



DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA
HIDRÁULICA
Y MEDIO AMBIENTE

Universitat Politècnica de València
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos
Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

Trabajo Final de Máster
Máster en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente
Intensificación: Tratamiento de Aguas

***Modificación del software **DESASS**
para la simulación del proceso de
crecimiento de microalgas en el
tratamiento de aguas residuales***

ALEXANDRE VIRUELA NAVARRO

Directores:

Joaquín Serralta Sevilla
Freddy Durán Pinzón

Valencia, septiembre de 2014

ÍNDICE

Índice

1	INTRODUCCIÓN	11
1.1	EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	11
1.1.1	Contaminantes presentes en las aguas residuales.....	11
1.1.2	Los nutrientes en las aguas residuales	14
1.1.2.1	El nitrógeno en las aguas residuales	14
1.1.2.2	El fósforo en las aguas residuales	15
1.1.3	Métodos de depuración de aguas residuales.....	16
1.1.4	Procesos de eliminación biológica de nutrientes	19
1.1.4.1	Procesos de eliminación biológica de nitrógeno.....	19
1.1.4.2	Otros procesos biológicos para la eliminación del nitrógeno.....	22
1.1.4.3	Procesos de eliminación biológica de fósforo	23
1.1.5	Marco legislativo relativo a vertidos de EDAR	24
1.2	PERSPECTIVAS FUTURAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PARA LA RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES	26
1.3	TECNOLOGÍA DE CULTIVO DE MICROALGAS	27
1.3.1	Definición y generalidades de las microalgas	27
1.3.2	El proceso de fotosíntesis	29
1.3.3	Parámetros que afectan al crecimiento de las microalgas.....	30
1.3.3.1	Luz.....	30
1.3.3.2	Temperatura	32
1.3.3.3	Nutrientes	33
1.3.3.4	pH.....	34
1.3.3.5	Oxígeno disuelto.....	35
1.3.3.6	Agitación.....	35
1.3.4	Tipos de sistemas para producción de microalgas	36
1.3.4.1	Sistemas abiertos	36
1.3.4.2	Sistemas cerrados.....	38
1.3.4.3	Ventajas e inconvenientes del tipo de fotobiorreactor	41
1.3.5	Aplicaciones de los cultivos de microalgas	42
1.3.5.1	Energía	43
1.3.5.2	Fijación de carbono	47
1.3.5.3	Eliminación de nutrientes	48
1.3.5.4	Otros productos	50
1.4	MODELACIÓN DE PROCESOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.....	50
1.4.1	Introducción a los modelos de tratamientos de aguas.....	50
1.4.2	Modelación matemática de los procesos biológicos	53
1.4.2.1	Cinética del crecimiento microbiano	53
1.4.2.2	Formato y notación de los modelos	58
1.4.3	Modelación matemática de los tratamientos de aguas residuales.....	60
1.4.4	Modelación matemática del crecimiento de microalgas.....	63
1.5	SOFTWARES PARA LA SIMULACIÓN DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	67
1.5.1	BioWin	67
1.5.2	West.....	68

1.5.3	AquaSim.....	68
1.5.4	DESASS.....	70
2	OBJETIVOS.....	75
3	IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE CRECIMIENTO DE MICROALGAS EN EL SOFTWARE DESASS.....	79
3.1	DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE CRECIMIENTO DE MICROALGAS.....	79
3.1.1	Componentes del modelo.....	80
3.1.2	Materiales a conservar.....	82
3.1.3	Procesos del modelo.....	86
3.1.4	Matriz estequiométrica.....	93
3.1.5	Cinética del modelo.....	96
3.2	INCORPORACIÓN DEL MODELO DE MICROALGAS AL BNRM2 AMPLIADO.....	100
3.3	MODIFICACIÓN DEL SOFTWARE DESASS PARA LA SIMULACIÓN DEL CRECIMIENTO DE MICROALGAS.....	103
3.3.1	Creación del elemento fotobiorreactor.....	103
3.3.1.1	Tiempo de retención hidráulico y tiempo de retención celular.....	105
3.3.1.2	Volumen.....	106
3.3.1.3	Control de pH.....	107
3.3.1.4	Intensidad de luz media diaria en la superficie.....	109
3.3.1.5	Concentración inicial de microalgas en el sistema.....	110
3.3.1.6	Coefficientes estequiométricos y cinéticos.....	111
3.3.2	Pantalla de resultados del elemento fotobiorreactor.....	113
3.3.3	Pantalla de resultados de las flechas.....	116
3.3.4	Representación gráfica de resultados del fotobiorreactor.....	117
3.4	SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CRECIMIENTO DE MICROALGAS.....	117
3.4.1	Datos y esquema de partida de las simulaciones.....	118
3.4.2	Descripción de las simulaciones.....	123
3.4.3	Resultados obtenidos.....	123
4	CONCLUSIONES.....	137
5	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	141
6	BIBLIOGRAFÍA.....	145

RESUMEN

RESUMEN

Los cultivos de microalgas son una alternativa prometedora en el tratamiento de aguas residuales, ya que permiten la recuperación de nutrientes del agua, produciendo una biomasa cuya composición permite su uso para fines, tales como la producción de biogás mediante digestión anaerobia, la producción de biocombustibles, o la obtención de lípidos y proteínas.

