_2,ACO}$    | 0.0702     | 59  | $K_{I,H,ACO}$      | 0.0118     |
| 2   | $K_{XCB,AO}$        | 2.6198     | 31  | $b_{AO}$           | 0.0702     | 60  | $K_{Ig,C,ASRO}$    | 0.0112     |
| 3   | $q_{AO,XCB,SF,hyd}$ | 2.6032     | 32  | $K_{S,H,HSRO}$     | 0.0680     | 61  | $K_{Ig,C,HMO}$     | 0.0112     |
| 4   | $\mu_{HSRO,Max}$    | 1.3204     | 33  | $f_{XU\_ASRO,lys}$ | 0.0658     | 62  | $K_{I,[H_2S],HMO}$ | 0.0101     |
| 5   | $Y_{HSRO}$          | 1.1498     | 34  | $K_{S,H,ASRO}$     | 0.0631     | 63  | $K_{S,H,AO}$       | 0.0090     |
| 6   | $Y_{ASRO}$          | 1.1167     | 35  | $K_{I,O_2,AO}$     | 0.0620     | 64  | $K_{I,H_2,PRO}$    | 0.0086     |
| 7   | $b_{HSRO}$          | 1.1058     | 36  | $K_{I,NO_3,AO}$    | 0.0545     | 65  | $K_{I,[H_2S],AO}$  | 0.0085     |
| 8   | $K_{SO_4,HSRO}$     | 0.5799     | 37  | $K_{NH_4,HSRO}$    | 0.0504     | 66  | $K_{PO_4,ASRO}$    | 0.0080     |
| 9   | $\mu_{ACO,Max}$     | 0.5643     | 38  | $K_{SO_4,ASRO}$    | 0.0477     | 67  | $K_{NH_4,AO}$      | 0.0073     |
| 10  | $f_{SF\_Ac,AO}$     | 0.4619     | 39  | $K_{H_2,ASRO}$     | 0.0457     | 68  | $K_{I,NO_3,PRO}$   | 0.0056     |
| 11  | $K_{Ac,ACO}$        | 0.4411     | 40  | $\mu_{AO,Max}$     | 0.0455     | 69  | $K_{I,[H_2S],PRO}$ | 0.0045     |
| 12  | $f_{SF\_VFA,AO}$    | 0.3735     | 41  | $Y_{ACO}$          | 0.0444     | 70  | $K_{I,H_2,AO}$     | 0.0041     |
| 13  | $K_{Ac,HSRO}$       | 0.3667     | 42  | $K_{I,H,HSRO}$     | 0.0439     | 71  | $K_{I,H,PRO}$      | 0.0025     |
| 14  | $Y_{PRO}$           | 0.3397     | 43  | $K_{SF,AO}$        | 0.0434     | 72  | $K_{PO_4,AO}$      | 0.0023     |
| 15  | $K_{I,NO_3,HSRO}$   | 0.2936     | 44  | $K_{I,H,AO}$       | 0.0400     | 73  | $K_{PO_4,ACO}$     | 0.0016     |
| 16  | $K_{I,NO_3,HMO}$    | 0.2269     | 45  | $b_{PRO}$          | 0.0378     | 74  | $K_{H_2,HMO}$      | 0.0016     |
| 17  | $K_{S,H,HMO}$       | 0.2229     | 46  | $\mu_{PRO,Max}$    | 0.0342     | 75  | $b_{HMO}$          | 0.0011     |
| 18  | $f_{XU\_PRO,lys}$   | 0.2192     | 47  | $K_{I,O_2,HMO}$    | 0.0278     | 76  | $\mu_{HMO,Max}$    | 0.0011     |
| 19  | $f_{XU\_AO,lys}$    | 0.1849     | 48  | $Y_{HMO}$          | 0.0264     | 77  | $\mu_{ASRO,Max}$   | 0.0009     |
| 20  | $b_{ACO}$           | 0.1653     | 49  | $f_{SU\_XCB,hyd}$  | 0.0260     | 78  | $K_{NH_4,HMO}$     | 0.0007     |
| 21  | $f_{VFA\_Ac,PRO}$   | 0.1649     | 50  | $K_{VFA,PRO}$      | 0.0258     | 79  | $K_{NH_4,ACO}$     | 0.0007     |
| 22  | $K_{I,[H_2S],HSRO}$ | 0.1647     | 51  | $K_{S,H,ACO}$      | 0.0213     | 80  | $K_{I,NO_3,ASRO}$  | 0.0004     |
| 23  | $b_{ASRO}$          | 0.1321     | 52  | $f_{XU\_HMO,lys}$  | 0.0196     | 81  | $K_{NH_4,ASRO}$    | 0.0003     |
| 24  | $K_{I,NO_3,ACO}$    | 0.1289     | 53  | $K_{S,H,PRO}$      | 0.0193     | 82  | $K_{I,O_2,ASRO}$   | 0.0002     |
| 25  | $K_{I,[H_2S],ASRO}$ | 0.1204     | 54  | $f_{XU\_ACO,lys}$  | 0.0189     | 83  | $K_{VFA,HSRO}$     | 0.0002     |
| 26  | $f_{XU\_HSRO,lys}$  | 0.1178     | 55  | $K_{PO_4,PRO}$     | 0.0159     | 84  | $K_{I,Ac,AO}$      | 0.0002     |
| 27  | $K_{I,[H_2S],ACO}$  | 0.1152     | 56  | $K_{NH_4,PRO}$     | 0.0156     | 85  | $K_{I,H,HMO}$      | 0.0001     |
| 28  | $K_{I,O_2,PRO}$     | 0.1121     | 57  | $K_{PO_4,HSRO}$    | 0.0140     | 86  | $K_{PO_4,HMO}$     | 0.0001     |
| 29  | $K_{I,O_2,HSRO}$    | 0.0975     | 58  | $K_{I,Ac,PRO}$     | 0.0130     | 87  | $K_{I,H,ASRO}$     | 0.0001     |

## 6.5 Validación del modelo matemático y de sus parámetros en la planta SAnMBR

La validación del modelo, e implícitamente de la metodología de calibración desarrollada, fue realizada mediante la simulación de la planta SAnMBR en estado estacionario y en estado transitorio. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

### 6.5.1 Validación en estado estacionario

Con los parámetros cinéticos y las constantes estequiométricas obtenidas (Tabla 6.26, página 215) se simularon los subperíodos VI' y X' con el fin de verificar que tanto el modelo como los parámetros eran capaces de reproducir el comportamiento de la planta SAnMBR en períodos distintos a los utilizados para el ajuste matemático, con condiciones de operación y características del agua residual afluente diferentes. Los resultados de las simulaciones para la validación del modelo se presentan en la Tabla 6.28 y en la Tabla 6.29 (subperíodos VI' y X', respectivamente). En estas tablas se muestran los valores de los principales componentes del efluente, la purga y el biogás, tanto experimentales (valor promedio y desviación estándar del período considerado) como simulados, encontrándose una muy buena aproximación entre los valores simulados y los experimentales.

De acuerdo con Reckhow *et al.* (1990) y Mayer & Butler (1993) es común que se utilice la regresión lineal en la validación de los modelos matemáticos. En la Figura 6.13 se representan todos los datos enumerados en las tablas de resultados de las simulaciones (Tablas 6.24, 6.25, 6.28 y 6.29). El gráfico muestra la dispersión de los valores predichos por el modelo (eje  $x$ ) frente a los valores experimentales (eje  $y$ ), junto con la recta de regresión y la recta de exactitud ideal (recta  $y = x$ ). Este tipo de representación permite observar fácilmente la capacidad de reproducción que tiene el modelo desarrollado y los parámetros determinados respecto a los valores experimentales obtenidos durante la operación de la planta. La pendiente de la recta (cercana a la unidad) es un indicador de la exactitud del modelo mientras que el

coeficiente de correlación  $R^2$  (cercano a la unidad) es un indicador de la precisión de este.

Tabla 6.28. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo VI'.  
(TRC 40 d, Temperatura 29.1 °C, TRH 33.8 h).

| Corriente | Parámetro                                            | Valor experimental |          | Valor simulado |
|-----------|------------------------------------------------------|--------------------|----------|----------------|
|           |                                                      | $\bar{y}$          | $\sigma$ | $x$            |
| Efluente  | DQO <sub>S</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 76.8               | 40.1     | 76.9           |
|           | AGV (mg DQO·L <sup>-1</sup> )                        | <LQ                |          | 2.0            |
|           | Amonio (mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )      | 38.3               | 7.1      | 37.3           |
|           | Fosfato (mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 4.91               | 1.02     | 6.1            |
|           | Sulfato (mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | < LQ               |          | 2.8            |
|           | Sulfuro (mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> )     | 102.7              | 4.7      | 103.6          |
| Fango     | DQO <sub>T</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 10547              | 694      | 9890.9         |
|           | SST (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 9424               | 572      | 9346.8         |
|           | SSV (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 6182               | 415      | 6181.8         |
|           | Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | 648                | 75       | 575.2          |
| Biogás    | Caudal CH <sub>4</sub> (L·d <sup>-1</sup> )          | 36.1               | 28.7     | 36.8           |

Tabla 6.29. Resultados de las simulaciones de la planta SAnMBR, subperíodo X'.  
(TRC 40 d, Temperatura 20.4 °C, TRH 15.1 h).

| Corriente | Parámetro                                            | Valor experimental |          | Valor simulado |
|-----------|------------------------------------------------------|--------------------|----------|----------------|
|           |                                                      | $\bar{y}$          | $\sigma$ | $x$            |
| Efluente  | DQO <sub>S</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 102.6              | 14.3     | 102.9          |
|           | AGV (mg DQO·L <sup>-1</sup> )                        | <LQ                |          | 2.0            |
|           | Amonio (mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )      | 62.3               | 8.0      | 55.4           |
|           | Fosfato (mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | 9.94               | 1.36     | 8.7            |
|           | Sulfato (mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> )     | <LQ                |          | 2.1            |
|           | Sulfuro (mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> )     | 107.8              | 15.9     | 107.8          |
| Fango     | DQO <sub>T</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )               | 28763              | 566      | 28789.6        |
|           | SST (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 23563              | 469      | 23543.9        |
|           | SSV (mg·L <sup>-1</sup> )                            | 17091              | 339      | 17091.8        |
|           | Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | 662                | 117      | 599.6          |
| Biogás    | Caudal CH <sub>4</sub> (L·d <sup>-1</sup> )          | 115.6              | 38.0     | 120.6          |

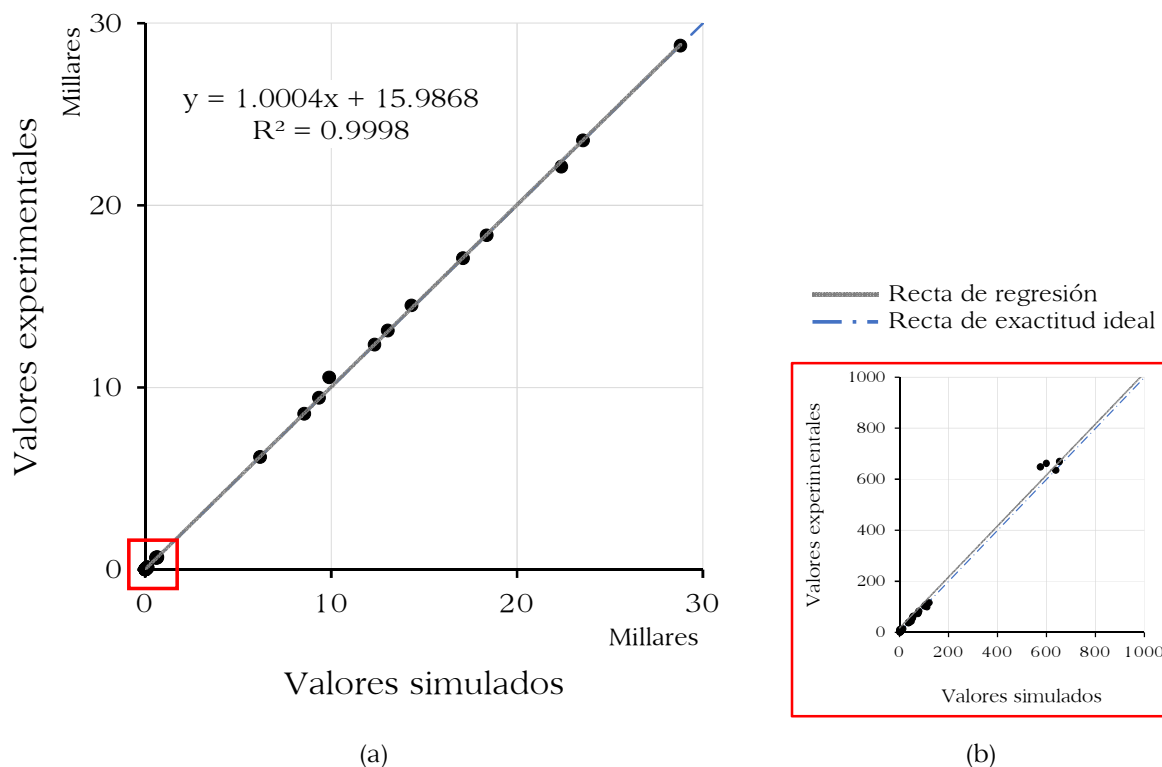


Figura 6.13 Gráfico de dispersión de los datos obtenidos por simulación (en estado estacionario) frente a los medidos experimentalmente. Rango completo de valores (a) y ampliación para valores menores a 1000 (b).

### 6.5.2 Validación en estado transitorio

Además de la validación del modelo mediante la simulación del estado pseudo-estacionario de la planta SAnMBR, se realizaron simulaciones del estado transitorio en diferentes períodos de operación. En modo *Simulación*, DESASS permite tener en cuenta la variación temporal del afluente y de los parámetros de operación para simular la evolución de la planta.

Para realizar estas simulaciones se tomaron los valores de las variables analizadas en el afluente de la planta (SST, SSV, DQO<sub>T</sub>, DQO<sub>S</sub>, DBO<sub>T</sub>, DBO<sub>S</sub>, AGV, alcalinidad, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y se calcularon los componentes del modelo interpolando los valores faltantes. De esta forma se obtuvo una matriz que representa la dinámica de la carga contaminante que entra a la planta con una periodicidad diaria. Además, con el registro en continuo de los sensores de la planta se calcularon los valores

medios de los principales parámetros de operación necesarios para la simulación (caudal afluente, caudal de purga, caudal de recirculación de fango, caudal de recirculación de biogás y temperatura del sistema) que son también parámetros requeridos por el simulador DESASS.

Con el fin de validar el modelo matemático y verificar que los parámetros determinados son capaces de representar la dinámica de la planta, se simularon cinco períodos experimentales: II, VI, IX, X y XII, con diferentes TRC (70, 40, 30, 40 y 20 días, respectivamente). A continuación se muestra gráficamente la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente (representados mediante puntos) y las predicciones del modelo (representados mediante líneas continuas). Las variables comparadas son:  $DQO_T$ , sólidos totales, sólidos volátiles, alcalinidad y pH en el fango; sulfato, sulfuro, AGV, amonio y fosfato en el efluente; y el caudal de metano. En todas las simulaciones se utilizaron los valores de los parámetros cinéticos y las constantes estequiométricas obtenidos en este trabajo y que se encuentran recopilados en la Tabla 6.26 (página 215).

En las siguientes figuras (6.14, 6.15 y 6.16) se presentan los resultados de la simulación en estado transitorio del período II. En este período el TRC y la temperatura permanecen constantes, sin embargo, el TRH se modifica paulatinamente desde aproximadamente 17 h al inicio del período I hasta 11 h al final del período II.

En las gráficas se aprecia que se ha conseguido una buena concordancia entre los valores experimentales y los simulados. Se observa que el modelo ha sido capaz de reproducir el incremento de la  $DQO_T$  y de los sólidos a lo largo de este período, asociados al mencionado descenso del TRH. En las demás variables comparadas, las líneas que representan los valores simulados también reproducen los cambios observados analíticamente. Alrededor de los días 71 y 82 se presentan picos en la carga de entrada a la planta, los cuales se ven reflejados en los valores de AGV y amonio en el efluente, y en los ST, los SV y la  $DQO_T$  en el fango. Este comportamiento es también seguido por los valores simulados.

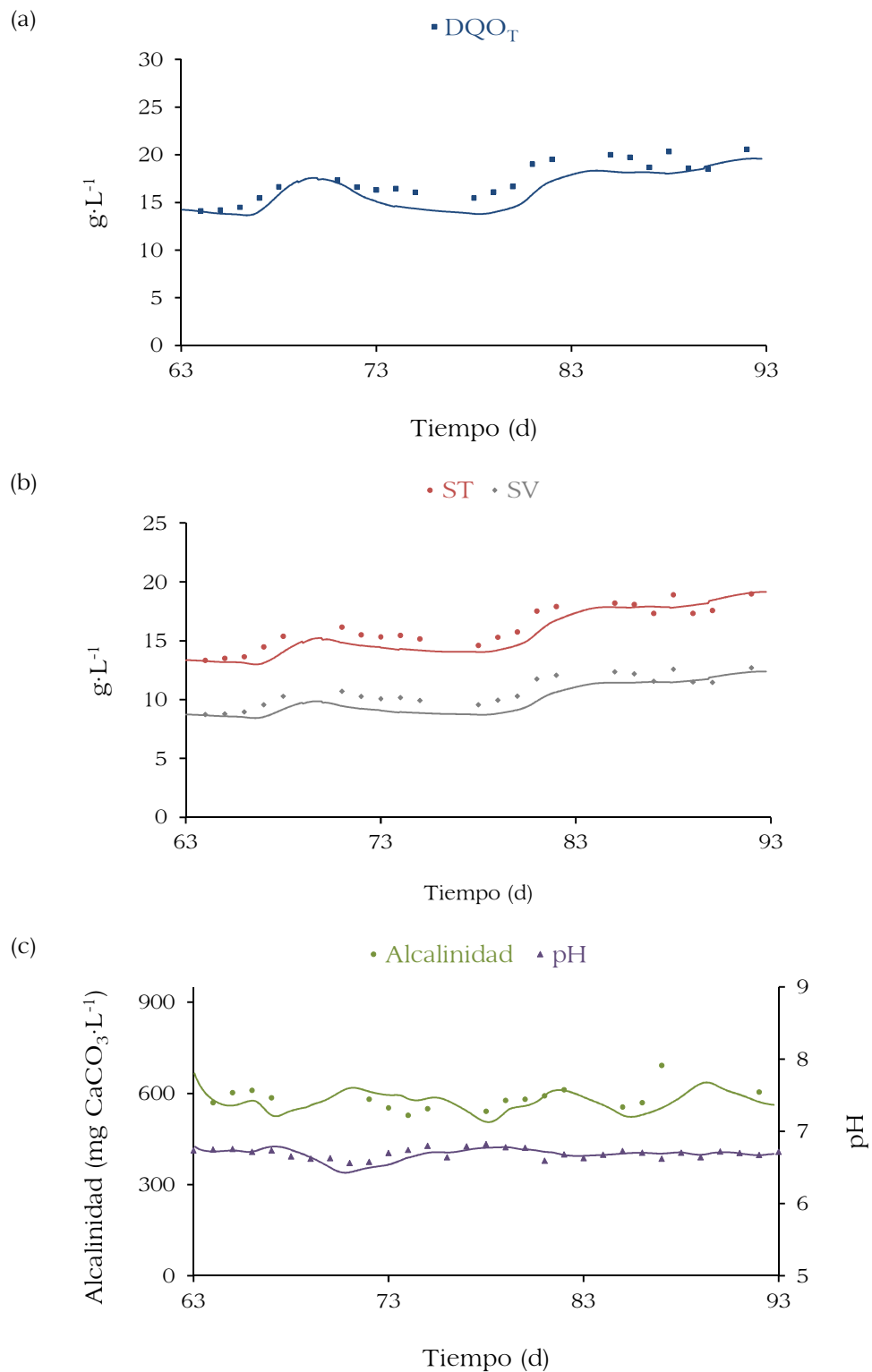


Figura 6.14 Resultados de la simulación en estado transitorio del período II. Evolución en el licor mezcla de la DQO<sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c).

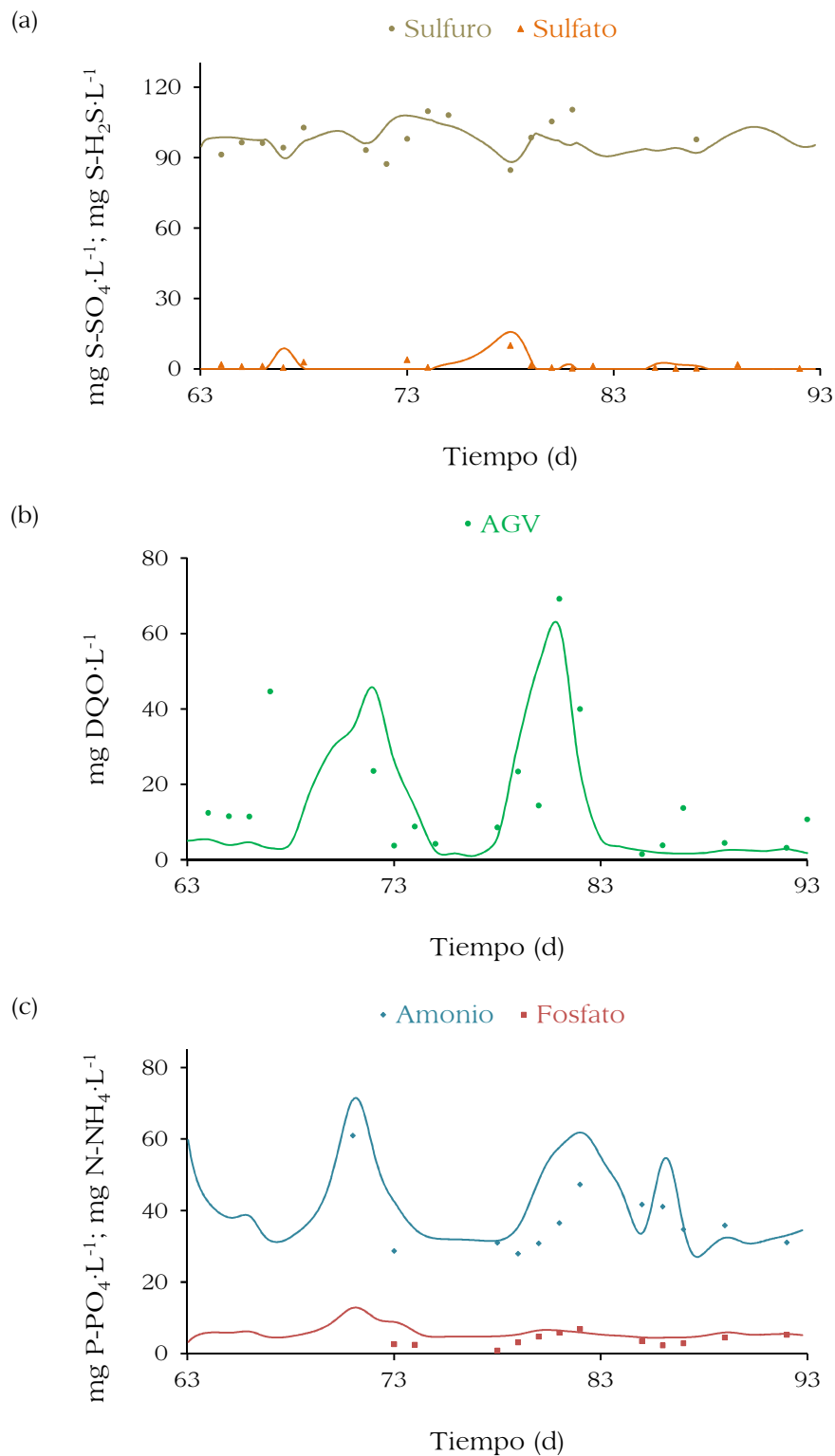


Figura 6.15 Resultados de la simulación en estado transitorio del período II. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).

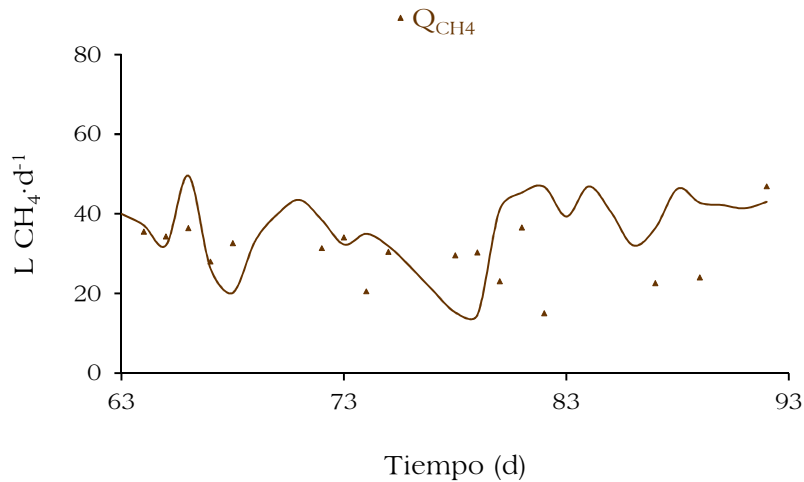


Figura 6.16 Resultados de la simulación en estado transitorio del período II. Evolución del caudal de metano.

En las siguientes gráficas, que representan los resultados de las simulaciones del período experimental VI, también se observa una buena exactitud entre los valores analíticos y los predichos por el modelo. En este período el descenso de los sólidos y de la  $DQO_T$  es debida al cambio en el TRC, que pasó de 70 días (en el período V) a 40 días. Esta variación ha sido adecuadamente reproducida por el modelo.

En las demás variables comparadas, cabe destacar entre los días 471 y 493 los valores relativamente altos de sulfato (y bajos de sulfuro) en el efluente que se pueden explicar como una consecuencia de la baja carga orgánica en el afluente asociada al período estival y que limita el proceso biológico de sulfurogénesis. Esta particularidad ha sido correctamente reproducida por el modelo.



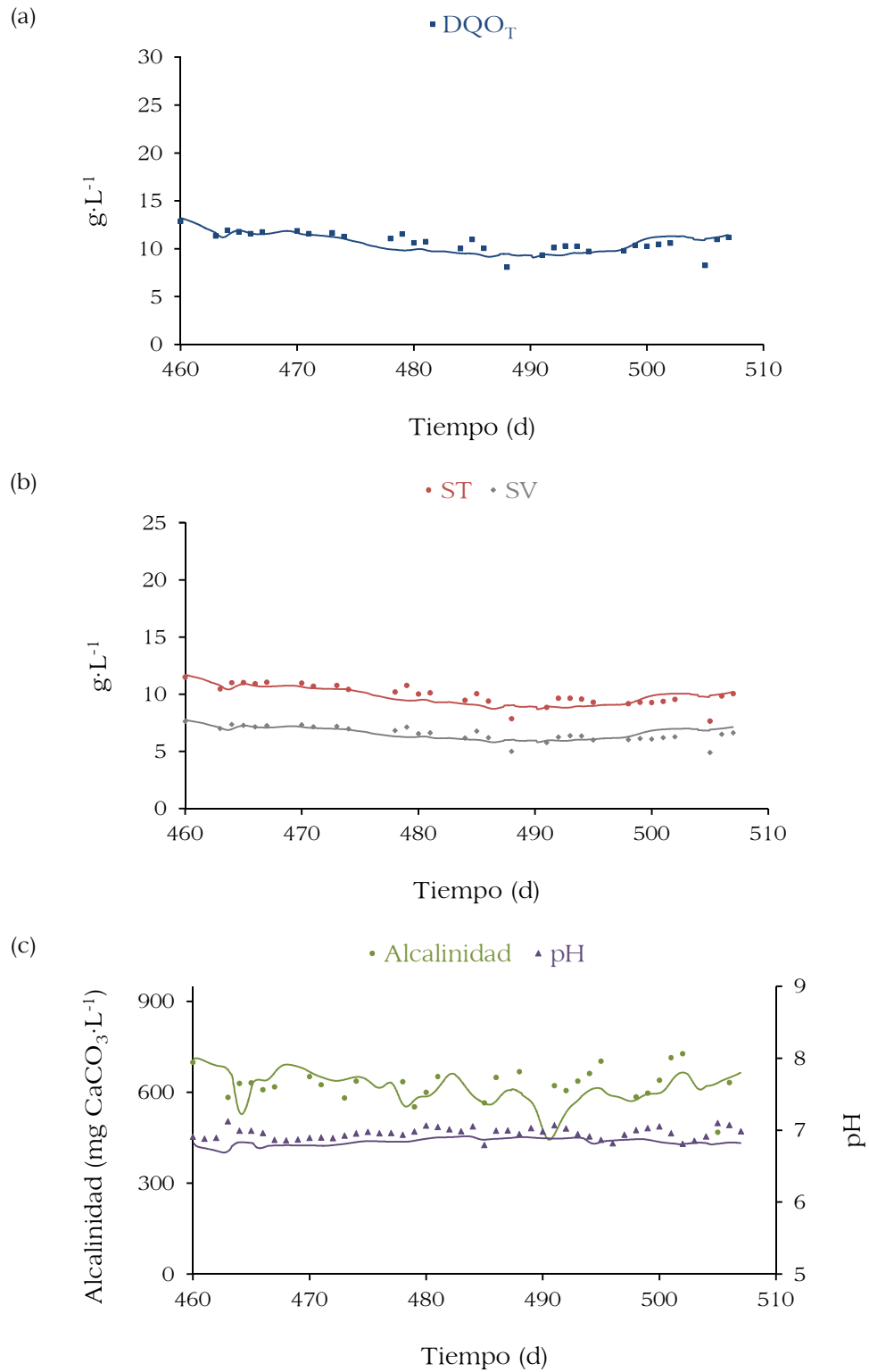


Figura 6.17 Resultados de la simulación en estado transitorio del período VI. Evolución en el licor mezcla de la DQO<sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c).

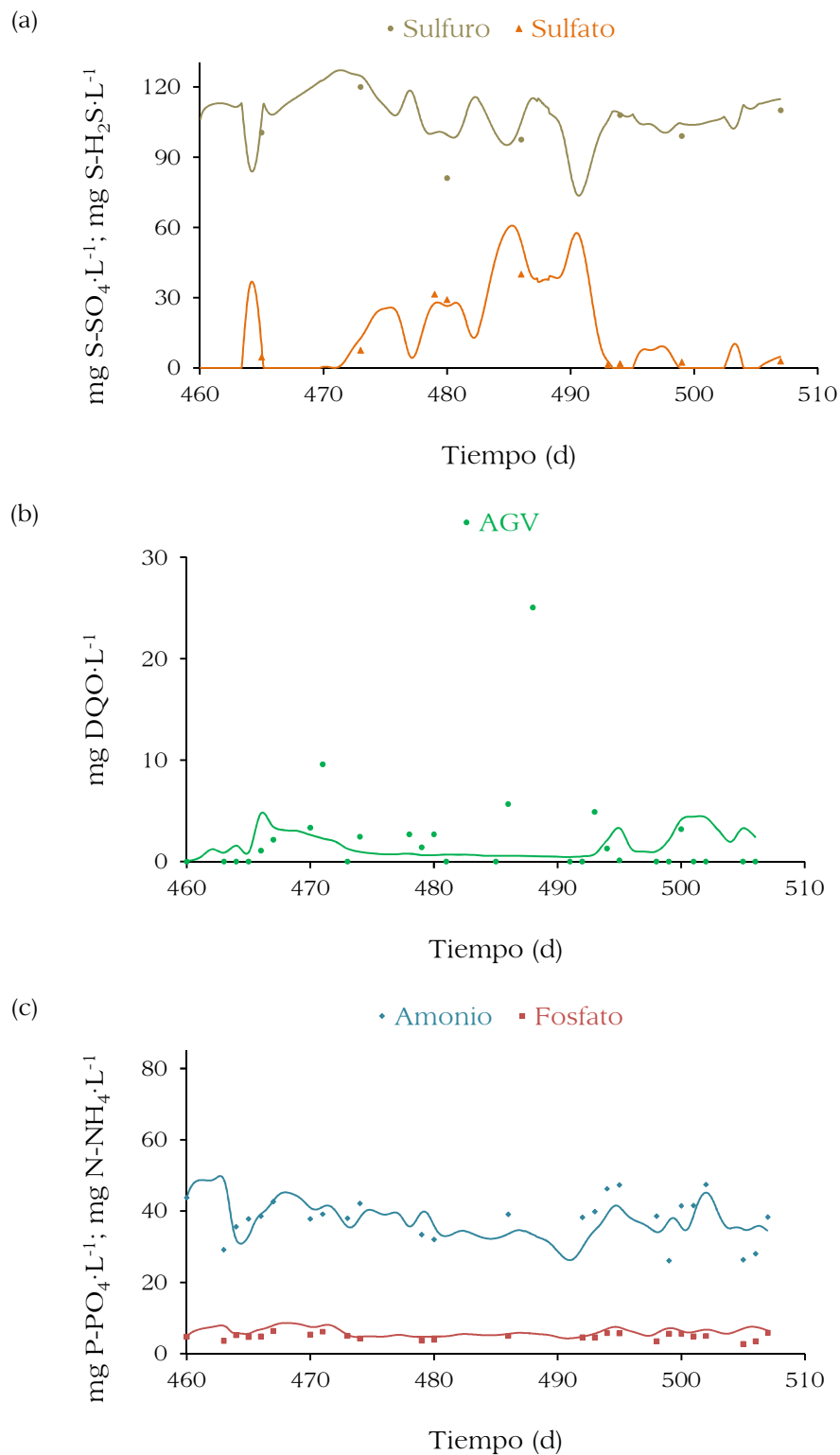


Figura 6.18 Resultados de la simulación en estado transitorio del período VI. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).

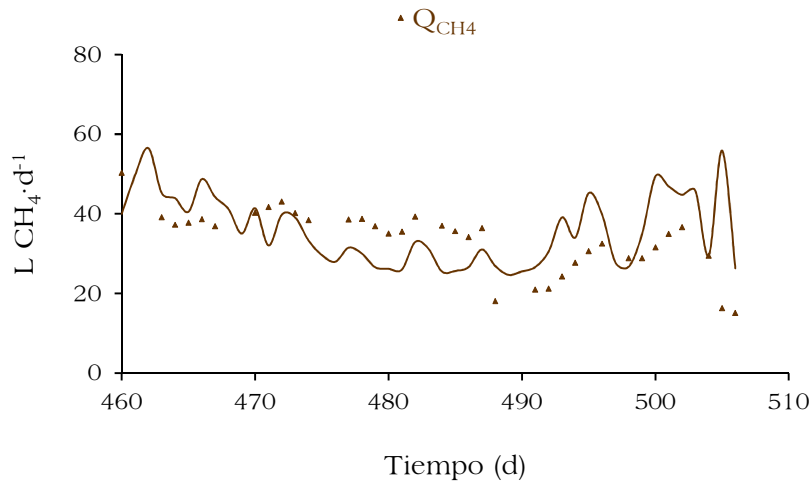


Figura 6.19 Resultados de la simulación en estado transitorio del período VI. Evolución del caudal de metano.

En las siguientes figuras se presentan los resultados de la simulación en estado transitorio del período IX, en donde se observa el efecto de la temperatura del sistema (Figura 6.20). Al inicio del período IX se alcanzan valores de temperatura por debajo de 15 °C observándose que los sólidos, la DQO<sub>T</sub> y el sulfuro descienden. A partir de la segunda mitad del período se pone en marcha el sistema de calefacción para mantener la temperatura por encima de 20 °C, lo que puede explicar la recuperación de los procesos. Esta respuesta a los cambios de temperatura ha sido adecuadamente reflejada por los datos obtenidos en la simulación.

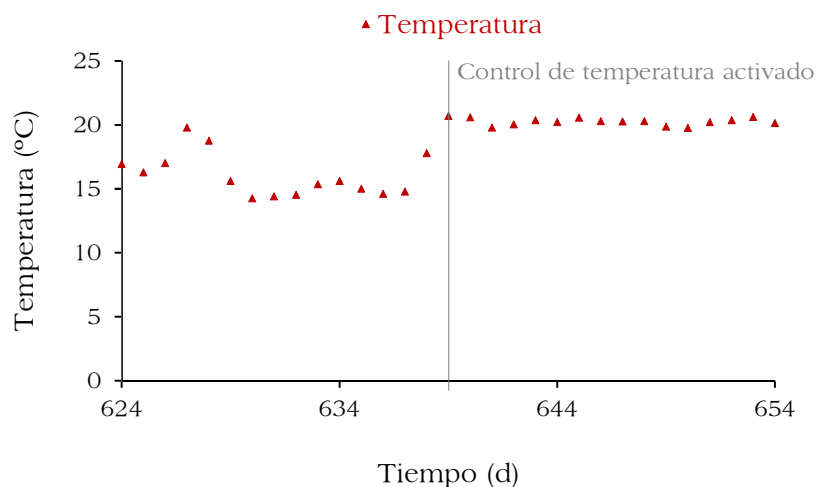


Figura 6.20 Temperatura a lo largo del período IX.

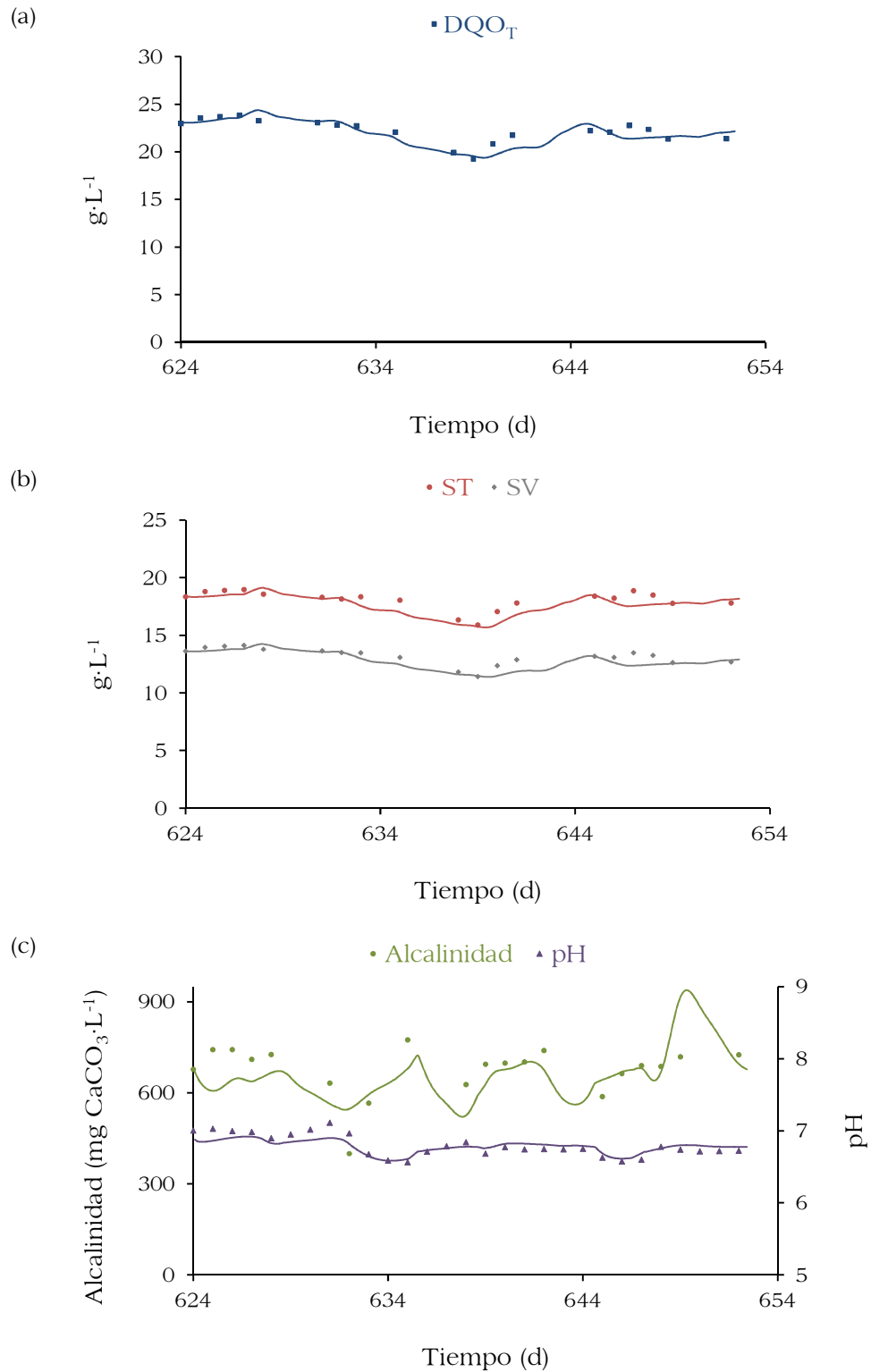


Figura 6.21 Resultados de la simulación en estado transitorio del período IX. Evolución en el licor mezcla de la DQO<sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c).

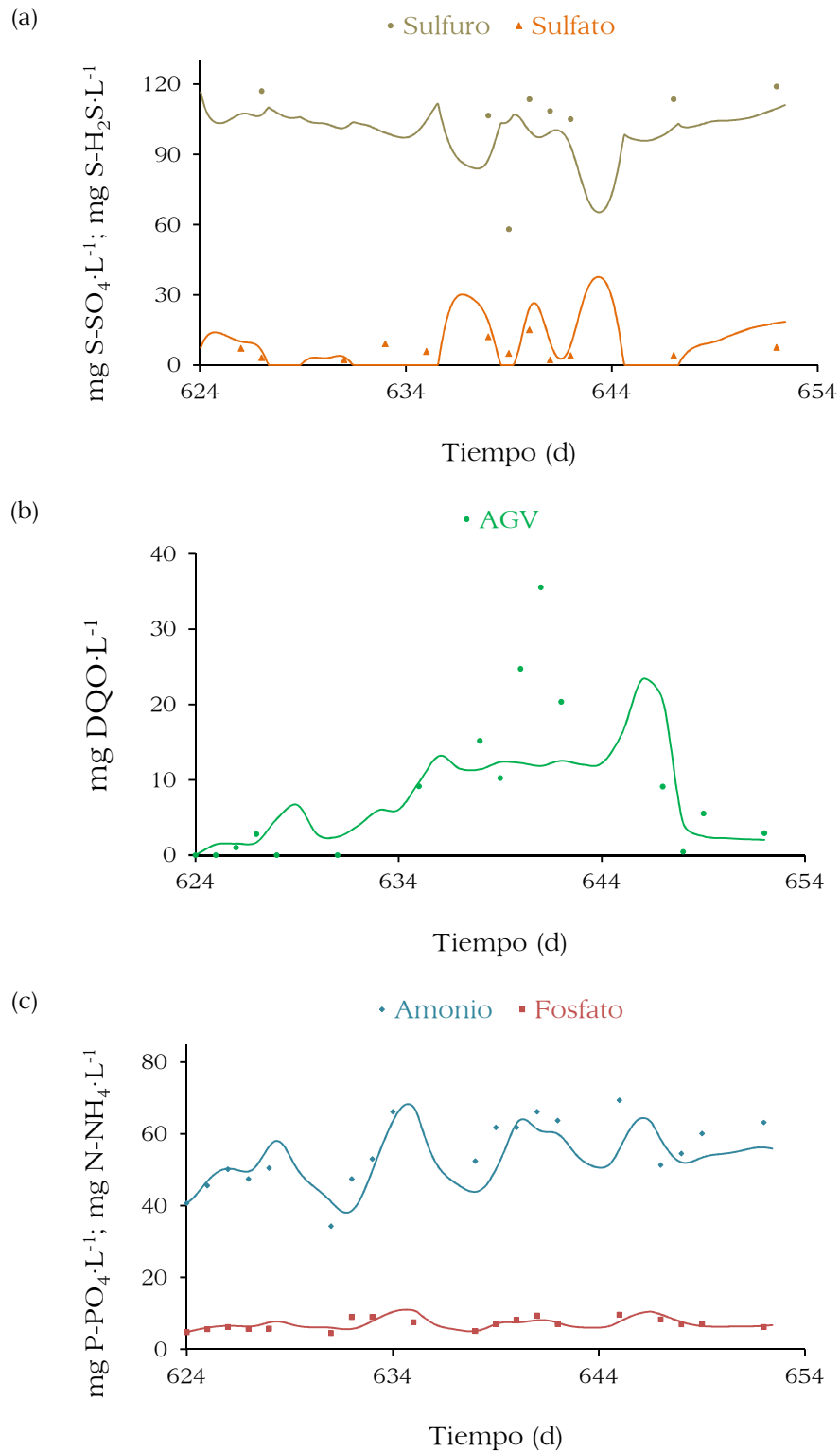


Figura 6.22 Resultados de la simulación en estado transitorio del período IX. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).

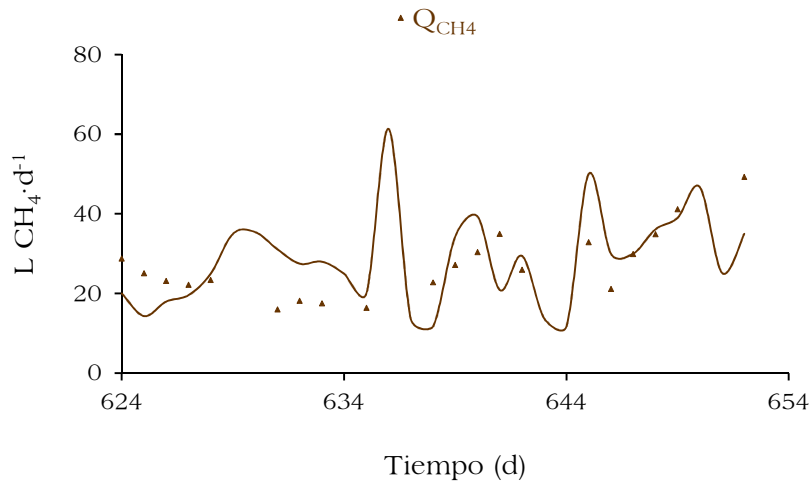


Figura 6.23 Resultados de la simulación en estado transitorio del período IX. Evolución del caudal de metano.

A continuación se muestran las gráficas con los resultados experimentales y simulados del período X, en donde se observa una buena aproximación entre los valores analíticos y los predichos por el modelo. En este período se presenta un aumento del TRC de 30 a 40 días con el consecuente incremento de los sólidos y la  $DQO_T$ . Este comportamiento es claramente seguido por las respectivas representaciones gráficas de los valores simulados.

Es destacable que entre los días 675 y 682 se observa un aumento en los sólidos, la  $DQO_T$  y el sulfato que se puede relacionar con un error en la operación de la planta que produjo un incremento en el caudal alimentado en cerca del 100%, produciéndose esta acumulación en el sistema. También se observan picos de sulfato entre los días 662 y 667 que son ocasionados por un aumento en la concentración de sulfatos en el afluente por encima de lo habitual ( $139 \text{ mg S-SO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$  frente a  $108.3 \pm 20 \text{ mg S-SO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$  que es el valor medio). Estas eventualidades también fueron reproducidas por el modelo.

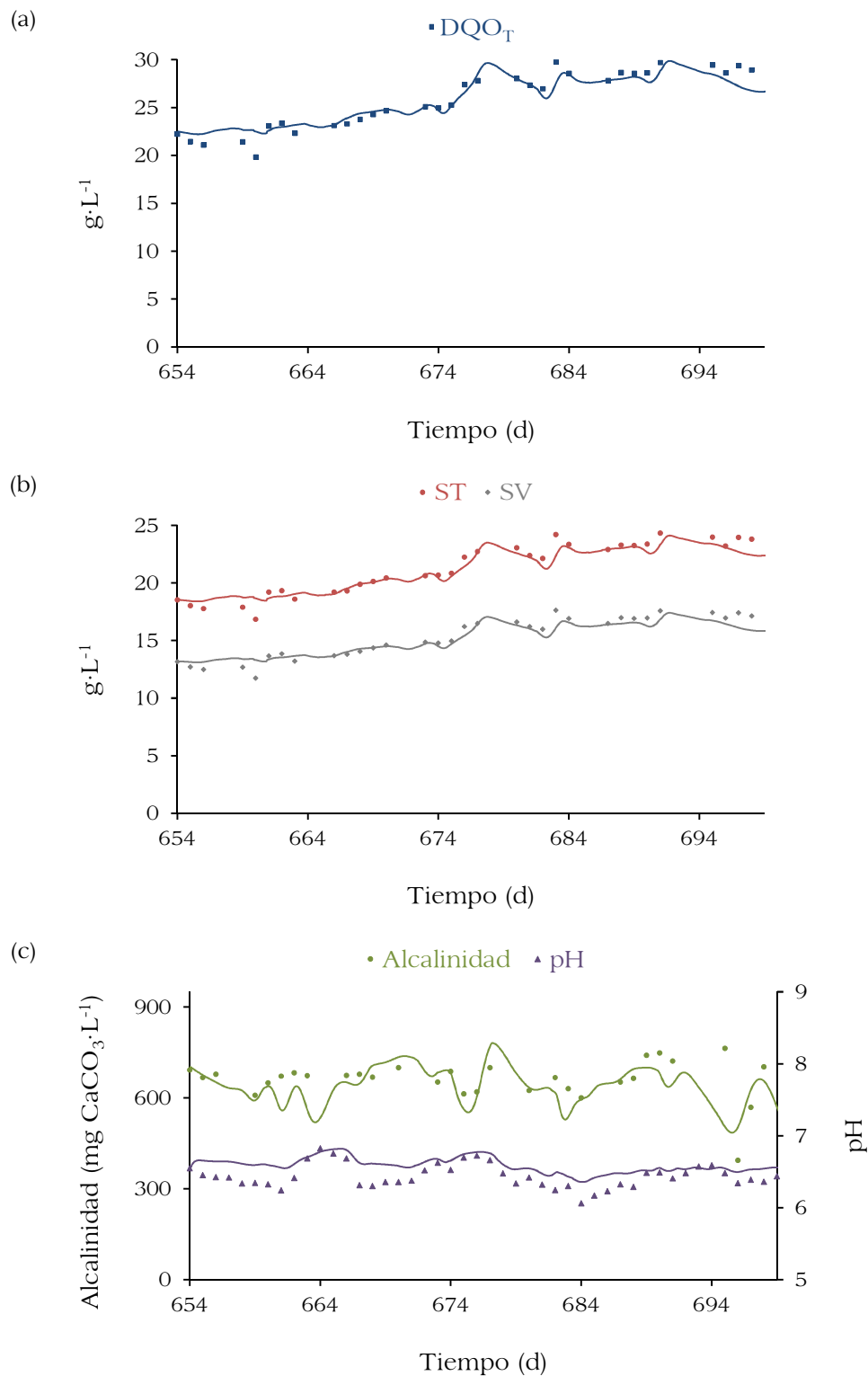


Figura 6.24 Resultados de la simulación en estado transitorio del período X. Evolución en el licor mezcla de la DQO<sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c).

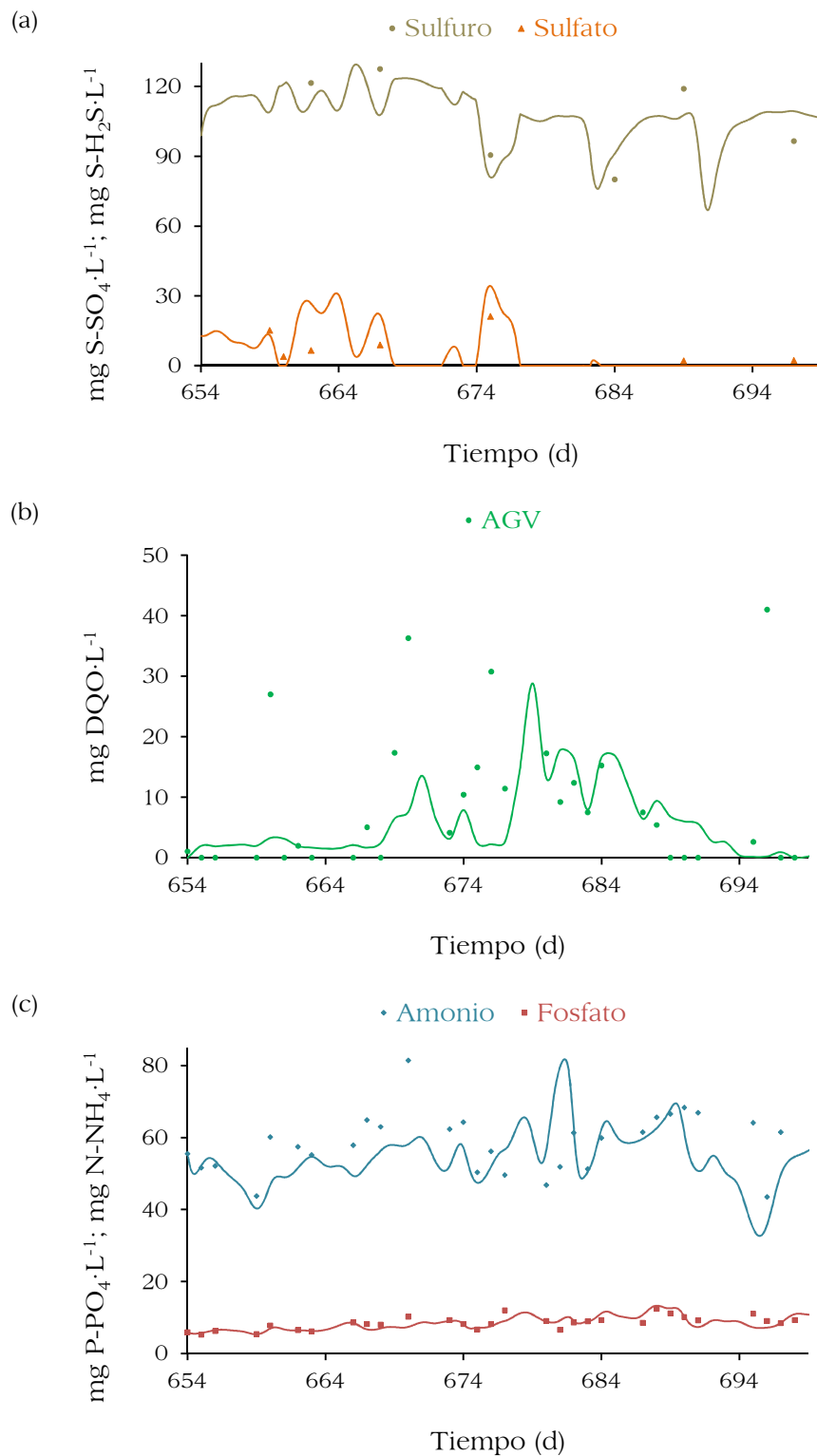


Figura 6.25 Resultados de la simulación en estado transitorio del período X. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c)



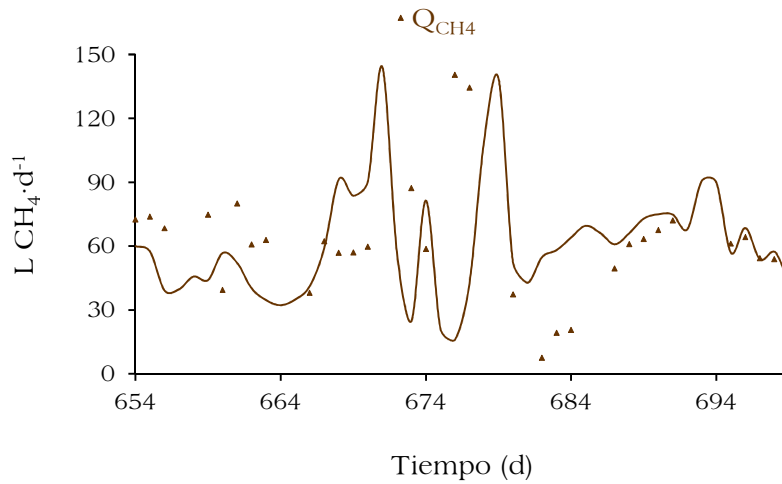


Figura 6.26 Resultados de la simulación en estado transitorio del período X. Evolución del caudal de metano.

Al igual que en las simulaciones anteriores, en el período XII se observa que el modelo BNRM2a (con los parámetros determinados) permite representar correctamente los principales procesos que tienen lugar en la planta SAnMBR. En este período se observan valores excepcionalmente altos de sulfato en el efluente, que al igual que lo observado en el período VI son atribuidos a la baja carga orgánica que es típica en las aguas residuales afluentes a la EDAR de la cuenca del Carraixet durante el mes de agosto. Entre los días 868 y 874 se observa un pico en los valores de los AGV, el amonio y el fosfato en el efluente, esto se debe a un aumento en la carga afluente a la planta, este hecho seguramente permitió que las bacterias sulfatorreductoras tuvieran nuevamente suficiente sustrato, lo cual se ve reflejado en la eliminación total del sulfato.

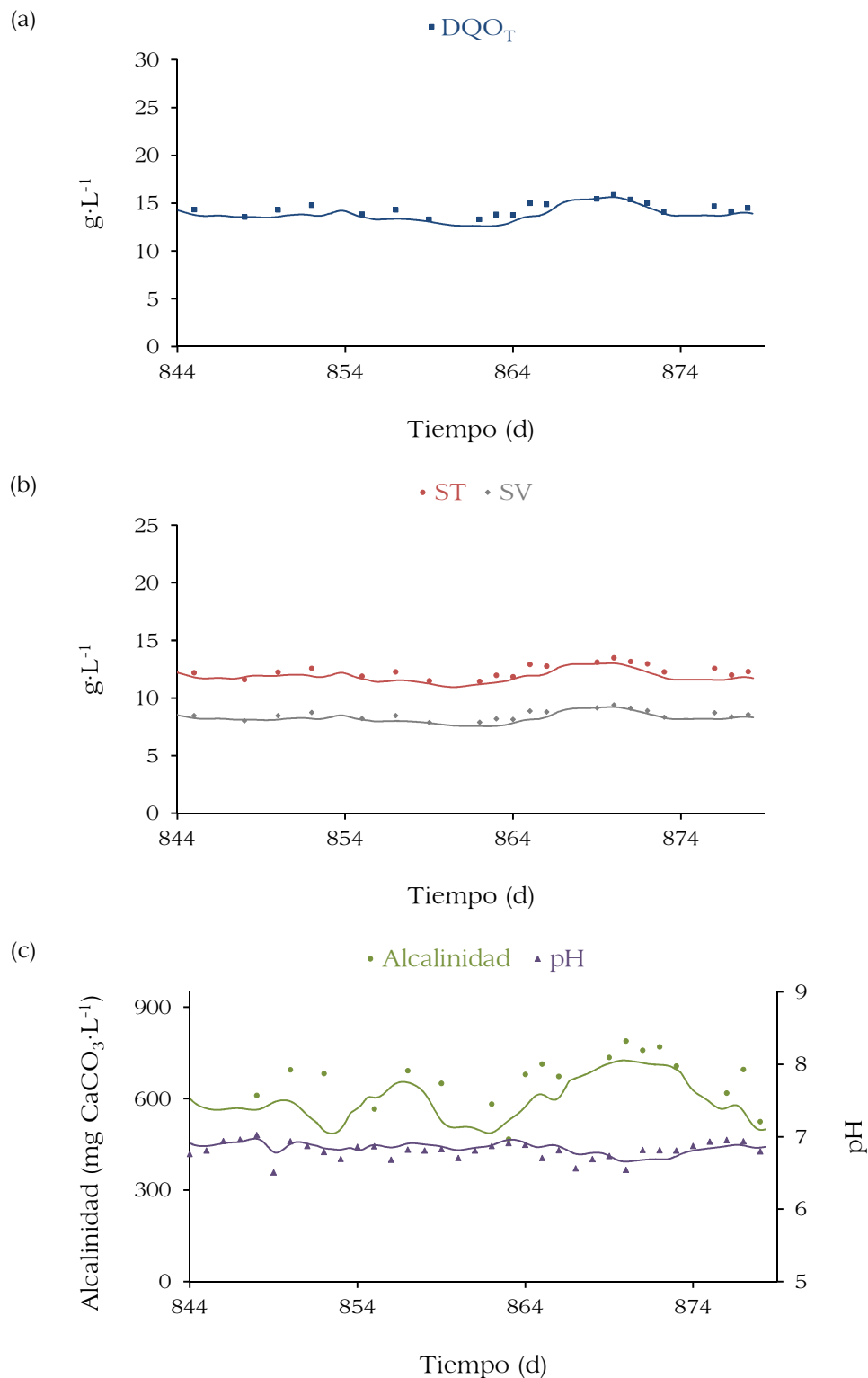


Figura 6.27 Resultados de la simulación en estado transitorio del período XII. Evolución en el licor mezcla de la DQO<sub>T</sub> (a), los sólidos totales y los sólidos volátiles (b) y, la alcalinidad y el pH (c).

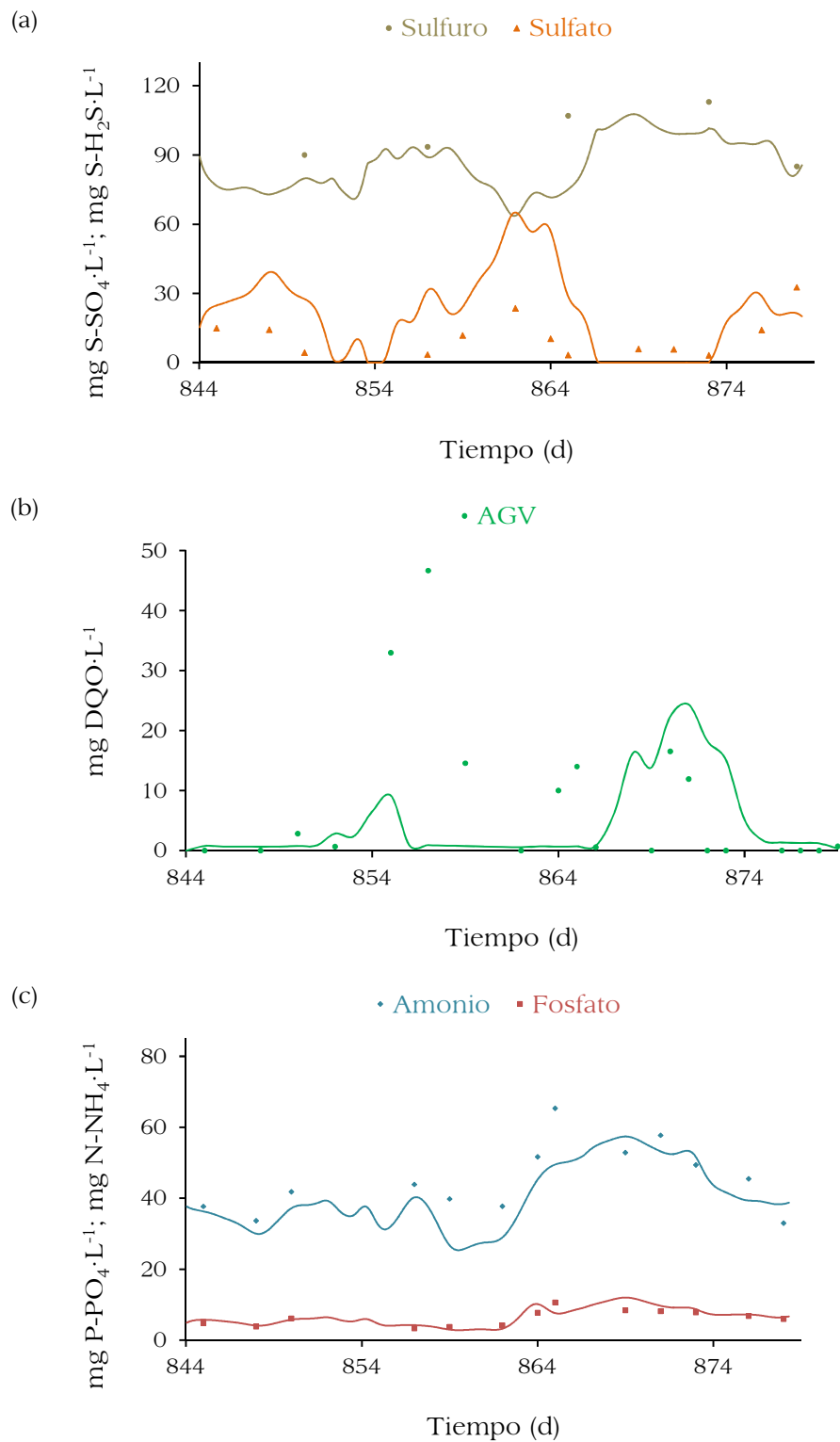


Figura 6.28 Resultados de la simulación en estado transitorio del período XII. Evolución en el efluente del sulfuro y el sulfato (a) los AGV (b) y, el amonio y el fosfato (c).

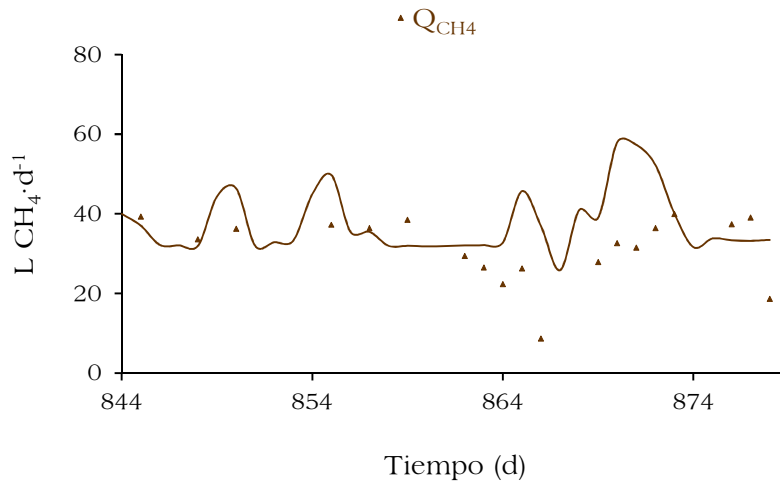


Figura 6.29 Resultados de la simulación en estado transitorio del período XII. Evolución del caudal de metano.

Teniendo en cuenta que en el efluente los valores de sulfato y sulfuro obtenidos por simulación se ajustan satisfactoriamente a los valores experimentales, se puede concluir que el modelo desarrollado para representar los procesos llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras y posteriormente incorporado en el modelo BNRM2 representa adecuadamente el proceso de sulfurogénesis que tiene lugar en la planta SAnMBR. Además, el buen ajuste de los demás parámetros, en especial los AGV del efluente y el caudal de metano, permiten afirmar que la interacción entre los distintos grupos de microorganismos es igualmente representada por el modelo.

En la Figura 6.30, de manera análoga a la validación en estado estacionario, se presenta un gráfico de dispersión de los valores simulados frente a los medidos experimentales, junto con la recta de regresión y la recta de exactitud ideal. El gráfico que tiene en total 1007 pares de datos permite ver fácilmente la capacidad de reproducción que tiene el modelo desarrollado y los parámetros determinados respecto a los valores experimentales obtenidos durante la operación de la planta. La pendiente de la recta de regresión y el coeficiente de correlación  $R^2$  tienen valores cercanos a la unidad, lo cual es un indicador de la exactitud y la precisión del modelo.

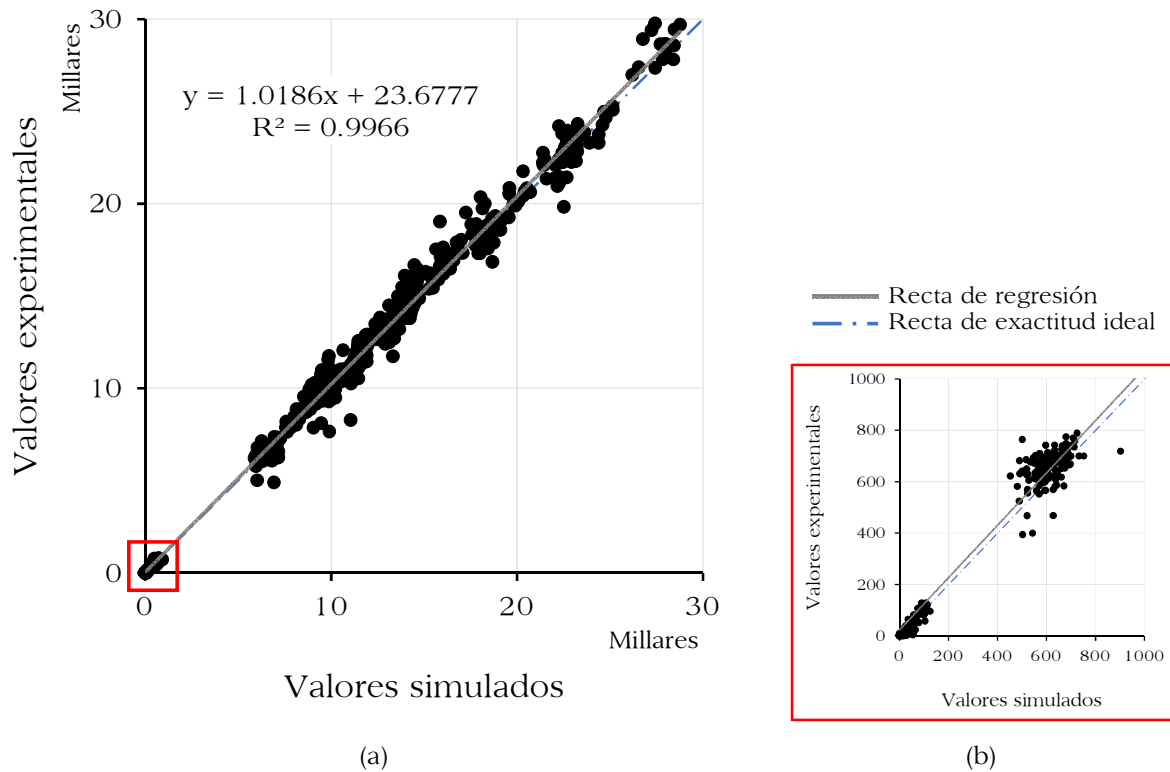


Figura 6.30 Gráfico de dispersión de los datos obtenidos por simulación (en estado transitorio) frente a los medidos experimentalmente. Rango completo de valores (a) y ampliación para valores menores a 1000 (b).

Como conclusión final de las simulaciones realizadas, tanto en estado estacionario como en transitorio, se puede decir que la buena concordancia entre los valores simulados y los experimentales supone la validación, tanto del modelo BNRM2 ampliado como de la metodología de calibración de los parámetros cinéticos y las constantes estequiométricas. Cabe destacar que el proceso de validación incluye diferentes condiciones de operación (TRC, TRH y temperatura) y diferentes características del agua residual afluente.



| CONCLUSIONES







## 7. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha llevado a cabo la modelación matemática de los procesos biológicos, físicos y químicos que tienen lugar en un sistema de tratamiento de aguas residuales urbanas con alto contenido de sulfato, calibrando y validando el modelo desarrollado en un biorreactor anaerobio de membranas. A continuación se describen las principales conclusiones de este trabajo de tesis doctoral:

- En la operación de la planta SANMBR, donde es tratada agua residual urbana con alto contenido de sulfato y baja DQO soluble, se ha podido comprobar la importancia que tienen en este tipo de sistemas las bacterias sulfatorreductoras, y por lo tanto, la necesidad de incluir estos microorganismos en los modelos matemáticos empleados para simular este tipo de sistemas de tratamiento de aguas residuales.
- Se ha desarrollado un modelo matemático capaz de describir la sulfurogénesis, proceso presente en los sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales con elevadas concentraciones de sulfato. En el modelo matemático se incluyen dos grupos de bacterias sulfatorreductoras: las SRB heterótrofas, que utilizan  $S_{Ac}$  y  $S_{VFA}$  (con igual afinidad por estos) como fuente de carbono y energía; y las SRB autótrofas, que utilizan  $H_2$  como fuente de energía y  $CO_2$  como fuente de carbono. Esta hipótesis se confirmó con los resultados de calibración, donde se observó un único grupo de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas que consume ambos sustratos.
- En la estequiometría del modelo matemático desarrollado se ha considerado que en los procesos de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas oxidan de forma completa el propionato hasta  $CO_2$ . Esta

consideración se vio confirmada experimentalmente al medir iguales velocidades de consumo de acetato y propionato.

- El modelo de sulfurogénesis desarrollado ha sido incorporado al modelo BNRM2, complementando los procesos de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis incorporados en este modelo global. Esta modificación del modelo permite representar de forma más completa los procesos que tienen lugar en una EDAR con presencia de sulfatos, en concreto en las unidades de tratamiento anaerobias.
- En el modelo matemático se ha incluido la competencia por sustrato entre las bacterias sulfatorreductoras y dos grupos de microorganismos: las bacterias acetogénicas (por  $S_{VFA}$ ) y las arqueas metanogénicas (por  $S_{Ac}$  y  $S_{H_2}$ ). Se ha descartado el consumo de materia orgánica fermentable ( $S_F$ ) por parte de las SRB debido a la mayor velocidad de crecimiento de las bacterias acidogénicas registrado por diferentes autores.
- Se ha modificado el código del *software* DESASS para adicionar nuevas variables (que corresponden con los nuevos componentes del modelo) y para incluir en las subrutinas de cálculo los procesos contemplados en el modelo desarrollado. También se han programado dos nuevas unidades de tratamiento: un biorreactor anaerobio de membranas y un reactor anaerobio. Esta nueva versión del programa permite representar de forma más aproximada a la realidad los procesos que tienen lugar en las unidades de tratamiento de una EDAR con aporte de sulfato en el afluente.
- Del análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo aplicado a la planta SANMBR se destaca la elevada influencia que tienen los parámetros de las bacterias sulfatorreductoras en las simulaciones. Este hecho corrobora la importancia de incluir este grupo de microorganismos en los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales con alto contenido de sulfato.

- Se ha desarrollado una metodología de calibración del modelo matemático que incluye la calibración *off-line* de los parámetros de elevada influencia asociados a las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $Y_{\text{HSRO}}$ ,  $\mu_{\text{HSRO,Max}}$ ,  $b_{\text{HSRO}}$ ,  $K_{\text{SO}_4,\text{HSRO}}$ ,  $\theta_{\mu,\text{HSRO}}$  y  $\theta_{b,\text{HSRO}}$ ) y la determinación de los demás parámetros mediante ajuste matemático.
- En los experimentos de calibración se encontró una muy buena reproducibilidad entre los diferentes ensayos y se obtuvieron resultados que se encuentran dentro de los rangos propuestos por la bibliografía, o cuyas diferencias se pueden explicar por las condiciones experimentales de la calibración o por el tipo de sistema estudiado:
  - El valor experimental del parámetro estequiométrico  $Y_{\text{HSRO}}$  es 0.362 mg DQO·mg<sup>-1</sup> DQO, un valor elevado en comparación con los valores encontrados en la bibliografía con excepción al determinado por Moosa *et al.* (2002) (0.7599 mg DQO·mg<sup>-1</sup> DQO). El elevado valor de este parámetro puede deberse a la elevada relación sulfato/bacterias presente en la planta SAnMBR y en los experimentos de calibración. Esta explicación está de acuerdo con diversos autores que han demostrado que el rendimiento de microorganismos aerobios (bacterias heterótrofas, amonioxidantes y nitritoxidantes) está asociado a la relación  $S_0/X_0$  (sustrato inicial/concentración inicial de bacterias).
  - El valor de  $K_{\text{Ac,HSRO}}$  determinado experimentalmente es 5.12 mg DQO·L<sup>-1</sup>, ligeramente por debajo de los valores hallados en la bibliografía. La explicación que se puede dar a esta constante de afinidad por el acetato más baja está relacionada con los valores bajos de AGV a la que están acostumbradas las bacterias en la planta SAnMBR.

- Los valores de  $K_{SO_4,HSRO}$ ,  $\mu_{HSRO,Max,20}$  y  $b_{HSRO,20}$  (9.3 mg S-SO<sub>4</sub>·L<sup>-1</sup>, 0.62 d<sup>-1</sup> y 0.068 d<sup>-1</sup>, respectivamente) se encuentran dentro de los valores normales encontrados en la bibliografía.
- Mediante citometría de flujo, FISH y analíticas sencillas (DQO<sub>SUS</sub>, ST, SV) se ha propuesto una metodología que permite estimar la concentración de bacterias sulfatorreductoras heterótrofas presentes en el fango, obteniendo resultados satisfactorios y que se corresponden con los valores obtenidos en las simulaciones de la planta SAnMBR. Al conocer este valor es posible determinar la velocidad máxima específica de crecimiento de estas bacterias a partir del producto  $\mu_{HSRO,Max} \cdot X_{HSRO}$ .
- Es importante destacar que tanto el modelo desarrollado como la metodología de calibración son aplicables a cualquier sistema de tratamiento anaerobio, sin embargo, los parámetros del modelo variarán de un caso a otro en función de la biomasa desarrollada, siendo recomendable calibrarlos para cada sistema, en especial los de elevada influencia. De igual forma, cabe resaltar la necesidad de utilizar concentraciones de los sustratos acordes a los valores que se tienen en planta, para obtener resultados representativos de los procesos que tienen lugar en el sistema bajo estudio.
- Para la simulación de la planta SAnMBR fue necesario realizar un ajuste matemático de los parámetros de elevada influencia de los demás grupos de microorganismos involucrados en los procesos anaerobios incluidos en el modelo BNRM2a: bacterias acetogénicas, bacterias acidogénicas, arqueas metanogénicas (acetotróficas e hidrogenotróficas) y bacterias sulfatorreductoras autótrofas. Estos parámetros incluyen: rendimientos, velocidades de los procesos, velocidades de muerte, constantes de semisaturación, coeficientes de reparto de los productos y coeficientes de temperatura.

- En las simulaciones realizadas con el *software* DESASS se encontraron buenas correlaciones entre los valores analíticos y los predichos por el modelo, tanto en estado estacionario (cuatro períodos) como en estado transitorio (cinco períodos), para distintas calidades del afluente y para diferentes condiciones de operación (TRC, TRH y temperatura). Los resultados de estas simulaciones permiten validar el modelo matemático y la metodología de calibración desarrollada.



## | BIBLIOGRAFÍA







## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Aceves-Lara, C. A., Latrille, E. & Steyer, J. P. (2010). Optimal control of hydrogen production in a continuous anaerobic fermentation bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19), 10710-10718.
- Allison, J. D., Brown, D. S. & Novo-Gradac, K. J. (1991). *MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 EPA/600/3-91/021*. Washington D.C.: USEPA.
- Alphenaar, P. A. (1994). *Anaerobic granular sludge: characterization, and factors affecting its functioning*. PhD-Thesis. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Al-Zuhair, S., El-Naas, M. H. & Al-Hassani, H. (2008). Sulfate inhibition effect on sulfate reducing bacteria. *Journal of Biochemical Technology*, 1(2), 39-44.
- Andrews, J. F. (1968). A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, 10(6), 707-723.
- APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (21st ed.). Washington D.C.
- Aslanidou, S., Ludakis-Simantiris, N., Kotsifaki, C., Pentari, D. & Katsivela, E. (2008). Ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) as regulatory agent for the reduction of hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in municipal wastewater. *Proceedings: Protection and Restoration of the Environment IX*. Kefalonia, Greece. 29 de junio - 03 de julio de 2008.
- Bader, F. G. (1982). Kinetics of double-substrate limited growth. In M. J. Bazin (Ed.), *Microbial population dynamics* (pp. 1-32). Boca Raton: CRC Press.
- Badziong, W. & Thauer, R. K. (1978). Growth yields and growth rates of *Desulfovibrio vulgaris* (Marburg) growing on hydrogen plus sulfate and hydrogen plus thiosulfate as the sole energy sources. *Archives of Microbiology*, 117(2), 209-215.

- Bae, W. & Rittman, B. E. (1996). A structure model of dual-limitation kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, 49(6), 683-689.
- Bak, F. & Pfennig, N. (1991). Chemolithotrophic growth of *Desulfovibrio sulfodimutans* sp. nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds. *Archives in Microbiology*, 147, 184-189.
- Barat, R., Montoya, T., Seco, A. & Ferrer, J. (2011). Modeling biological and chemically induced precipitation of calcium phosphate in enhanced biological phosphorus removal systems. *Water Research*, 45(12), 3744-3752.
- Barat, R., Serralta, J., Ruano, M. V., Jiménez, E., Ribes, J., Seco, A. & Ferrer, J. (2013). Biological nutrient removal model N° 2 (BNRM2): a general model for wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, 67(7), 1481-1489.
- Barker, P. S. & Dold, P. L. (1996). Denitrification behaviour in biological excess phosphorus removal activated sludge systems. *Water Research*, 30(4), 769-780.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T., Siegrist, H. & Vavilin, V. A. (2002). *Anaerobic digestion model No. 1*. IWA Task group for mathematical modelling of anaerobic digestion processes. London: IWA Scientific and Technical Report No. 13.
- Batstone, D. J., Pind, P. F. & Angelidaki, I. (2003). Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. *Biotechnology and Bioengineering*, 84(2), 195-204.
- Batstone, D. J., Tait, S. & Starrenburg, D. (2009). Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(5), 1513-1520.
- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A. & Steyer, J. P. (2001). Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering*, 75(4), 424-438.
- Bhattacharya, S. K., Uberoi, V. & Dronamraju, M. M. (1996). Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens. *Water Research*, 30(10), 2239-2246.

- Blumensaat, F. & Keller, J. (2005). Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research*, 39(1), 171-183.
- Borrás, L. (2008). *Técnicas microbiológicas aplicadas a la identificación y cuantificación de microorganismos presentes en sistemas EBPR*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Brandis, A. & Thauer, R. K. (1981). Growth of *Desulfovibrio* species on hydrogen and sulphate as sole energy source. *Journal of General Microbiology*, 126(1), 249-252.
- Brouwer, H., Klapwijk, A. & Keesman, K. J. (1998). Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch-experiments. *Water Research*, 32(4), 1240-1254.
- Brun, R. & Reichert, P. (2001). Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. *Water Resources Research*, 37(4), 1015-1030.
- Brun, R., Kuhni, M., Siegrist, H., Gujer, W. & Reichert, P. (2002). Practical identifiability of ASM2d parameters – systematic selection and tuning of parameter subsets. *Water Research*, 36(16), 4113-4127.
- Carretero, L. (n.d.). *Estudio de la dinámica de las poblaciones microbianas en el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante reactor anaerobio de membranas*. Tesis doctoral (en proceso de escritura). Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.
- Castro, H. F., Williams, N. H. & Ogram, A. (2000). Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology*, 31(1), 1-9.
- Choi, E. H., Klapwijk, B., Mels, A. & Brouwer, H. (2005). Evaluation of wastewater characterization methods. *Water Science & Technology*, 52(10-11), 61-68.
- Cirne, D. G., van der Zee, F. P., Fdz-Polanco, M. & Fdz-Polanco, F. (2008). Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2), 93-105.

- Claros, J., Jiménez, E., Aguado, D., Ferrer, J., Seco, A. & Serralta, J. (2013). Effect of pH and HNO<sub>2</sub> concentration on the activity of ammonia-oxidizing bacteria in a partial nitrification reactor. *Water Science & Technology*, 67(11), 2587-2594.
- Corominas, L., Rieger, L., Takács, I., Ekana, G., Hauduc, H., Vanrolleghem, P. A., Oehmen, A., Gernaey, K. V., van Loosdrecht, M. C. & Comeau, Y. (2010). New framework for standardized notation in wastewater treatment modelling. *Water Science & Technology*, 61(4), 841-857.
- Costello, D. J., Greenfield, P. F. & Lee, P. L. (1991). Dynamic modelling of a single-stage high rate anaerobic reactor - I. Model derivation. *Water Research*, 25(7), 847-858.
- Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C. A. & Wouwer, A. V. (2011). Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. *Water Research*, 45(17), 5347-5364.
- Durán, F., Carretero, L., Giménez, J. B., Robles, A., Ruano, M. V., Gatti, M. N., Ribes, J., Ferrer, J. & Seco, A. (2010). A novel pilot plant for the study of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) applied to domestic wastewater treatment. *12th World Congress on Anaerobic Digestion*, (pp. 102-109). Guadalajara, México: 31 de octubre - 4 de noviembre de 2010.
- Eastman, J. A. & Ferguson, J. F. (1981). Solubilization of particulate organic matter during the acid-phase of anaerobic digestion. *Journal, Water Pollution Control Federation*, 53(3), 352-366.
- Elefsiniotis, P., Wareham, D. G. & Oldham, W. K. (1996). Particulate organic carbon solubilization in an acid phase upflow anaerobic sludge blanket system. *Environmental Science & Technology*, 30, 1508-1514.
- Esposito, G., Lens, P. & Pirozzi, F. (2009). User-friendly mathematical model for the design of sulfate reducing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fed bioreactors. *Journal of Environmental Engineering*, 135(3), 167-175.
- Fdz.-Polanco, M., Díaz, I., Pérez, S. I., Lopes, A. C. & Fdz.-Polanco, F. (2009a). Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: pilot plant experience. *Water Science & Technology*, 60(12), 3045-3050.

- Fdz.-Polanco, M., Pérez-Elvira, S. I., Díaz, I., García, L., Torío, R. & Acevedo, A. F. (2009b). Eliminación de H<sub>2</sub>S en digestión anaerobia de lodos por procesos microaerofílicos: experiencia en planta piloto. *Tecnología del Agua*, 29(304), 58-64.
- Fedorovich, V., Lens, P. & Kalyuzhnyi, S. (2003). Extension of anaerobic digestion model No. 1 with processes of sulfate reduction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109, 33-45.
- Ferrer, J. & Seco, A. (2007). *Tratamientos biológicos de aguas residuales*. Valencia: Editorial UPV.
- Ferrer, J., Seco, A., Serralta, J., Ribes, J., Manga, J., Asensi, E., Morenilla, J. J. & Llavador, F. (2008). DESASS: A software tool for design, simulating and optimising WWTPs. *Environmental Modelling & Software*, 23, 19-26.
- Flotats, X., Ahring, B. K. & Angelidaki, I. (2003). Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 47-62.
- Fomichev, A. O. & Vavilin, V. A. (1997). The reduced model of self-oscillating dynamics in an anaerobic system with sulfate-reduction. *Ecological Modelling*, 95, 133-144.
- Frunzo, L., Esposito, G., Pirozzi, F. & Lens, P. (2012). Dynamic mathematical modeling of sulfate reducing gas-lift reactors. *Process Biochemistry*, 47, 2172-2181.
- García-Usach, F. (2002). *Influencia del tiempo de retención celular y la temperatura en los procesos de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes de las aguas residuales*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- García-Usach, F., Ribes, J., Ferrer, J. & Seco, A. (2010). Calibration of denitrifying activity of polyphosphate accumulating organisms in an extended ASM2d model. *Water Research*, 44(18), 5284-5297.
- Gatti, M. N. (2009). *Caracterización de las aguas residuales y calibración del modelo matemático BNRM1 para la simulación de los procesos de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.

- Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P. & Ahring, B. K. (2003). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research*, 37(19), 4561-4572.
- Ghigliazza, R., Lodi, A. & Rovatti, M. (2000). Kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates. *Resources, Conservation & Recycling*, 29(3), 181-194.
- Giménez, J. B. (n.d.). *Estudio del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas en biorreactores de membrana*. Tesis doctoral (en proceso de escritura). Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.
- Grady, C. P., Daigger, G. T., Love, N. G. & Filipe, C. D. (2011). *Biological Wastewater Treatment*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Grady, C. P., Gujer, W., Henze, M., Marais, G. v. & Matsuo, T. (1986). A model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Science & Technology*, 18(6), 47-61.
- Grau, P., Copp, J., Vanrolleghem, P. A., Takács, I. & Ayesa, E. (2009). A comparative analysis of different approaches for. *Water Science & Technology*, 59(1), 141-147.
- Grau, P., de Gracia, M., Vanrolleghem, P. A. & Ayesa, E. (2007). A new plant-wide modelling methodology for WWTPs. *Water Research*, 41, 4357-4372.
- Grethlein, H. E. (1978). Anaerobic digestion and membrane separation of domestic wastewater. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 50(4), 754-763.
- Gujer, W. & Zehnder, A. J. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science & Technology*, 15(8-9), 127-167.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T. & van Loosdrecht, M. (1999). Activated sludge model No. 3. *Water Science & Technology*, 39(1), 183-193.
- Gupta, A., Flora, J. R., Sayles, G. D. & Suidan, M. T. (1994). Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats-II. Model development and verification. *Water Research*, 28(4), 795-803.

- Gutierrez, O., Park, D., Sharma, K. R. & Yuan, Z. (2010). Iron salts dosage for sulfide control in sewers induces chemical phosphorus removal during wastewater treatment. *Water Research*, 44(11), 3467-3475.
- Hansford, G. S., Gopal, H., van Hille, R. P., Icggen, B., Lacour, S., Lewis, A. E., Moosa, S., Petersen, K., Pillay, V. & Harrison, S. T. (2007). *An extended investigation into the mechanism and kinetics of bacterial sulphate reduction*. WRC Report No. 1251/1/07.
- Hao, O. J. (2003). Sulphate-reducing bacteria. In D. Mara & N. Horan (Eds.), *Handbook of Water and Wastewater Microbiology* (pp. 459-468). London: Academic Press Inc.
- Henze, M., Grady, C. P., Gujer, W., Marais, G. v. & Matsuo, T. (1987). *Activated sludge model No. 1*. London: IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. & Marais, G. v. (1995). *Activated sludge model No. 1*. London: IWAQ Scientific and Technical Report No. 2.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C., Marais, G. v. & Loosdrecht, M. C. (1999). Activated sludge model No. 2D, ASM2d. *Water Science & Technology*, 39(1), 165-182.
- Hernández-Sancho, F., Molinos-Senante, M. & Sala-Garrido, R. (2011). Energy efficiency in Spanish wastewater treatment plants: A non-radial DEA approach. *Science of the Total Environment*, 409(14), 2693-2699.
- Hulsbeek, J. J., Kruit, J., Roeleveld, P. J. & van Loosdrecht, M. C. (2002). A practical protocol for dynamic modelling of activated sludge systems. *Water Science & Technology*, 45(6), 127-136.
- Ingvorsen, K., Zehnder, A. J. & Jorgensen, B. B. (1984). Kinetics of sulfate and acetate uptake by *Desulfobacter postgatei*. *Applied and Environmental Microbiology*, 47(2), 403-408.
- Jeison, D. (2007). *Anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment: Feasibility and potential applications*. PhD-Thesis. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

- Jiménez, E. (2010). *Modelación matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y un proceso de fangos activados*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Jiménez, E., Giménez, J. B., Seco, A., Ferrer, J. & Serralta, J. (2012). Effect of pH, substrate and free nitrous acid concentrations on ammonium oxidation rate. *Bioresource Technology*, 124, 478-484.
- Jones, R. M. & Takács, I. (2004). Importance of anaerobic digestion modelling on predicting the overall performance of waste-water treatment plants. *Proceeding Anaerobic digestion 2004, Tenth World Congress*. Montréal, Canadá: 29 de agosto - 2 de septiembre de 2004.
- Jones, R. M., Dold, P. L., Takács, I., Chapman, K., Wett, B., Murthy, S. & O'Shaughnessy, M. (2007). Simulation for operation and control of reject water treatment processes. *Proceeding of the Water Environmental Federation 80th Annual Technical Exhibition & Conference, WEFTEC 2007*, (pp. 4357-4372(16)). San Diego, CA, USA: 13-17 de octubre de 2007.
- Kalyuzhnyi, S. & Fedorovich, V. (1997). Integrated mathematical model of UASB reactor for competition between sulphate reduction and methanogenesis. *Water Science & Technology*, 36(6-7), 201-208.
- Kalyuzhnyi, S. & Fedorovich, V. (1998). Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. *Bioresource Technology*, 65, 227-242.
- Kalyuzhnyi, S., Fedorovich, V., Lens, P., Hulshoff Pol, L. & Lettinga, G. (1998). Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria. *Biodegradation*, 9, 187-199.
- Kanai, M., Ferre, V., Wakahara, S., Yamamoto, T. & Moro, M. (2010). A novel combination of methane fermentation and MBR — Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor process. *Desalination*, 250(3), 964-967.
- Kimura, S. (1991). Japan's aqua renaissance '90 project. *Water Science & Technology*, 23(7-9), 1573-1582.



- Knobel, A. N. & Lewis, A. E. (2002). A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system. *Water Research*, 36, 257-265.
- Koch, G., Kühni, M., Gujer, W. & Siegrist, H. (2000). Calibration and validation of activated sludge model No. 3 for Swiss municipal wastewater. *Water Research*, 34(14), 3580-3590.
- Langergraber, G., Rieger, L., Winkler, S., Alex, J., Wiese, J., Owerdieck, C., Ahnert, M., Simon, J. & Maurer, M. (2004). A guideline for simulation studies of wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, 50(7), 131-138.
- Leonardos, G., Kendall, D. & Barnard, N. (1969). Odour threshold determinations of 53 odorant chemicals. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 19(2), 91-95.
- Li, A., Kothari, D. & Corrado, J. J. (1985). Application of membrane anaerobic reactor system for the treatment of industrial wastewaters. *39th Industrial Waste Conference*. W Lafayette, IN, USA.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H. & Zhang, Y. (2013). A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*, 314, 169-188.
- Lizarralde, I., de Gracia, M., Sancho, L., Ayesa, E. & Grau, P. (2010). New mathematical model for the treatment of wastewaters containing high sulphate concentration. *Workshop contribution in the Spain National Young Water Professionals Conference*. Barcelona, España: 16-18 de junio de 2010.
- Lokshina, L. Y., Vavilin, V. A., Kettunen, R. H., Rintala, J. A., Holliger, C. & Nozhevnikova, A. N. (2001). Evaluation of kinetic coefficients using integrated Monod and Haldane models for lowtemperature acetoclastic methanogenesis. *Water Research*, 35(12), 2913-2922.
- López, I. & Borzacconi, L. (2009). Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers. *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 1-5.
- Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H. & Lettinga, G. (2004). Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge- Effect of temperature and sludge retention time. *Water Research*, 38(4), 938-991.

- Marsili-Libelli, S., Ratini, P., Spagni, A. & Bortone, G. (2001). Implementation, study and calibration of a modified ASM2d for the simulation of SBR processes. *Water Science & Technology*, 43(3), 69-76.
- Martí, N. (2007). *Estudio de las estrategias de operación de la digestión anaerobia de fangos para optimizar la recuperación de fósforo en EDAR*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.
- Martínez Andreu, A., Muñoz, R. & Burguet, M. C. (1986). Programas basic para la optimización de funciones. IX. Método de rosenbrock restringido. *Ingeniería Química*, 18(203), 151-157.
- Martin-Ruel, S., Comeau, Y., Ginestet, P. & Héduit, A. (2002). Modeling acidogenic and sulfate-reducing processes for the determination of fermentable fractions in wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 80(5), 525-536.
- Maurer, M. & Gujer, W. (1998). Dynamic modelling of enhanced biological phosphorus and nitrogen removal in activated sludge systems. *Water Science & Technology*, 38(1), 203-210.
- Mayer, D. G. & Butler, D. G. (1993). Statistical validation. *Ecological Modelling*, 68(1-2), 21-32.
- McKinney, R. E. (1962). Mathematics of complete-mixing activated sludge. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 88(3), 87-114.
- Melcer, H., Dold, P. L., Jones, R. M., Bye, C. M., Takács, I., Stensel, H. D., Wilson, A. W., Sun, P. & Bury, S. (2003). *Methods for wastewater characterisation in activated sludge modeling*. Alexandria, VA, USA: Water Environment Research Foundation (WERF).
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. (4th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Middleton, A. G. & Lawrence, A. W. (1977). Kinetics of microbial sulfate reduction. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 49(7), 1659-1670.
- Minami, K. (1994). A trial of high performance anaerobic treatment on wastewater from a kraft pulp mill. *Desalination*, 98(1-3), 273-283.

- Minami, K., Okamura, K., Ogawa, S. & Naritomi, T. (1991). Continuous anaerobic treatment of wastewater from a kraft pulp mill. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 71(4), 270-274.
- Monod, J. (1942). *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*. Paris: Hermann & Cie.
- Moosa, S., Nemati, M. & Harrison, S. T. (2002). A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, Part I: Effect of sulphate concentration. *Chemical Engineering Science*, 57(14), 2773-2780.
- Moosa, S., Nemati, M. & Harrison, S. T. (2005). A kinetic study on reduction of sulphate, part II: incorporation of temperature effects in the kinetic model. *Chemical Engineering Science*, 60(13), 3517-3524.
- Moosbrugger, R. E., Wentzel, M. C., Ekama, G. A. & Marais, G. v. (1992). Simple titration procedures to determine H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalinity and short-chain fatty acids in aqueous solutions containing known concentrations of ammonium, phosphate and sulphide weak acid/bases. *Water Research Commission. Report No. TT 57/92. University of Cape Town, Research Report W 74*. Pretoria, Republic of South Africa.
- Mosey, F. E. (1983). Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science & Technology*, 15(8-9), 209-232.
- Müller, T. G., Noykova, N., Gyllenberg, M. & Timmer, J. (2002). Parameter identification in dynamical models of anaerobic waste water treatment. *Mathematical Biosciences*, 177-178, 147-160.
- Münch, E. v., Keller, J., Lant, P. & Newell, R. (1999). Mathematical modelling of prefermenters - I. Model development and verification. *Water Research*, 33(12), 2757-2768.
- Murnleitner, E., Kuba, T., van Loosdrecht, M. C. & Heijnen, J. J. (1997). An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal. *Biotechnology and bioengineering*, 54(5), 534-550.
- Musvoto, E. V., Wentzel, M. C., Loewenthal, R. E. & Ekama, G. A. (2000). Integrated chemical-physical processes modelling-I. Development of a kinetic-based model for mixed weak acid/base systems. *Water Research*, 34(6), 1857-1867.

- Negri, E. D., Mata-Alvarez, J., Sans, C. & Cecchi, F. (1993). A Mathematical Model of Volatile Fatty Acids (VFA) Production in a Plug-Flow Reactor Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Waste (MSW). *Water Science & Technology*, 27(2), 201-208.
- Nowak, O., Franz, A., Svardal, A., Muller, V. & Kuhn, V. (1999). Parameter estimation for activated sludge models with the help of mass balances. *Water Science & Technology*, 39(4), 113-120.
- O'Flaherty, V., Colohan, S., Mulkerrins, D. & Colleran, E. (1999). Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. II: microbial interactions and toxic effects. *Bioresource Technology*, 68(2), 109-120.
- O'Flaherty, V., Mahony, T., O'Kennedy, R. & Colleran, E. (1998). Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry*, 33(5), 555-569.
- Omil, F., Lens, P., Hulshoff Pol, L. & Lettinga, G. (1996). Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, 31(7), 699-710.
- Orhon, D. & Okutman, D. (2003). Respirometric assessment of residual organic matter for domestic sewage. *Enzyme and Microbial Technology*, 32(5), 560-566.
- Otterpohl, R. & Freund, M. (1992). Dynamic models for clarifiers of activated sludge plants with dry and wet weather flows. *Water Science & Technology*, 26(5-6), 1391-1400.
- Pavlostathis, S. G. & Giraldo-Gómez, E. (1991). Kinetic of anaerobic treatment. *Water Science & Technology*, 24(8), 35-59.
- Penya-Roja, J. M. (1999). *Eliminació biològica de nitrogen i fòsfor em estacions depuradores. Metodologia per al calibratge dels paràmetres del procés*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.

- Penya-Roja, J. M., Seco, A., Ferrer, J. & Serralta, J. (2002). Calibration and validation of activated sludge model No. 2d for Spanish municipal wastewater. *Environmental Technology*, 23(8), 849-862.
- Phelps, E. B. & Lackey, J. B. (1944). *Stream Sanitation*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Ratkowsky, D. A., Lowry, R. K., McMeekin, T. A., Stokes, A. N. & Chandler, R. E. (1983). Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range. *Journal of Bacteriology*, 154(3), 1222-1226.
- Reckhow, K., Clements, J. & Dodd, R. (1990). Statistical evaluation of mechanistic water-quality models. *Journal of Environmental Engineering*, 16(2), 250-268.
- Ribes, J. (2004). *Modelació de sedimentadors en plantes de tractament d'aigües residuals. Aplicació al procés de fermentació -elutriació de fangs primaris*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.
- Ribes, J., Ferrer, J., Bouzas, A. & Seco, A. (2002). Modelling of an activated primary settling tank including the fermentation process and VFA elutriation. *Environmental Technology*, 23(10), 1147-1156.
- Robles, A., Ruano, M. V., Ribes, J. & Ferrer, J. (2012). Sub-critical long-term operation of industrial scale hollow-fibre membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system. *Separation and Purification Technology*, 100, 88-96.
- Roeleveld, P. J. & van Loosdrecht, M. C. (2002). Experience with guidelines for wastewater characterisation in The Netherlands. *Water Science & Technology*, 45(6), 77-87.
- Ross, W. R., Bernard, J. P., le Roux, J. & de Villiers, H. A. (1990). Application of ultrafiltration membranes for solids-liquids separation in anaerobic digestion systems: The ADUF process. *Water SA*, 16(2), 85-91.
- Ruano, M. V. (2009). *Desarrollo de un sistema de control basado en la lógica difusa para la optimización del funcionamiento de una EDAR con eliminación biológica de nutrientes*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.

- Ruano, M. V., Robles, A., Giménez, J. B., Durán, F., Carretero, L., Gatti, M. N., Bouzas, A., Aguado, D., Martí, N., Serralta, J., Borrás, L., Barat, R., García-Usach, F., Ribes, J., Ferrer, J. & Seco, A. (2010). Tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas mediante reactores de membranas sumergidas (SAMBR). *2da Mesa Española de Tratamiento de Aguas (META) 2010*. Bilbao, España: 9-10 de diciembre de 2010.
- Sarti, A., Pozzi, E., Chinalia, F. A., Ono, A. & Foresti, E. (2010). Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater. *Process Biochemistry*, *45*(2), 164-170.
- Schink, B. (1995). Diversity, ecology and isolation of acetogenic bacteria. En H. L. Drake (Ed.), *Acetogenesis* (págs. 197-235). New York: Chapman & Hall.
- Seco, A., Ribes, J., Serralta, J. & Ferrer, J. (2004). Biological nutrient removal model No. 1 (BNRM1). *Water Science & Technology*, *50*(6), 69-78.
- Serralta, J. (2004). *Desarrollo de un algoritmo para el cálculo del pH en los procesos biológicos de EDARs. Aplicación a la modelación de los procesos de fermentación de fango primario y de eliminación biológica de fósforo*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España.
- Serralta, J., Ferrer, J., Borrás, L. & Seco, A. (2004). An extension of ASM2d including pH calculation. *Water Research*, *38*, 4029-4038.
- Siegrist, H., Rengli, D. & Gujer, W. (1993). Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Water Science & Technology*, *27*(2), 25-36.
- Siegrist, H., Vogt, D., García-Heras, J. & Gujer, W. (2002). Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental Science & Technology*, *36*, 1113-1123.
- Sin, G., De Pauw, D., Weijers, S. & Vanrolleghem, P. A. (2007). Developing a framework for continuous use of models in daily management and operation of WWTPs: A life cycle approach. *10th IWA Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants*. Vienna, Austria: 7-13 de septiembre de 2007.

- Sinclair, C. G. & Ryder, D. N. (1975). Models for the continuous culture of microorganism under both oxygen and carbon limiting conditions. *Biotechnology and Bioengineering*, 17(3), 375-378.
- Skouteris, G., Hermosilla, D., López, P., Negro, C. & Blanco, Á. (2012). Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 198-199(1), 138-148.
- Smolders, G. J., van der Meij, J., van Loosdrecht, M. C. & Heijnen, J. J. (1994a). Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(6), 461-470.
- Smolders, G. J., van der Meij, J., van Loosdrecht, M. C. & Heijnen, J. J. (1994b). Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process. *Biotechnology and Bioengineering*, 44(7), 837-848.
- Smolders, G. J., van der Meij, J., van Loosdrecht, M. C. & Heijnen, J. J. (1995). A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometry and kinetics of the biological phosphorus removal process. *Biotechnology and Bioengineering*, 47(3), 277-287.
- Soto, M., Méndez, R. & Lema, J. M. (1993). Operación y control de digestores anaerobios (II). *Ingeniería Química*, 25(295), 131-136.
- Sykes, R. M. (1973). Identification of limiting nutrient and specific growth rate. *Journal, Water Pollution Control Federation*, 45(5), 888-895.
- Takács, I., Patry, G. G. & Nolasco, D. (1991). A dynamic model of the clarification-thickening process. *Water Research*, 25(10), 1263-1271.
- Teichgräber, B. (2000). Acidification of primary sludge to promote increased biological phosphorus elimination and denitrification. *Water Science & Technology*, 41(9), 163-170.
- van der Zee, F. P., Villaverde, S., García, P. A. & Fdz.-Polanco, F. (2007). Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. *Bioresource Technology*, 98(3), 518-524.
- Vanrolleghem, P. A. & Dochain, D. (1998). Bioprocess model identification. In J. F. van Impe, P. A. Vanrolleghem & D. Inserentant (Eds.), *Advanced instrumentation, data interpretation, and control of biotechnological*

- processes* (pp. 251-318). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Vanrolleghem, P. A., Insel, G., Petersen, B., Sin, G., De Pauw, D., Nopens, I., Weijers, S. & Gernaey, K. (2003). A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models. *Proceedings: WEFTEC 2003, 76th Annual Technical Exhibition and Conference*. Los Angeles, CA, USA: 11-15 de octubre de 2003.
- Vanrolleghem, P. A., Spanjers, H., Petersen, B., Ginestet, P. & Takacs, I. (1999). Estimating (combinations of) activated sludge model No. 1 parameters and components by respirometry. *Water Science & Technology*, 39(1), 195-214.
- Visser, A. (1995). *The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater*. PhD-Thesis. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Weijers, S. R. & Vanrolleghem, P. A. (1997). A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model No. 1 to full-scale plant data. *Water Science & Technology*, 36(5), 69-79.
- Wentzel, M. C., Dold, P. L., Ekama, G. A. & Marais, G. v. (1989a). Enhanced polyphosphate organism culture in activated sludge systems. Part II: Experimental behavior. *Water SA*, 15(2), 71-88.
- Wentzel, M. C., Dold, P. L., Ekama, G. A. & Marais, G. v. (1990). Biological excess phosphorus removal — steady state process design. *Water SA*, 16(1), 29-48.
- Wentzel, M. C., Loewenthal, R. E., Ekama, G. A. & Marais, G. v. (1988). Enhanced polyphosphate organism culture in activated sludge systems. Part I: Enhanced culture development. *Water SA*, 14(2), 81-92.
- Wentzel, M. C., Lotter, L. H., Ekama, G. A. & Marais, G. v. (1989b). Enhanced polyphosphate organism culture in activated sludge systems. Part III: Kinetic model. *Water SA*, 15(2), 89-102.
- Widdel, F. & Pfennig, N. (1977). A new anaerobic, sporing, acetate-oxidizing, sulfate-reducing bacterium, *Desulfomaculum* (emend.) acetoxidans. *Archives of Microbiology*, 112(1), 119-122.
- Widdel, F. (1988). Microbiology and ecology of sulphate and sulphur-reducing bacteria. In A. Zehnder, *Biology of anaerobic microorganisms* (pp. 469-585). New York: Wiley.



- Xu, X., Chen, C., Lee, D.-J., Wang, A., Guo, W., Zhou, X., Guo, H., Yuan, Y., Ren, N. & Chang, J.-S. (2013). Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: modeling and experimental validation. *Bioresource Technology*, 147, 202-211.
- Zabranska, I., Stepova, J., Wachtl, R., Jenieek, P. & Dohanyos, M. (2000). The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates. *Water Science & Technology*, 42(9), 49-56.
- Zwietering, M. H., De Koos, J. T., Hasenack, B. E., De Wit, J. C. & Van't Riet, K. (1991). Modeling of bacterial growth as a function of temperature. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(4), 1094-1101.



| ANEXOS





## 9. ANEXOS

### 9.1 Valores por defecto del análisis de sensibilidad de los parámetros del Modelo BNRM2a (Procesos anaerobios)

Tabla 9.1. Valores de los parámetros utilizados en el análisis de sensibilidad.

| Parámetro                | Valor      | Unidades                              | Parámetro                  | Valor   | Unidades                              |
|--------------------------|------------|---------------------------------------|----------------------------|---------|---------------------------------------|
| $\mu_{\text{PRO,Max}}$   | 1.31       | d <sup>-1</sup>                       | $K_{\text{I,H,AO}}$        | 0.00435 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $b_{\text{PRO}}$         | 0.024      | d <sup>-1</sup>                       | $Y_{\text{AO}}$            | 0.15    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           |
| $K_{\text{VF,A,PRO}}$    | 3.5        | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $f_{\text{XU,AO,lys}}$     | 0.2     | adimensional                          |
| $K_{\text{NHx,PRO}}$     | 0.05       | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $f_{\text{SF,Ac,AO}}$      | 0.38    | adimensional                          |
| $K_{\text{PO4,PRO}}$     | 0.01       | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $f_{\text{SF,VFA,AO}}$     | 0.40    | adimensional                          |
| $K_{\text{I,O2,PRO}}$    | 0.05       | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | $q_{\text{AO,XCB,SF,hyd}}$ | 27.7    | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{\text{I,NO3,PRO}}$   | 0.01       | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $K_{\text{XCB,AO}}$        | 168     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{\text{I,Ac,PRO}}$    | 1500       | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $K_{\text{I,O2,hyd}}$      | 0.05    | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    |
| $K_{\text{I,H2,PRO}}$    | 0.67       | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $K_{\text{I,NO3,hyd}}$     | 0.01    | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{\text{I,[H2S],PRO}}$ | 257        | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | $f_{\text{SU,XCB,hyd}}$    | 0.001   | adimensional                          |
| $K_{\text{S,H,PRO}}$     | 0.00001    | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | $\mu_{\text{ACO,Max}}$     | 0.11    | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{\text{I,H,PRO}}$     | 0.00063    | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | $b_{\text{ACO}}$           | 0.020   | d <sup>-1</sup>                       |
| $Y_{\text{PRO}}$         | 0.06       | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | $K_{\text{S,H,HMO}}$       | 0.00001 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $f_{\text{XU,PRO,lys}}$  | 0.2        | adimensional                          | $K_{\text{Ac,ACO}}$        | 7.5     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $f_{\text{VFA,Ac,PRO}}$  | 0.45       | adimensional                          | $K_{\text{NHx,ACO}}$       | 0.05    | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $\mu_{\text{AO,Max}}$    | 2.42       | d <sup>-1</sup>                       | $K_{\text{PO4,ACO}}$       | 0.01    | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $b_{\text{AO}}$          | 0.359      | d <sup>-1</sup>                       | $K_{\text{I,O2,ACO}}$      | 0.05    | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    |
| $K_{\text{SF,AO}}$       | 4.5        | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $K_{\text{I,NO3,ACO}}$     | 0.01    | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{\text{NHx,AO}}$      | 0.05       | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $K_{\text{I,[H2S],ACO}}$   | 245     | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> |
| $K_{\text{PO4,AO}}$      | 0.01       | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $K_{\text{S,H,ACO}}$       | 0.00001 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{I,O2,AO}}$     | 0.05       | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | $K_{\text{I,H,ACO}}$       | 0.00063 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{\text{I,NO3,AO}}$    | 0.01       | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $Y_{\text{ACO}}$           | 0.02    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           |
| $K_{\text{I,Ac,AO}}$     | 6500       | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $f_{\text{XU,ACO,lys}}$    | 0.2     | adimensional                          |
| $K_{\text{I,H2,AO}}$     | 4.26       | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $\mu_{\text{HMO,Max}}$     | 0.78    | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{\text{I,[H2S],AO}}$  | 257        | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | $b_{\text{HMO}}$           | 0.111   | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{\text{S,H,AO}}$      | 0.00000023 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | $K_{\text{H2,HMO}}$        | 0.11    | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |

Tabla 9.1 (continuación).

| Parámetro          | Valor    | Unidades                              | Parámetro          | Valor   | Unidades                              |
|--------------------|----------|---------------------------------------|--------------------|---------|---------------------------------------|
| $K_{Ig,C,HMO}$     | 0.000005 | mol C·L <sup>-1</sup>                 | $K_{S,H,ASRO}$     | 0.00001 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{NHx,HMO}$      | 0.05     | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $K_{I,H,ASRO}$     | 0.00063 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{PO4,HMO}$      | 0.01     | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $Y_{ASRO}$         | 0.16    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           |
| $K_{I,O2,HMO}$     | 0.05     | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | $f_{XU\_ASRO,lys}$ | 0.2     | adimensional                          |
| $K_{I,NO3,HMO}$    | 0.01     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $\mu_{HSRO,Max}$   | 0.68    | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{I,[H2S],HMO}$  | 213      | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> | $b_{HSRO}$         | 0.087   | d <sup>-1</sup>                       |
| $K_{I,H,HMO}$      | 0.00063  | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   | $K_{SO4,HSRO}$     | 9.3     | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $Y_{HMO}$          | 0.05     | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           | $K_{VFA,HSRO}$     | 8.0     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $f_{XU\_HMO,lys}$  | 0.2      | adimensional                          | $K_{Ac,HSRO}$      | 2.8     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $\mu_{ASRO,Max}$   | 1.68     | d <sup>-1</sup>                       | $K_{NHx,HSRO}$     | 0.05    | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $b_{ASRO}$         | 0.066    | d <sup>-1</sup>                       | $K_{PO4,HSRO}$     | 0.01    | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> |
| $K_{SO4,ASRO}$     | 10.2     | mg S-SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $K_{I,O2,HSRO}$    | 0.2     | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    |
| $K_{H2,ASRO}$      | 0.10     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $K_{I,NO3,HSRO}$   | 0.5     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                |
| $K_{Ig,C,ASRO}$    | 0.000005 | mol C·L <sup>-1</sup>                 | $K_{I,[H2S],HSRO}$ | 265     | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> |
| $K_{NHx,ASRO}$     | 0.05     | mg N-NH <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $K_{S,H,HSRO}$     | 0.00001 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{PO4,ASRO}$     | 0.01     | mg P-PO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup> | $K_{I,H,HSRO}$     | 0.00063 | mol H <sup>+</sup> ·L <sup>-1</sup>   |
| $K_{I,O2,ASRO}$    | 0.05     | mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>    | $Y_{HSRO}$         | 0.16    | mg DQO·mg <sup>-1</sup> DQO           |
| $K_{I,NO3,ASRO}$   | 0.01     | mg DQO·L <sup>-1</sup>                | $f_{XU\_HSRO,lys}$ | 0.2     | adimensional                          |
| $K_{I,[H2S],ASRO}$ | 265      | mg S-H <sub>2</sub> S·L <sup>-1</sup> |                    |         |                                       |

## 9.2 Resultados experimentales de los ensayos de citometría de flujo

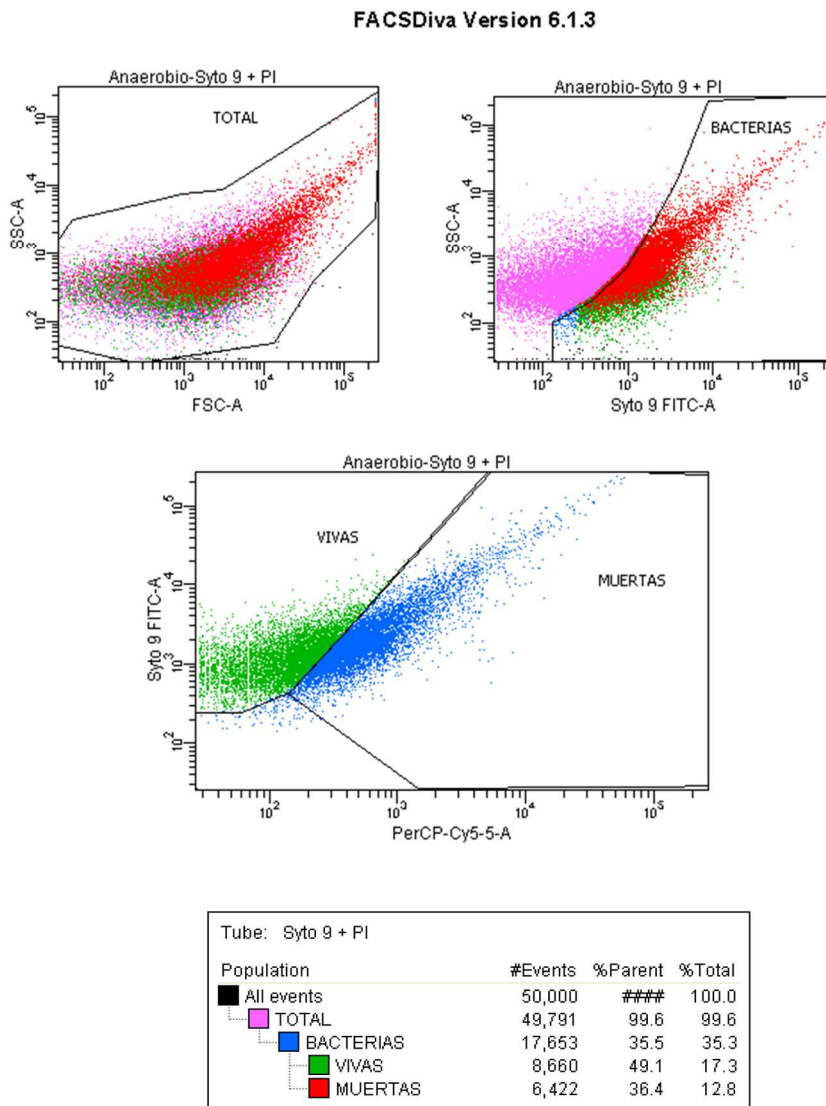


Figura 9.1. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 5.

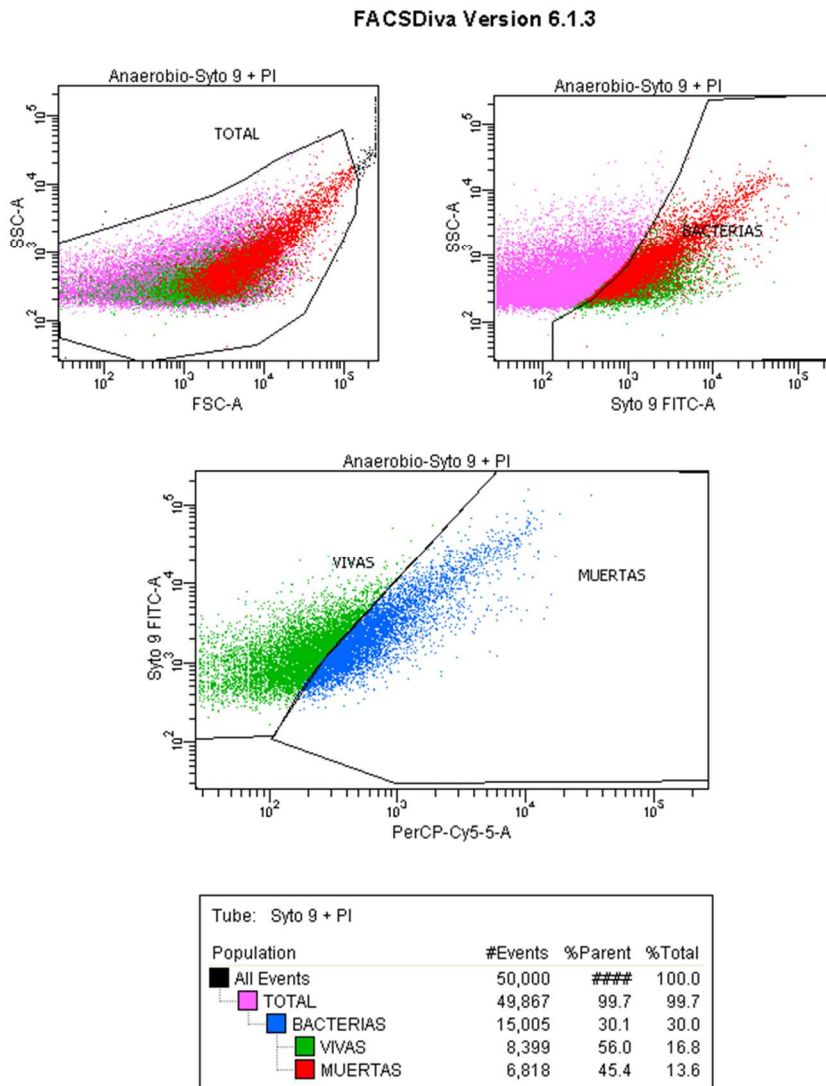


Figura 9.2. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad máxima específica de crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 6.



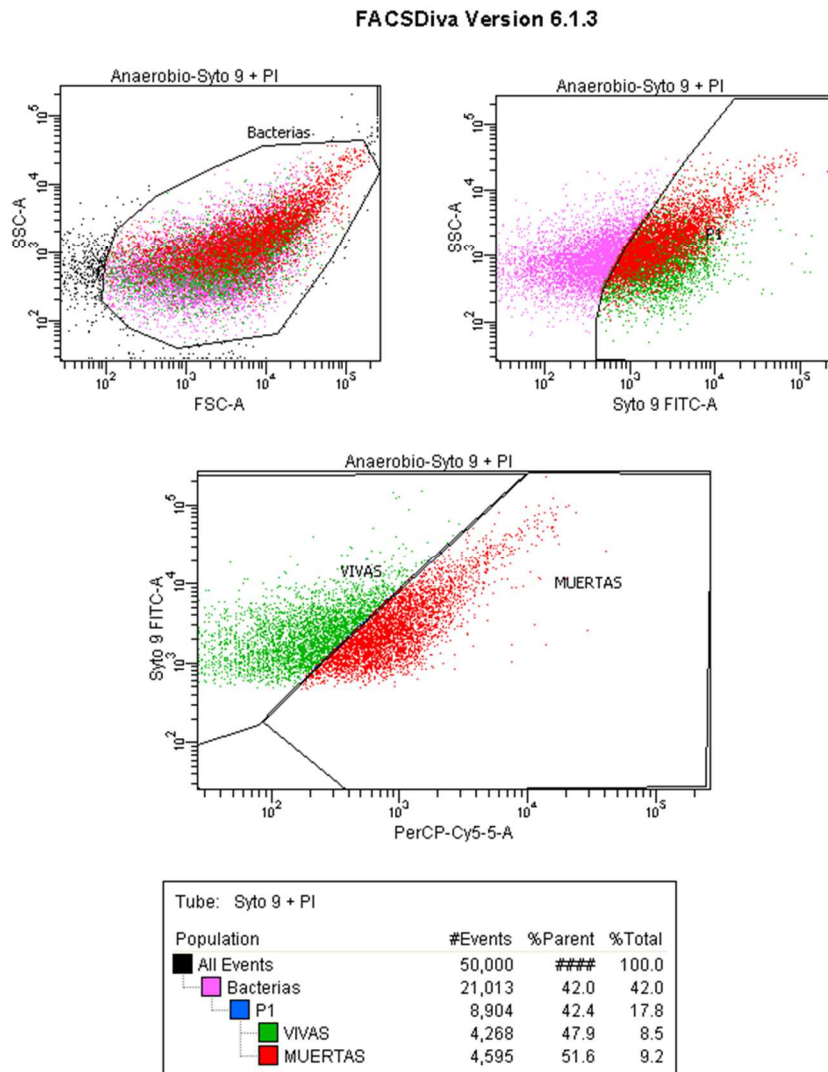


Figura 9.3. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 1.

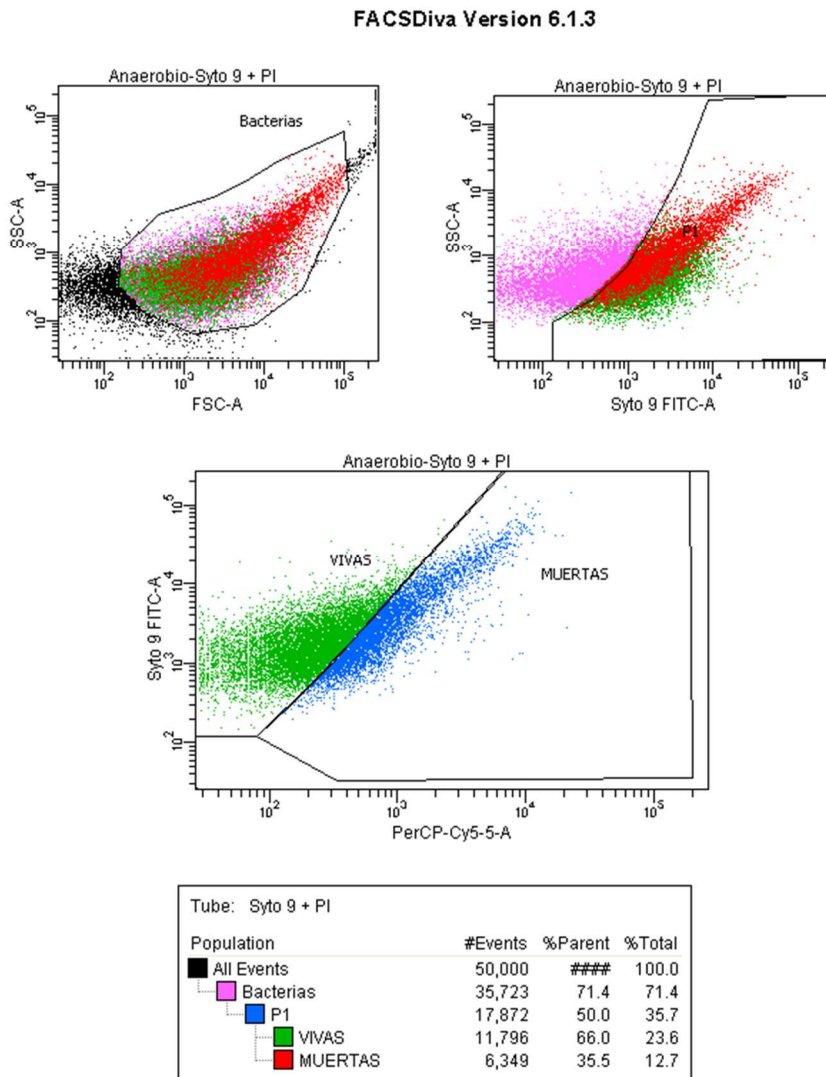


Figura 9.4. Ensayos de citometría de flujo, experimentos de determinación de la velocidad de muerte de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas. Ensayo 2.

## 9.3 Modelo matemático BNRM2 ampliado

### 9.3.1 Componentes del modelo

El modelo BNRM2a considera un total de 46 componentes, 25 particulados (Tabla 9.2) y 21 solubles (Tabla 9.3).

Tabla 9.2. Componentes particulados ( $X$ ) del modelo BNRM2a.

|                                            |                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $X_{ACO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Arqueas metanogénicas acetotróficas.                                                                                                                                                                                                  |
| $X_{ACP}$ ( $mol_{ACP} \cdot L^{-3}$ ):    | Fosfato de calcio amorfo ( $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ).                                                                                                                                                                              |
| $X_{AO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):       | Bacterias acidogénicas.                                                                                                                                                                                                               |
| $X_{A00,K}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):    | Bacterias amonioxidantes (Estrategia-K). Estos organismos oxidan el amonio hasta nitrito.                                                                                                                                             |
| $X_{A00,r}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):    | Bacterias amonioxidantes (Estrategia-r). Estos organismos oxidan el amonio hasta nitrito.                                                                                                                                             |
| $X_{ASRO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):     | Bacterias sulfatorreductoras autótrofas. Usan compuestos inorgánicos ( $S_{Ig,C}$ ) como fuente de carbono, hidrógeno como dador de electrones y sulfato como aceptor de electrones.                                                  |
| $X_{CaI}$ ( $mol_{CaI} \cdot L^{-3}$ ):    | Carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ).                                                                                                                                                                                                     |
| $X_{HMO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Arqueas metanogénicas hidrogenotróficas.                                                                                                                                                                                              |
| $X_{HAP}$ ( $mol_{HAP} \cdot L^{-3}$ ):    | Hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ).                                                                                                                                                                                                  |
| $X_{HSRO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):     | Bacterias sulfatorreductoras heterótropas. Grupo de bacterias que usan $S_{Ac}$ y $S_{VFA}$ como fuente de carbono y como dador de electrones, y sulfato como aceptor de electrones.                                                  |
| $X_{MAP}$ ( $mol_{MAP} \cdot L^{-3}$ ):    | Estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).                                                                                                                                                                                               |
| $X_{New}$ ( $mol_{New} \cdot L^{-3}$ ):    | Newberryita ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ).                                                                                                                                                                                                |
| $X_{NOO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias nitritoxidantes. Estos organismos oxidan el nitrito hasta nitrato.                                                                                                                                                          |
| $X_{NVSS}$ ( $M_{NVSS} \cdot L^{-3}$ ):    | Sólidos suspendidos no volátiles. Este componente no incluye los sólidos suspendidos no volátiles relacionados con los polifosfatos y los precipitados.                                                                               |
| $X_{OHO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias heterótropas. Estos organismos pueden crecer aeróbica y anóxicamente.                                                                                                                                                       |
| $X_{PAO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias acumuladoras de polifosfatos.                                                                                                                                                                                               |
| $X_{PAO,PP}$ ( $M_P \cdot L^{-3}$ ):       | Polifosfatos almacenados por $X_{PAO}$ , pero no incluido en la masa de $X_{PAO}$ .                                                                                                                                                   |
| $X_{PAO,Stor}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ): | Polihidroxialcanoatos almacenados por $X_{PAO}$ , pero no incluido en la masa de $X_{PAO}$ .                                                                                                                                          |
| $X_{PRO}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):      | Bacterias acetogénicas.                                                                                                                                                                                                               |
| $X_{Str}$ ( $mol_{Str} \cdot L^{-3}$ ):    | Estrengita ( $FePO_4$ ).                                                                                                                                                                                                              |
| $X_{TSS}$ ( $M_{TSS} \cdot L^{-3}$ ):      | Sólidos suspendidos totales.                                                                                                                                                                                                          |
| $X_U$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):          | Materia orgánica inerte suspendida. Este material no se puede degradar. Puede ser una fracción del afluente o puede producirse en el proceso de lisis celular.                                                                        |
| $X_{Var}$ ( $mol_{Var} \cdot L^{-3}$ ):    | Variscita ( $AlPO_4$ ).                                                                                                                                                                                                               |
| $X_{Viv}$ ( $mol_{Viv} \cdot L^{-3}$ ):    | Vivianita ( $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ).                                                                                                                                                                                             |
| $X_{CB}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):       | Sustrato lentamente biodegradable. Es un sustrato orgánico particulado y coloidal de alto peso molecular que necesita ser hidrolizado antes de estar disponible para la degradación. Se genera tras la muerte de los microorganismos. |

Tabla 9.3. Componentes solubles (*S*) del modelo BNRM2a.

|                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $S_{Ac}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):  | Incluye el acetato y el ácido acético.                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $S_{Al}$ ( $M_{Al} \cdot L^{-3}$ ):   | Aluminio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $S_{Ca}$ ( $M_{Ca} \cdot L^{-3}$ ):   | Calcio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_{CH4}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ): | Metano disuelto.                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_F$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):     | Sustrato fermentable rápidamente biodegradable. No incluye los ácidos grasos volátiles.                                                                                                                                                                                                                      |
| $S_{Fe}$ ( $M_{Fe} \cdot L^{-3}$ ):   | Hierro inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_H$ ( $mol_H \cdot L^{-3}$ ):       | Protón. Suma de los protones libres más los contenidos en el resto de especies.                                                                                                                                                                                                                              |
| $S_{H2}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):  | Hidrógeno soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $S_{Igc}$ ( $mol_C \cdot L^{-3}$ ):   | Carbono inorgánico. Representa la concentración de todas las especies que forman el sistema ácido-base del carbonato (carbonato, bicarbonato y ácido carbónico). El $H_2CO_3$ en agua se encuentra principalmente en forma de $CO_2$ , por lo que su concentración también está incluida en este componente. |
| $S_K$ ( $M_K \cdot L^{-3}$ ):         | Potasio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| $S_{Mg}$ ( $M_{Mg} \cdot L^{-3}$ ):   | Magnesio inorgánico total soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $S_{N2}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):      | Nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ).                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| $S_{NHx}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):     | Nitrógeno amoniacal.                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| $S_{NO2}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):     | Nitrito. Es la suma de las especies ( $NO_2^-$ y $HNO_2$ )                                                                                                                                                                                                                                                   |
| $S_{NO3}$ ( $M_N \cdot L^{-3}$ ):     | Nitrato.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $S_{O2}$ ( $M_O \cdot L^{-3}$ ):      | Oxígeno disuelto.                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| $S_{PO4}$ ( $M_P \cdot L^{-3}$ ):     | Ortofosfatos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $S_S$ ( $M_S \cdot L^{-3}$ ):         | Sulfuro. Representa la suma de las especies que forman el sistema ácido-base del sulfuro ( $H_2S$ , $HS^-$ y $S^{2-}$ ).                                                                                                                                                                                     |
| $S_{SO4}$ ( $M_S \cdot L^{-3}$ ):     | Sulfato. Aceptor de electrones empleado por las bacterias sulfatorreductoras. Es la suma de $SO_4^{2-}$ y $HSO_4^-$ .                                                                                                                                                                                        |
| $S_U$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ):     | Materia orgánica inerte soluble.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $S_{VFA}$ ( $M_{DQO} \cdot L^{-3}$ ): | Productos de la fermentación excluyendo el ácido acético. Se incluyen los ácidos grasos volátiles que se generan en el proceso de fermentación (propiónico, butírico, valérico...). Para los cálculos estequiométricos se asume que $S_{VFA}$ equivale a propionato.                                         |

### 9.3.2 Ecuaciones de continuidad

Los factores de conversión necesarios para aplicar las ecuaciones de continuidad se muestran en la matriz de composición (Tabla 9.4, para los componentes particulados y Tabla 9.5 para los solubles).

Tabla 9.4. Matriz de composición (componentes particulados).

| Conservación de $\rightarrow$ | DQO      | N     | P                  | S                  | C                  | H <sup>+</sup>     | SST  | Mg                   | K                      | Ca                    | Fe                  | Al                  |                     |
|-------------------------------|----------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|----------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $i \downarrow$                | Unidades | g DQO | g N                | g P                | g S                | mol C              | mol  | g SST                | g Mg                   | g K                   | g Ca                | g Fe                | g Al                |
| $X_U$                         | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_XU}$  | $\dot{i}_{P\_XU}$  | $\dot{i}_{S\_XU}$  | $\dot{i}_{C\_XU}$  |      | $\dot{i}_{TSS\_XU}$  | $\dot{i}_{Mg\_XU}$     | $\dot{i}_{K\_XU}$     | $\dot{i}_{Ca\_XU}$  | $\dot{i}_{Fe\_XU}$  | $\dot{i}_{Al\_XU}$  |
| $X_{CB}$                      | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_XCB}$ | $\dot{i}_{P\_XCB}$ | $\dot{i}_{S\_XCB}$ | $\dot{i}_{C\_XCB}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_XC}$  | $\dot{i}_{Mg\_XCB}$    | $\dot{i}_{K\_XCB}$    | $\dot{i}_{Ca\_XCB}$ | $\dot{i}_{Fe\_XCB}$ | $\dot{i}_{Al\_XCB}$ |
| $X_{OHO}$                     | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{A00,r}$                   | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{A00,K}$                   | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{NOO}$                     | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{PAO}$                     | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{PAO,Stor}$                | g DQO    | 1     |                    |                    |                    | 1/36               |      | 0.6                  |                        |                       |                     |                     |                     |
| $X_{PAO,PP}$                  | g P      |       |                    | 1                  |                    |                    | 1/31 | 3.23                 | $\dot{i}_{Mg\_PAO,PP}$ | $\dot{i}_{K\_PAO,PP}$ |                     |                     |                     |
| $X_{AO}$                      | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{PRO}$                     | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{ACO}$                     | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{HMO}$                     | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{HSRO}$                    | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{ASRO}$                    | g DQO    | 1     | $\dot{i}_{N\_Bio}$ | $\dot{i}_{P\_Bio}$ | $\dot{i}_{S\_Bio}$ | $\dot{i}_{C\_Bio}$ |      | $\dot{i}_{TSS\_Bio}$ | $\dot{i}_{Mg\_Bio}$    | $\dot{i}_{K\_Bio}$    | $\dot{i}_{Ca\_Bio}$ | $\dot{i}_{Fe\_Bio}$ | $\dot{i}_{Al\_Bio}$ |
| $X_{TSS}$                     | g SST    |       |                    |                    |                    |                    |      | -1                   |                        |                       |                     |                     |                     |
| $X_{NVSS}$                    | g SSNV   |       |                    |                    |                    |                    |      | 1                    |                        |                       |                     |                     |                     |
| $X_{ACP}$                     | kmol ACP |       |                    | 62                 |                    |                    |      | 364.2                |                        |                       | 120.3               |                     |                     |
| $X_{HAP}$                     | kmol HAP |       |                    | 93                 |                    |                    |      | 502.3                |                        |                       | 200.5               |                     |                     |
| $X_{MAP}$                     | kmol     |       | 14                 | 31                 |                    |                    |      | 245.3                | 24.3                   |                       |                     |                     |                     |
| $X_{New}$                     | kmol New |       |                    | 31                 |                    |                    |      | 174.3                | 24.3                   |                       |                     |                     |                     |
| $X_{Viv}$                     | kmol Viv |       |                    | 62                 |                    |                    |      | 501.6                |                        |                       |                     | 167.4               |                     |
| $X_{Str}$                     | kmol Str |       |                    | 31                 |                    |                    |      | 186.8                |                        |                       |                     | 55.8                |                     |
| $X_{Var}$                     | kmol Var |       |                    | 31                 |                    |                    |      | 157.9                |                        |                       |                     |                     | 26.9                |
| $X_{Cal}$                     | kmol Cal |       |                    |                    |                    | 1                  |      | 100.1                |                        |                       | 40.1                |                     |                     |

| Conservación de →       | DQO                | N      | P                       | S                       | C                       | H <sup>+</sup>          | SST                | Mg                        | K                        | Ca                      | Fe                       | Al                       |                          |
|-------------------------|--------------------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <i>i</i> ↓              | Unidades           | g DQO  | g N                     | g P                     | g S                     | mol C                   | mol H <sup>+</sup> | g SST                     | g Mg                     | g K                     | g Ca                     | g Fe                     | g Al                     |
| <b>S<sub>O2</sub></b>   | g O <sub>2</sub>   | -1     |                         |                         |                         |                         |                    |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>F</sub></b>    | g DQO              | 1      | <i>i<sub>N_SF</sub></i> | <i>i<sub>P_SF</sub></i> | <i>i<sub>S_SF</sub></i> | <i>i<sub>C_SF</sub></i> |                    | <i>i<sub>TSS_SF</sub></i> | <i>i<sub>Mg_SF</sub></i> | <i>i<sub>K_SF</sub></i> | <i>i<sub>Ca_SF</sub></i> | <i>i<sub>Fe_SF</sub></i> | <i>i<sub>Al_SF</sub></i> |
| <b>S<sub>Ac</sub></b>   | g DQO              | 1      |                         |                         |                         | 2/64                    | 1/64               |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>VFA</sub></b>  | g DQO              | 1      |                         |                         |                         | 3/112                   | 1/112              |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>NHx</sub></b>  | g N                |        | 1                       |                         |                         |                         | -1/14              |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>NO2</sub></b>  | g N                | -48/14 | 1                       |                         |                         |                         | 1/14               |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>NO3</sub></b>  | g N                | -64/14 | 1                       |                         |                         |                         | 1/14               |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>N2</sub></b>   | g N                | -24/14 | 1                       |                         |                         |                         |                    |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>P04</sub></b>  | g P                |        |                         | 1                       |                         |                         | 3/31               |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>U</sub></b>    | g DQO              | 1      | <i>i<sub>N_SU</sub></i> | <i>i<sub>P_SU</sub></i> | <i>i<sub>S_SU</sub></i> | <i>i<sub>C_SU</sub></i> |                    | <i>i<sub>TSS_SU</sub></i> | <i>i<sub>Mg_SU</sub></i> | <i>i<sub>K_SU</sub></i> | <i>i<sub>Ca_SU</sub></i> | <i>i<sub>Fe_SU</sub></i> | <i>i<sub>Al_SU</sub></i> |
| <b>S<sub>H2</sub></b>   | g DQO              | 1      |                         |                         |                         |                         |                    |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>CH4</sub></b>  | g DQO              | 1      |                         |                         |                         | 1/64                    |                    |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>H</sub></b>    | mol H <sup>+</sup> |        |                         |                         |                         |                         | 1                  |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>Ig,C</sub></b> | mol C              |        |                         |                         |                         | 1                       | 2                  |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>S04</sub></b>  | g S                |        |                         |                         | 1                       |                         |                    |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>S</sub></b>    | g S                |        |                         |                         | 1                       |                         |                    |                           |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>Mg</sub></b>   | g Mg               |        |                         |                         |                         |                         | -2/24.3            | 1                         |                          |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>K</sub></b>    | g K                |        |                         |                         |                         |                         | -1/39.1            |                           | 1                        |                         |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>Ca</sub></b>   | g Ca               |        |                         |                         |                         |                         | -2/40              |                           |                          | 1                       |                          |                          |                          |
| <b>S<sub>Fe</sub></b>   | g Fe               |        |                         |                         |                         |                         | -3/55.8            |                           |                          |                         | 1                        |                          |                          |
| <b>S<sub>Al</sub></b>   | g Al               |        |                         |                         |                         |                         | -3/26.9            |                           |                          |                         |                          | 1                        |                          |

Tabla 9.5. Matriz de composición (componentes solubles).

### 9.3.3 Procesos del modelo

El modelo BNRM2a se compone de un total de 66 procesos cinéticos, entre procesos biológicos, físicos y químicos. En la Tabla 9.6 se enumeran estos procesos.

Tabla 9.6. Procesos del modelo BNRM2 ampliado.

| Procesos biológicos                                                     | Procesos físicos y químicos      |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1. Hidrólisis Aerobia                                                   | 45. Desabsorción de $S_{[CO_2]}$ |
| 2. Hidrólisis Anóxica                                                   | 46. Desabsorción de $S_{O_2}$    |
| 3. Hidrólisis Anaerobia                                                 | 47. Desabsorción de $S_{CH_4}$   |
| 4. Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$                   | 48. Desabsorción de $S_{H_2}$    |
| 5. Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$                | 49. Desabsorción de $S_{N_2}$    |
| 6. Crecimiento aerobio de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$               | 50. Desabsorción de $S_{[NH_3]}$ |
| 7. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$ y $S_{NO_3}$      | 51. Desabsorción de $S_{[H_2S]}$ |
| 8. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$ y $S_{NO_3}$   | 52. Precipitación de $X_{ACP}$   |
| 9. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$ y $S_{NO_3}$  | 53. Disolución de $X_{ACP}$      |
| 10. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_F$ y $S_{NO_2}$     | 54. Precipitación de $X_{Str}$   |
| 11. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{Ac}$ y $S_{NO_2}$  | 55. Disolución de $X_{Str}$      |
| 12. Crecimiento anóxico de $X_{OHO}$ a partir de $S_{VFA}$ y $S_{NO_2}$ | 56. Precipitación de $X_{MAP}$   |
| 13. Lisis de $X_{OHO}$                                                  | 57. Disolución de $X_{MAP}$      |
| 14. Almacenamiento de $X_{PAO,Stor}$ a partir de $S_{Ac}$               | 58. Precipitación de $X_{New}$   |
| 15. Almacenamiento de $X_{PAO,Stor}$ a partir de $S_{VFA}$              | 59. Disolución de $X_{New}$      |
| 16. Almacenamiento aerobio de $X_{PAO,PP}$                              | 60. Precipitación de $X_{Viv}$   |
| 17. Almacenamiento anóxico ( $S_{NO_3}$ ) de $X_{PAO,PP}$               | 61. Disolución de $X_{Viv}$      |
| 18. Almacenamiento anóxico ( $S_{NO_2}$ ) de $X_{PAO,PP}$               | 62. Precipitación de $X_{Var}$   |
| 19. Crecimiento aerobio de $X_{PAO}$                                    | 63. Disolución de $X_{Var}$      |
| 20. Crecimiento anóxico ( $S_{NO_3}$ ) de $X_{PAO}$                     | 64. Precipitación de $X_{Cal}$   |
| 21. Crecimiento anóxico ( $S_{NO_2}$ ) de $X_{PAO}$                     | 65. Disolución de $X_{Cal}$      |
| 22. Lisis de $X_{PAO}$                                                  | 66. Precipitación de $X_{HAP}$   |
| 23. Lisis de $X_{PAO,PP}$                                               |                                  |
| 24. Lisis de $X_{PAO,Stor}$                                             |                                  |
| 25. Crecimiento aerobio de $X_{A00,r}$                                  |                                  |
| 26. Lisis de $X_{A00,r}$                                                |                                  |
| 27. Crecimiento aerobio de $X_{A00,K}$                                  |                                  |
| 28. Lisis de $X_{A00,K}$                                                |                                  |
| 29. Crecimiento aerobio de $X_{N00}$                                    |                                  |
| 30. Lisis de $X_{N00}$                                                  |                                  |
| 31. Hidrólisis Anaerobia                                                |                                  |
| 32. Crecimiento anaerobio de $X_{AO}$                                   |                                  |
| 33. Lisis de $X_{AO}$                                                   |                                  |
| 34. Crecimiento anaerobio de $X_{PRO}$                                  |                                  |
| 35. Lisis de $X_{PRO}$                                                  |                                  |
| 36. Crecimiento anaerobio de $X_{HMO}$                                  |                                  |
| 37. Lisis de $X_{HMO}$                                                  |                                  |
| 38. Crecimiento anaerobio de $X_{ACO}$                                  |                                  |
| 39. Lisis de $X_{ACO}$                                                  |                                  |
| 40. Crecimiento anaerobio de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{VFA}$           |                                  |
| 41. Crecimiento anaerobio de $X_{HSRO}$ a partir de $S_{Ac}$            |                                  |
| 42. Lisis de $X_{HSRO}$                                                 |                                  |
| 43. Crecimiento anaerobio de $X_{ASRO}$                                 |                                  |
| 44. Lisis de $X_{ASRO}$                                                 |                                  |

### 9.3.4 Matriz estequiométrica del modelo

La matriz estequiométrica del modelo se presenta en las siguientes tablas:

Tabla 9.7. Estequiometría de los procesos de hidrólisis, bacterias heterótrofas ( $X_{OHO}$ ).

| PROCESO | $S_F$                 | $S_{NHx}$   | $S_{PO4}$   | $S_U$             | $S_H$       | $S_{Ig,C}$     | $S_{SO4}$   | $S_{Mg}$     | $S_K$       | $S_{Ca}$     | $S_{Fe}$     | $X_{CB}$ | $X_{TSS}$      |
|---------|-----------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|----------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|----------|----------------|
| 1       | $1 - f_{SU\_XCB,hyd}$ | $\nu_{1,N}$ | $\nu_{1,P}$ | $f_{SU\_XCB,hyd}$ | $\nu_{1,H}$ | $\nu_{1,Ig,C}$ | $\nu_{1,S}$ | $\nu_{1,Mg}$ | $\nu_{1,K}$ | $\nu_{1,Ca}$ | $\nu_{1,Fe}$ | -1       | $\nu_{1,XTSS}$ |
| 2       | $1 - f_{SU\_XCB,hyd}$ | $\nu_{2,N}$ | $\nu_{2,P}$ | $f_{SU\_XCB,hyd}$ | $\nu_{2,H}$ | $\nu_{2,Ig,C}$ | $\nu_{2,S}$ | $\nu_{2,Mg}$ | $\nu_{2,K}$ | $\nu_{2,Ca}$ | $\nu_{2,Fe}$ | -1       | $\nu_{2,XTSS}$ |
| 3       | $1 - f_{SU\_XCB,hyd}$ | $\nu_{3,N}$ | $\nu_{3,P}$ | $f_{SU\_XCB,hyd}$ | $\nu_{3,H}$ | $\nu_{3,Ig,C}$ | $\nu_{3,S}$ | $\nu_{3,Mg}$ | $\nu_{3,K}$ | $\nu_{3,Ca}$ | $\nu_{3,Fe}$ | -1       | $\nu_{3,XTSS}$ |

Los coeficientes estequiométricos para los componentes  $S_{NHx}$ ,  $S_{PO4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ , ( $\nu_{j,N}$ ,  $\nu_{j,P}$ ,  $\nu_{j,H}$ ,  $\nu_{j,Ig,C}$ ,  $\nu_{j,S}$ ,  $\nu_{j,Mg}$ ,  $\nu_{j,K}$ ,  $\nu_{j,Ca}$ ,  $\nu_{j,Fe}$  y  $\nu_{j,XTSS}$ , respectivamente) se calculan con la ecuación de continuidad (Ecuación [1.26], página 45), empleando los datos de la matriz de composición (Tablas 9.4 y 9.5).

Tabla 9.8. Estequiometría de los procesos de las bacterias heterótrofas ( $X_{OHO}$ ).

| PROCESO | $S_{O2}$                       | $S_F$                    | $S_{Ac}$                 | $S_{VFA}$                | $S_{NO2}$ | $S_{NO3}$                                   | $S_{N2}$                                   | $X_U$    | $X_{CB}$     | $X_{OHO}$ | $i^*$        |
|---------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|----------|--------------|-----------|--------------|
| 4       | $-\frac{1 - Y_{OHO}}{Y_{OHO}}$ | $-\frac{1}{Y_{OHO}}$     |                          |                          |           |                                             |                                            |          |              | 1         | $\nu_{4,i}$  |
| 5       | $-\frac{1 - Y_{OHO}}{Y_{OHO}}$ |                          | $-\frac{1}{Y_{OHO}}$     |                          |           |                                             |                                            |          |              | 1         | $\nu_{5,i}$  |
| 6       | $-\frac{1 - Y_{OHO}}{Y_{OHO}}$ |                          |                          | $-\frac{1}{Y_{OHO}}$     |           |                                             |                                            |          |              | 1         | $\nu_{6,i}$  |
| 7       |                                | $-\frac{1}{Y_{OHO,AX3}}$ |                          |                          |           | $-\frac{1 - Y_{OHO,AX3}}{2.86 Y_{OHO,AX3}}$ | $\frac{1 - Y_{OHO,AX3}}{2.86 Y_{OHO,AX3}}$ |          |              | 1         | $\nu_{7,i}$  |
| 8       |                                |                          | $-\frac{1}{Y_{OHO,AX3}}$ |                          |           | $-\frac{1 - Y_{OHO,AX3}}{2.86 Y_{OHO,AX3}}$ | $\frac{1 - Y_{OHO,AX3}}{2.86 Y_{OHO,AX3}}$ |          |              | 1         | $\nu_{8,i}$  |
| 9       |                                |                          |                          | $-\frac{1}{Y_{OHO,AX3}}$ |           | $-\frac{1 - Y_{OHO,AX3}}{2.86 Y_{OHO,AX3}}$ | $\frac{1 - Y_{OHO,AX3}}{2.86 Y_{OHO,AX3}}$ |          |              | 1         | $\nu_{9,i}$  |
| 10      |                                | $-\frac{1}{Y_{OHO,AX2}}$ |                          |                          |           | $-\frac{1 - Y_{OHO,AX2}}{1.71 Y_{OHO,AX2}}$ | $\frac{1 - Y_{OHO,AX2}}{1.71 Y_{OHO,AX2}}$ |          |              | 1         | $\nu_{10,i}$ |
| 11      |                                |                          | $-\frac{1}{Y_{OHO,AX2}}$ |                          |           | $-\frac{1 - Y_{OHO,AX2}}{1.71 Y_{OHO,AX2}}$ | $\frac{1 - Y_{OHO,AX2}}{1.71 Y_{OHO,AX2}}$ |          |              | 1         | $\nu_{11,i}$ |
| 12      |                                |                          |                          | $-\frac{1}{Y_{OHO,AX2}}$ |           | $-\frac{1 - Y_{OHO,AX2}}{1.71 Y_{OHO,AX2}}$ | $\frac{1 - Y_{OHO,AX2}}{1.71 Y_{OHO,AX2}}$ |          |              | 1         | $\nu_{12,i}$ |
| 13      |                                |                          |                          |                          |           |                                             |                                            | $f_{XU}$ | $1 - f_{XU}$ | -1        | $\nu_{13,i}$ |

\*  $S_{NHx}$ ,  $S_{PO4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .



Tabla 9.9. Estequiometría de los procesos de las bacterias acumuladoras de polifosfatos ( $X_{PAO}$ ).

| Proceso | $S_{O_2}$                    | $S_{Ac}$ | $S_{VFA}$ | $S_{NO_2}$                               | $S_{NO_3}$                               | $S_{N_2}$                               | $S_{PO_4}$ | $X_U$    | $X_{C_B}$  | $X_{PAO}$ | $X_{PAO,Stor}$           | $X_{PAO,PP}$       | $i^*$      |
|---------|------------------------------|----------|-----------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------|----------|------------|-----------|--------------------------|--------------------|------------|
| 14      |                              | -1       |           |                                          |                                          |                                         | $Y_{PO_4}$ |          |            |           | 1                        | $-Y_{PP,Stor,PAO}$ | $U_{14,i}$ |
| 15      |                              |          | -1        |                                          |                                          |                                         | $Y_{PO_4}$ |          |            |           | 1                        | $-Y_{PP,Stor,PAO}$ | $U_{15,i}$ |
| 16      | $-Y_{Stor,PP,PAO}$           |          |           |                                          |                                          |                                         | -1         |          |            |           | $-Y_{Stor,PP,PAO}$       | 1                  | $U_{16,i}$ |
| 17      |                              |          |           |                                          | $-\frac{Y_{Stor,PP,PAO,Ax3}}{2.86}$      | $\frac{Y_{Stor,PP,PAO,Ax3}}{2.86}$      | -1         |          |            |           | $-Y_{Stor,PP,PAO,Ax3}$   | 1                  | $U_{17,i}$ |
| 18      |                              |          |           | $-\frac{Y_{Stor,PP,PAO,Ax2}}{1.71}$      |                                          | $\frac{Y_{Stor,PP,PAO,Ax2}}{1.71}$      | -1         |          |            |           | $Y_{Stor,PP,PAO,Ax2}$    | 1                  | $U_{18,i}$ |
| 19      | $-\frac{1-Y_{PAO}}{Y_{PAO}}$ |          |           |                                          |                                          |                                         | $U_{19,P}$ |          |            | 1         | $-\frac{1}{Y_{PAO}}$     |                    | $U_{19,i}$ |
| 20      |                              |          |           |                                          | $-\frac{1-Y_{PAO,Ax3}}{2.86Y_{PAO,Ax3}}$ | $\frac{1-Y_{PAO,Ax3}}{2.86Y_{PAO,Ax3}}$ | $U_{20,P}$ |          |            | 1         | $-\frac{1}{Y_{PAO,Ax3}}$ |                    | $U_{20,i}$ |
| 21      |                              |          |           | $-\frac{1-Y_{PAO,Ax2}}{1.71Y_{PAO,Ax2}}$ |                                          | $\frac{1-Y_{PAO,Ax2}}{1.71Y_{PAO,Ax2}}$ | $U_{21,P}$ |          |            | 1         | $-\frac{1}{Y_{PAO,Ax2}}$ |                    | $U_{21,i}$ |
| 22      |                              |          |           |                                          |                                          |                                         | $U_{22,P}$ | $f_{XU}$ | $1-f_{XU}$ | -1        |                          |                    | $U_{22,i}$ |
| 23      |                              |          |           |                                          |                                          |                                         | 1          |          |            |           |                          | -1                 | $U_{23,i}$ |
| 24      |                              | 1        |           |                                          |                                          |                                         |            |          |            |           | -1                       |                    | $U_{24,i}$ |

\*  $S_{NHx}$ ,  $S_H$ ,  $S_{I_{G,C}}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$  y  $X_{TSS}$  (Procesos 14, 15, 16, 17, 18, 23 y 24).

$S_{NHx}$ ,  $S_H$ ,  $S_{I_{G,C}}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$  (Procesos 19, 20, 21 y 22).

Tabla 9.10. Estequiometría de los procesos de las bacterias amonioxidantes ( $X_{A00}$ ).

| Proceso | $S_{O_2}$                           | $S_{NHx}$                        | $S_{NO_2}$            | $X_U$    | $X_{C_B}$  | $X_{A00,r}$ | $X_{A00,K}$ | $i^*$      |
|---------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------|------------|-------------|-------------|------------|
| 25      | $-\frac{3.43-Y_{A00,r}}{Y_{A00,r}}$ | $-\frac{1}{Y_{A00,r}}-i_{N,Bio}$ | $\frac{1}{Y_{A00,r}}$ |          |            | 1           |             | $U_{25,i}$ |
| 26      |                                     | $U_{26,N}$                       |                       | $f_{XU}$ | $1-f_{XU}$ | -1          |             | $U_{26,i}$ |
| 27      | $-\frac{3.43-Y_{A00,K}}{Y_{A00,K}}$ | $-\frac{1}{Y_{A00,r}}-i_{N,Bio}$ | $\frac{1}{Y_{A00,K}}$ |          |            |             | 1           | $U_{27,i}$ |
| 28      |                                     | $U_{28,N}$                       |                       | $f_{XU}$ | $1-f_{XU}$ |             | -1          | $U_{28,i}$ |

\*  $S_{PO_4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{I_{G,C}}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.11. Estequiometría de los procesos de las bacterias nitrificantes ( $X_{NOO}$ ).

| Proceso | $S_{O_2}$                         | $S_{NH_x}$           | $S_{NO_2}$          | $X_U$    | $XC_B$       | $X_{NOO}$ | $i^*$      |
|---------|-----------------------------------|----------------------|---------------------|----------|--------------|-----------|------------|
| 29      | $-\frac{1.14 - Y_{NOO}}{Y_{NOO}}$ | $-\frac{1}{Y_{NOO}}$ | $\frac{1}{Y_{NOO}}$ |          |              | 1         | $v_{29,i}$ |
| 30      |                                   |                      |                     | $f_{XU}$ | $1 - f_{XU}$ | -1        | $v_{30,i}$ |

\*  $S_{NH_x}$ ,  $S_{PO_4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.12. Estequiometría de los procesos de las bacterias acidogénicas ( $X_{AO}$ ).

| Proceso | $S_F$               | $S_{Ac}$                                           | $S_{VFA}$                                           | $S_U$    | $S_{H_2}$                                                             | $X_U$    | $XC_B$       | $X_{AO}$ | $i^*$      |
|---------|---------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------|----------|--------------|----------|------------|
| 31      | $1 - f_{SU}$        |                                                    |                                                     | $f_{SU}$ |                                                                       |          | -1           |          | $v_{31,i}$ |
| 32      | $-\frac{1}{Y_{AO}}$ | $\left(\frac{1 - Y_{AO}}{Y_{AO}}\right) f_{SF,Ac}$ | $\left(\frac{1 - Y_{AO}}{Y_{AO}}\right) f_{SF,VFA}$ |          | $\left(\frac{1 - Y_{AO}}{Y_{AO}}\right) (1 - f_{SF,Ac} - f_{SF,VFA})$ |          |              | 1        | $v_{32,i}$ |
| 33      |                     |                                                    |                                                     |          |                                                                       | $f_{XU}$ | $1 - f_{XU}$ | -1       | $v_{33,i}$ |

\*  $S_{NH_x}$ ,  $S_{PO_4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.13. Estequiometría de los procesos de las bacterias acetogénicas ( $X_{PRO}$ ).

| Proceso | $S_{Ac}$                                              | $S_{VFA}$            | $S_{H_2}$                                                   | $X_U$    | $XC_B$       | $X_{PRO}$ | $i^*$      |
|---------|-------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------|----------|--------------|-----------|------------|
| 34      | $\left(\frac{1 - Y_{PRO}}{Y_{PRO}}\right) f_{VFA,Ac}$ | $-\frac{1}{Y_{PRO}}$ | $\left(\frac{1 - Y_{PRO}}{Y_{PRO}}\right) (1 - f_{VFA,Ac})$ |          |              | 1         | $v_{34,i}$ |
| 35      |                                                       |                      |                                                             | $f_{XU}$ | $1 - f_{XU}$ | -1        | $v_{35,i}$ |

\*  $S_{NH_x}$ ,  $S_{PO_4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.14. Estequiometría de los procesos de las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas ( $X_{HMO}$ ).

| Proceso | $S_{H_2}$            | $S_{CH_4}$                                 | $X_U$    | $XC_B$       | $X_{HMO}$ | $i^*$      |
|---------|----------------------|--------------------------------------------|----------|--------------|-----------|------------|
| 36      | $-\frac{1}{Y_{HMO}}$ | $\left(\frac{1 - Y_{HMO}}{Y_{HMO}}\right)$ |          |              | 1         | $v_{36,i}$ |
| 37      |                      |                                            | $f_{XU}$ | $1 - f_{XU}$ | -1        | $v_{37,i}$ |

\*  $S_{NH_x}$ ,  $S_{PO_4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO_4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.15. Estequiometría de los procesos de las arqueas metanogénicas acetotróficas ( $X_{ACO}$ ).

| Proceso | $S_{Ac}$             | $S_{CH4}$                                | $X_U$    | $XC_B$     | $X_{ACO}$ | $i^*$        |
|---------|----------------------|------------------------------------------|----------|------------|-----------|--------------|
| 38      | $-\frac{1}{Y_{ACO}}$ | $\left(\frac{1-Y_{ACO}}{Y_{ACO}}\right)$ |          |            | 1         | $\nu_{38,i}$ |
| 39      |                      |                                          | $f_{XU}$ | $1-f_{XU}$ | -1        | $\nu_{39,i}$ |

\*  $S_{NHx}$ ,  $S_{PO4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{SO4}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.16. Estequiometría de los procesos de las bacterias sulfatorreductoras heterótrofas ( $X_{HSRO}$ ).

| Proceso | $S_{Ac}$              | $S_{VFA}$             | $S_{SO4}$                                     | $S_S$                           | $X_U$    | $XC_B$     | $X_{HSRO}$ | $i^*$        |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|----------|------------|------------|--------------|
| 40      |                       | $-\frac{1}{Y_{HSRO}}$ | $-\frac{1-Y_{HSRO}}{2 Y_{HSRO}} - i_{S\_Bio}$ | $\frac{1-Y_{HSRO}}{2 Y_{HSRO}}$ |          |            | 1          | $\nu_{40,i}$ |
| 41      | $-\frac{1}{Y_{HSRO}}$ |                       | $-\frac{1-Y_{HSRO}}{2 Y_{HSRO}} - i_{S\_Bio}$ | $\frac{1-Y_{HSRO}}{2 Y_{HSRO}}$ |          |            | 1          | $\nu_{41,i}$ |
| 42      |                       |                       | $\nu_{42,S}$                                  |                                 | $f_{XU}$ | $1-f_{XU}$ | -1         | $\nu_{42,i}$ |

\*  $S_{NHx}$ ,  $S_{PO4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.17. Estequiometría de los procesos de las bacterias sulfatorreductoras autótrofas ( $X_{ASRO}$ ).

| Proceso | $S_{H2}$              | $S_{SO4}$                                     | $S_S$                           | $X_U$    | $XC_B$     | $X_{ASRO}$ | $i^*$        |
|---------|-----------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|----------|------------|------------|--------------|
| 43      | $-\frac{1}{Y_{ASRO}}$ | $-\frac{1-Y_{ASRO}}{2 Y_{ASRO}} - i_{S\_Bio}$ | $\frac{1-Y_{ASRO}}{2 Y_{ASRO}}$ |          |            | 1          | $\nu_{43,i}$ |
| 44      |                       | $\nu_{44,S}$                                  |                                 | $f_{XU}$ | $1-f_{XU}$ | -1         | $\nu_{44,i}$ |

\*  $S_{NHx}$ ,  $S_{PO4}$ ,  $S_H$ ,  $S_{Ig,C}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_K$ ,  $S_{Ca}$ ,  $S_{Fe}$  y  $X_{TSS}$ .

Tabla 9.18. Estequiometría de los procesos de desabsorción de gases.

| Proceso | $S_{O2}$ | $S_{NHx}$ | $S_{N2}$ | $S_{H2}$ | $S_{CH4}$ | $S_H$ | $S_{Ig,C}$ | $S_S$ |
|---------|----------|-----------|----------|----------|-----------|-------|------------|-------|
| 45      |          |           |          |          |           | -2    | -1         |       |
| 46      | -1       |           |          |          |           |       |            |       |
| 47      |          |           |          |          | -1        |       |            |       |
| 48      |          |           |          | -1       |           |       |            |       |
| 49      |          |           | -1       |          |           |       |            |       |
| 50      |          | -1        |          |          |           | -1/14 |            |       |
| 51      |          |           |          |          |           | -1/32 | -1         |       |

Tabla 9.19. Estequiometría de los procesos de precipitación y redisolución.

| Proceso | $S_{NHx}$ | $S_{PO4}$ | $S_{ig,C}$ | $S_H$ | $S_{Mg}$ | $S_{Ca}$ | $S_{Fe}$ | $S_{Al}$ | $X_{TSS}$     | $X_{ACP}$ | $X_{HAP}$ | $X_{MAP}$ | $X_{New}$ | $X_{Viv}$ | $X_{Str}$ | $X_{Var}$ | $X_{Cal}$ |
|---------|-----------|-----------|------------|-------|----------|----------|----------|----------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 52      |           | -62       |            |       |          | -120.3   |          |          | $U_{52,XTSS}$ | 1         |           |           |           |           |           |           |           |
| 53      |           | 62        |            |       |          | 120.3    |          |          | $U_{53,XTSS}$ | -1        |           |           |           |           |           |           |           |
| 54      |           | -31       |            |       |          |          | -55.8    |          | $U_{54,XTSS}$ |           |           |           |           |           | 1         |           |           |
| 55      |           | 31        |            |       |          |          | 55.8     |          | $U_{55,XTSS}$ |           |           |           |           |           | -1        |           |           |
| 56      | -14       | -31       |            |       | -24.3    |          |          |          | $U_{56,XTSS}$ |           | 1         |           |           |           |           |           |           |
| 57      | 14        | 31        |            |       | 24.3     |          |          |          | $U_{57,XTSS}$ |           | -1        |           |           |           |           |           |           |
| 58      |           | -31       |            |       | -24.3    |          |          |          | $U_{58,XTSS}$ |           |           |           | 1         |           |           |           |           |
| 59      |           | 31        |            |       | 24.3     |          |          |          | $U_{59,XTSS}$ |           |           |           | -1        |           |           |           |           |
| 60      |           | -62       |            |       |          |          | -167.4   |          | $U_{60,XTSS}$ |           |           |           |           | 1         |           |           |           |
| 61      |           | 62        |            |       |          |          | 167.4    |          | $U_{61,XTSS}$ |           |           |           |           | -1        |           |           |           |
| 62      |           | -31       |            |       |          |          |          | -26.9    | $U_{62,XTSS}$ |           |           |           |           |           |           | 1         |           |
| 63      |           | 31        |            |       |          |          |          | 26.9     | $U_{63,XTSS}$ |           |           |           |           |           |           | -1        |           |
| 64      |           |           | -1         |       |          | -40.1    |          |          | $U_{64,XTSS}$ |           |           |           |           |           |           |           | 1         |
| 65      |           |           | 1          |       |          | 40.1     |          |          | $U_{65,XTSS}$ |           |           |           |           |           |           |           | -1        |
| 66      |           | -31       |            | 1     |          | -80.2    |          |          | $U_{66,XTSS}$ | -1        | 1         |           |           |           |           |           |           |

### 9.3.5 Cinética del modelo

En la Tabla 9.20 se presentan las ecuaciones cinéticas de los 66 procesos incluidos en el modelo BNRM2a.

Tabla 9.20. Ecuaciones cinéticas del modelo BNRM2a.

| Proceso | Velocidad de reacción                                                                                                                                                |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1       | $q_{OHO,XCB,SF,Ox,hyd} \cdot M_{O2} \cdot \frac{X_{CB}/X_{OHO}}{K_{XCB,OHO,hyd} + X_{CB}/X_{OHO}} \cdot I_{pH1} \cdot X_{OHO}$                                       |
| 2       | $q_{OHO,XCB,SF,Ax,hyd} \cdot \eta_{\mu OHO,Ax} \cdot M_{NO3} \cdot I_{O2} \cdot \frac{X_{CB}/X_{OHO}}{K_{XCB,OHO,hyd} + X_{CB}/X_{OHO}} \cdot I_{pH1} \cdot X_{OHO}$ |
| 3       | $q_{OHO,XCB,SF,An,hyd} \cdot \eta_{\mu OHO,An} \cdot I_{O2} \cdot I_{NO3} \cdot \frac{X_{CB}/X_{OHO}}{K_{XCB,OHO,hyd} + X_{CB}/X_{OHO}} \cdot I_{pH1} \cdot X_{OHO}$ |

Tabla 9.20 (continuación).

| Proceso | Velocidad de reacción                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4       | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{F}} \cdot \frac{S_{\text{F}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 5       | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 6       | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 7       | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{OHO,Ax3}}} \cdot M_{\text{NO}_3} \cdot \frac{S_{\text{NO}_3}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{F}} \cdot \frac{S_{\text{F}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                                |
| 8       | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{OHO,Ax3}}} \cdot M_{\text{NO}_3} \cdot \frac{S_{\text{NO}_3}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                              |
| 9       | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{OHO,Ax3}}} \cdot M_{\text{NO}_3} \cdot \frac{S_{\text{NO}_3}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                            |
| 10      | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{OHO,Ax2}}} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot \frac{S_{\text{NO}_2}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{F}} \cdot \frac{S_{\text{F}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                                |
| 11      | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{OHO,Ax2}}} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot \frac{S_{\text{NO}_2}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                              |
| 12      | $\mu_{\text{OHO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{OHO,Ax2}}} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot \frac{S_{\text{NO}_2}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{F}} + S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot M_{\text{NHx}} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                            |
| 13      | $b_{\text{OHO}} \cdot X_{\text{OHO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 14      | $q_{\text{PAO,Ac,Stor}} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot \frac{X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{S,IPP,PAO}} + X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 15      | $q_{\text{PAO,VFA,Stor}} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{Ac}} + S_{\text{VFA}}} \cdot \frac{X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{S,IPP,PAO}} + X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 16      | $q_{\text{PAO,PO}_4\text{,PP}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot \frac{X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{fStor,PAO}} + X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}} \cdot \frac{f_{\text{PP,PAO,Max}} - X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{L,IPP,PAO}} + f_{\text{PP,PAO,Max}} - X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{K}} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$                                                                                                                       |
| 17      | $q_{\text{PAO,PO}_4\text{,PP}} \cdot \eta_{q_{\text{PAO,Ax3}}} \cdot M_{\text{NO}_3} \cdot \frac{S_{\text{NO}_3}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot \frac{X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{fStor,PAO}} + X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}} \cdot \frac{f_{\text{PP,PAO,Max}} - X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{L,IPP,PAO}} + f_{\text{PP,PAO,Max}} - X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{K}} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$ |
| 18      | $q_{\text{PAO,PO}_4\text{,PP}} \cdot \eta_{q_{\text{PAO,Ax2}}} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot \frac{S_{\text{NO}_2}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot \frac{X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{fStor,PAO}} + X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}} \cdot \frac{f_{\text{PP,PAO,Max}} - X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{L,IPP,PAO}} + f_{\text{PP,PAO,Max}} - X_{\text{PAO,PP}}/X_{\text{PAO}}} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{K}} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$ |

Tabla 9.20 (continuación).

| Proceso | Velocidad de reacción                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 19      | $\mu_{\text{PAO,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot \frac{X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{fStor\_PAO}} + X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$                                                                                                                         |
| 20      | $\mu_{\text{PAO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{PAO,Ax3}}} \cdot M_{\text{NO}_3} \cdot \frac{S_{\text{NO}_3}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot \frac{X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{fStor\_PAO}} + X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$ |
| 21      | $\mu_{\text{PAO,Max}} \cdot \eta_{\mu_{\text{PAO,Ax2}}} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot \frac{S_{\text{NO}_2}}{S_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_2}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot \frac{X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}}{K_{\text{fStor\_PAO}} + X_{\text{PAO,Stor}}/X_{\text{PAO}}} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PAO}}$ |
| 22      | $b_{\text{PAO}} \cdot X_{\text{PAO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 23      | $b_{\text{PAO,PP\_PO}_4} \cdot X_{\text{PAO,PP}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 24      | $b_{\text{PAO,Stor\_Ac}} \cdot X_{\text{PAO,Stor}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 25      | $\mu_{\text{AOO,r,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{[\text{NH}_3]} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{[\text{HNO}_2]} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{AOO,r}}$                                                                                                                                                                                                      |
| 26      | $b_{\text{AOO,r}} \cdot X_{\text{AOO,r}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 27      | $\mu_{\text{AOO,K,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{[\text{HNO}_2]} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{AOO,K}}$                                                                                                                                                                                                        |
| 28      | $b_{\text{AOO,K}} \cdot X_{\text{AOO,K}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 29      | $\mu_{\text{NOO,Max}} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{[\text{HNO}_2]} \cdot I_{\text{pH2}} \cdot X_{\text{NOO}}$                                                                                                                                                                                      |
| 30      | $b_{\text{NOO}} \cdot X_{\text{NOO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 31      | $q_{\text{AO,XCB\_SF,An,hyd}} \cdot \frac{X_{\text{CB}}/X_{\text{AO}}}{K_{\text{XCB,AO,hyd}} + X_{\text{CB}}/X_{\text{AO}}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{AO}}$                                                                                                                                                                            |
| 32      | $\mu_{\text{AO,Max}} \cdot M_{\text{F}} \cdot I_{\text{Ac}} \cdot I_{\text{H}_2} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{AO}}$                                                                                                                      |
| 33      | $b_{\text{AO}} \cdot X_{\text{AO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 34      | $\mu_{\text{PRO,Max}} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot I_{\text{Ac}} \cdot I_{\text{H}_2} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{PRO}}$                                                                                                                  |
| 35      | $b_{\text{PRO}} \cdot X_{\text{PRO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 36      | $\mu_{\text{HMO,Max}} \cdot M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{Ig,C}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{HMO}}$                                                                                                                                     |
| 37      | $b_{\text{HMO}} \cdot X_{\text{HMO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 38      | $\mu_{\text{ACO,Max}} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH1}} \cdot X_{\text{ACO}}$                                                                                                                                                            |
| 39      | $b_{\text{ACO}} \cdot X_{\text{ACO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

Tabla 9.20 (continuación).

| Proceso | Velocidad de reacción                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 40      | $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{VFA}} \cdot \frac{S_{\text{VFA}}}{S_{\text{VFA}} + S_{\text{Ac}}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH}_1} \cdot X_{\text{HSRO}}$                                                                                                           |
| 41      | $\mu_{\text{HSRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{Ac}} \cdot \frac{S_{\text{Ac}}}{S_{\text{VFA}} + S_{\text{Ac}}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH}_1} \cdot X_{\text{HSRO}}$                                                                                                             |
| 42      | $b_{\text{HSRO}} \cdot X_{\text{HSRO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 43      | $\mu_{\text{ASRO,Max}} \cdot M_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{I}_g, \text{C}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot I_{\text{NO}_3} \cdot I_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot M_{\text{NH}_x} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot I_{\text{pH}_1} \cdot X_{\text{ASRO}}$                                                                                                                                        |
| 44      | $b_{\text{ASRO}} \cdot X_{\text{ASRO}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 45      | $KLa_{[\text{CO}_2]} \cdot (S_{[\text{CO}_2]} - S_{[\text{CO}_2]}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 46      | $KLa_{\text{O}_2} \cdot (S_{\text{O}_2} - S_{\text{O}_2}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 47      | $KLa_{\text{CH}_4} \cdot (S_{\text{CH}_4} - S_{\text{CH}_4}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 48      | $KLa_{\text{H}_2} \cdot (S_{\text{H}_2} - S_{\text{H}_2}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 49      | $KLa_{\text{N}_2} \cdot (S_{\text{N}_2} - S_{\text{N}_2}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 50      | $KLa_{[\text{NH}_3]} \cdot (S_{[\text{NH}_3]} - S_{[\text{NH}_3]}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 51      | $KLa_{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot (S_{[\text{H}_2\text{S}]} - S_{[\text{H}_2\text{S}]}^*)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 52      | $q_{\text{ACP,pre}} \cdot \frac{K_{\text{I,ACP}}}{K_{\text{I,ACP}} + \frac{X_{\text{ACP}}}{X_{\text{TSS}}}} \cdot \left( S_{[\text{Ca}^{2+}]}^{\frac{3}{5}} \cdot S_{[\text{PO}_4^{3-}]}^{\frac{2}{5}} - \left( \frac{K_{\text{ACP,SP}}}{\gamma_d^3 \cdot \gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{5}} \right)^2 \cdot \frac{1 + \text{sign}(SI_{\text{ACP}})}{2}$                                                    |
| 53      | $q_{\text{ACP,dis}} \cdot \frac{X_{\text{ACP}}}{K_{\text{S,ACP}} + X_{\text{ACP}}} \cdot \left( S_{[\text{Ca}^{2+}]}^{\frac{3}{5}} \cdot S_{[\text{PO}_4^{3-}]}^{\frac{2}{5}} - \left( \frac{K_{\text{ACP,SP}}}{\gamma_d^3 \cdot \gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{5}} \right)^2 \cdot \frac{1 - \text{sign}(SI_{\text{ACP}})}{2}$                                                                             |
| 54      | $q_{\text{Str,pre}} \cdot \frac{K_{\text{I,Str}}}{K_{\text{I,Str}} + \frac{X_{\text{Str}}}{X_{\text{TSS}}}} \cdot \left( S_{[\text{Fe}^{3+}]}^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[\text{PO}_4^{3-}]}^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{\text{Str,SP}}}{\gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + \text{sign}(SI_{\text{Str}})}{2}$                                                                     |
| 55      | $q_{\text{Str,dis}} \cdot \frac{X_{\text{Str}}}{K_{\text{S,Str}} + X_{\text{Str}}} \cdot \left( S_{[\text{Fe}^{3+}]}^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[\text{PO}_4^{3-}]}^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{\text{Str,SP}}}{\gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 - \text{sign}(SI_{\text{Str}})}{2}$                                                                                              |
| 56      | $q_{\text{MAP,pre}} \cdot \frac{K_{\text{I,MAP}}}{K_{\text{I,MAP}} + \frac{X_{\text{MAP}}}{X_{\text{TSS}}}} \cdot \left( S_{[\text{Mg}^{2+}]}^{\frac{1}{3}} \cdot S_{[\text{NH}_4^+]}^{\frac{1}{3}} \cdot S_{[\text{PO}_4^{3-}]}^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{K_{\text{MAP,SP}}}{\gamma_m \cdot \gamma_d \cdot \gamma_t} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^3 \cdot \frac{1 + \text{sign}(SI_{\text{MAP}})}{2}$ |
| 57      | $q_{\text{MAP,dis}} \cdot \frac{X_{\text{MAP}}}{K_{\text{S,MAP}} + X_{\text{MAP}}} \cdot \left( S_{[\text{Mg}^{2+}]}^{\frac{1}{3}} \cdot S_{[\text{NH}_4^+]}^{\frac{1}{3}} \cdot S_{[\text{PO}_4^{3-}]}^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{K_{\text{MAP,SP}}}{\gamma_m \cdot \gamma_d \cdot \gamma_t} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^3 \cdot \frac{-1 + \text{sign}(SI_{\text{MAP}})}{2}$                         |

Tabla 9.20 (continuación).

| Proceso | Velocidad de reacción                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 58      | $q_{New,pre} \cdot \frac{K_{I,New}}{K_{I,New} + X_{New}/X_{TSS}} \cdot \left( S_{[Mg^{2+}] }^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[HPO_4^{2-}] }^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{New,SP}}{\gamma_d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + sign(SI_{New})}{2}$                 |
| 59      | $q_{New,dis} \cdot \frac{X_{New}}{K_{S,New} + X_{New}} \cdot \left( S_{[Mg^{2+}] }^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[HPO_4^{2-}] }^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{New,SP}}{\gamma_d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 - sign(SI_{New})}{2}$                           |
| 60      | $q_{Viv,pre} \cdot \frac{K_{I,Viv}}{K_{I,Viv} + X_{Viv}/X_{TSS}} \cdot \left( S_{[Fe^{2+}] }^{\frac{3}{5}} \cdot S_{[PO_4^{3-}] }^{\frac{2}{5}} - \left( \frac{K_{Viv,SP}}{\gamma_d^3 \cdot \gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + sign(SI_{Viv})}{2}$ |
| 61      | $q_{Viv,dis} \cdot \frac{X_{Viv}}{K_{S,Viv} + X_{Viv}} \cdot \left( S_{[Fe^{2+}] }^{\frac{3}{5}} \cdot S_{[PO_4^{3-}] }^{\frac{2}{5}} - \left( \frac{K_{Viv,SP}}{\gamma_d^3 \cdot \gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 - sign(SI_{Viv})}{2}$           |
| 62      | $q_{Var,pre} \cdot \frac{K_{I,Var}}{K_{I,Var} + X_{Var}/X_{TSS}} \cdot \left( S_{[Al^{3+}] }^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[PO_4^{3-}] }^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{Var,SP}}{\gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + sign(SI_{Var})}{2}$                  |
| 63      | $q_{Var,dis} \cdot \frac{X_{Var}}{K_{S,Var} + X_{Var}} \cdot \left( S_{[Al^{3+}] }^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[PO_4^{3-}] }^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{Var,SP}}{\gamma_t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 - sign(SI_{Var})}{2}$                            |
| 64      | $q_{Cal,pre} \cdot \frac{K_{I,Cal}}{K_{I,Cal} + X_{Cal}/X_{TSS}} \cdot \left( S_{[Ca^{2+}] }^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[CO_3^{2-}] }^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{Cal,SP}}{\gamma_d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 + sign(SI_{Cal})}{2}$                  |
| 65      | $q_{Cal,dis} \cdot \frac{X_{Cal}}{K_{S,Cal} + X_{Cal}} \cdot \left( S_{[Ca^{2+}] }^{\frac{1}{2}} \cdot S_{[CO_3^{2-}] }^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{K_{Cal,SP}}{\gamma_d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \cdot \frac{1 - sign(SI_{Cal})}{2}$                            |
| 66      | $q_{HAP} \cdot \frac{X_{HAP}}{K_{S,HAP} + X_{ACP}} \cdot \frac{S_{[PO_4^{3-}]}}{K_{S,PO4} + S_{[PO_4^{3-}]}} \cdot \frac{S_{[Ca^{2+}]}}{K_{S,Ca} + S_{[Ca^{2+}]}}$                                                                                                          |

Donde:

$$M_i = \frac{S_i}{K_{S,i} + S_i}$$

$$I_i = \frac{K_{I,i}}{K_{I,i} + S_i}$$

$$I_{pH1} = \frac{\frac{S_{[H]}}{K_{S,H} + S_{[H]}} \cdot \frac{K_{I,H}}{K_{I,H} + S_{[H]}}}{\frac{S_{[H],opt}}{K_{S,H} + S_{[H],opt}} \cdot \frac{K_{I,H}}{K_{I,H} + S_{[H],opt}}}$$

$$I_{pH2} = \frac{1}{1 + e^{[A_H \cdot (K_{S,pH} - pH)]}}$$