La modelación matemática de los procesos biológicos que desarrollan los microorganismos en el tratamiento de aguas residuales de una EDAR ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. La práctica totalidad de estos modelos se centran en los tratamientos más comunes como son los fangos activados o la digestión anaerobia. El grupo de investigación CALAGUA ha desarrollado un modelo que trata de representar la recuperación de nutrientes del agua residual llevada a cabo por las microalgas, considerando el almacenamiento de diversos componentes intracelulares (lípidos y clorofila, entre otros).

DESASS (*DEsign and Simulation of Activated Sludge Systems*) es un programa informático que permite el diseño, simulación y optimización de EDAR, permitiendo simular la mayoría de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en las plantas de tratamiento.

El objetivo principal de este trabajo de investigación ha consistido en la implementación del modelo de microalgas en el programa DESASS, de forma que ha sido posible simular el tratamiento de agua residual mediante cultivos de microalgas. Para ello ha sido necesario incorporar el modelo de microalgas al modelo global BNRM2 ampliado que utiliza DESASS para el cálculo numérico. Tras esto, se han llevado a cabo simulaciones con un fotobiorreactor para estudiar el comportamiento de las microalgas frente a parámetros como el pH, temperatura, tiempo de retención celular y la luz incidente.

SUMMARY

Microalgae cultures are a promising alternative in waste water treatment, allowing nutrient recovery from water, producing biomass which can be used for several purposes such as biogas production through anaerobic digestion, biofuel production or the extraction of lipids and proteins.

Mathematical modeling of biological wastewater treatment processes has been extensively studied in recent years. Almost all of these models focus on the most common treatments such as activated sludge or anaerobic digestion processes. CALAGUA research group has developed a model that attempts to represent nutrient recovery from wastewater conducted by microalgae, considering the storage of various intracellular components (lipids and chlorophyll, etc.).

DESASS (DEsign and Simulation of Activated Sludge Systems) is a software tool to design, simulate and optimize of WWTPs, allowing to simulate most of the physical, chemical and biological processes taking place in treatment plants.

The main objective of this research work is the implementation of the model of microalgae in DESASS so it is possible to simulate the wastewater treatment by microalgae cultures. For this has been necessary to incorporate the model microalgae into the global model BNRM2 extended which is run in DESASS. After that, some simulations have been carried out with a photobioreactor to study the microalgae behavior against parameters such as pH, temperature, cell retention time and the incident light.

RESUM

Els cultius de microalgues son una alternativa prometedora en el tractament d'aigües residuals, ja que permeten la recuperació de nutrients de l'aigua, produint una biomassa la composició de la qual permet el seu ús per a fins tals com la producció de biogàs mitjançant digestió anaeròbia, la producció de biocombustibles, o l'obtenció de lípids i proteïnes.

La modelació matemàtica dels processos biològics que desenvolupen els microorganismes en el tractament d'aigües residuals d'una EDAR ha estat àmpliament estudiada en els últims anys. La pràctica totalitat d'aquests models es centren en els tractaments més comuns com són els fangs activats o la digestió anaeròbia. El grup d'investigació CALAGUA ha desenvolupat un model que tracta de representar la recuperació de nutrients de l'aigua residual duta a terme per les microalgues, considerant l'emmagatzematge de diversos components intracel·lulars (lípids i clorofil·la, entre d'altres).

DESASS (*Design and Simulation of Activated Sludge Systems*) és un programa informàtic que permet el disseny, simulació i optimització d'una EDAR, permetent simular la majoria de processos físics, químics i biològics que tenen lloc en les plantes de tractament.

L'objectiu principal d'aquest treball de recerca ha consistit en la implementació del model de microalgues al programa DESASS, de manera que ha estat possible simular el tractament d'aigua residual mitjançant cultius de microalgues. Per a això ha estat necessari incorporar el model de microalgues al model global BNRM2 ampliat que utilitza DESASS per al càlcul numèric. Després d'això, s'han dut a terme simulacions amb un fotobiorreactor per estudiar el comportament de les microalgues davant paràmetres com el pH, temperatura, temps de retenció cel·lular i la llum incident.

INTRODUCCIÓN

1 Introducción

1.1 El tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos (físicos, químicos y biológicos) que tienen como finalidad eliminar los contaminantes presentes en el agua derivada del uso humano.

El objetivo fundamental del tratamiento del agua es producir una mejora en su calidad, por tanto, el tratamiento de aguas residuales depende, intrínsecamente, de:

- **Calidad inicial del agua residual:** según sea su procedencia (uso doméstico, uso industrial, uso agropecuario, etc.).
- **Calidad final del agua residual:** según sea su uso final (reutilización para riego, vertido directo al medio natural, etc.).

La práctica habitual para el control de los contaminantes presentes en las aguas residuales ha sido su tratamiento en Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDAR), que llevan a cabo la mayor parte del proceso de eliminación de los contaminantes presentes en el agua, y su posterior vertido al medio natural. Para ello, el nivel de tratamiento requerido es función de la capacidad de autopurificación natural del medio receptor. A su vez, la capacidad de autopurificación natural es función del caudal vertido en el medio y de las características físicas, químicas y biológicas del agua como son el pH, oxígeno disuelto, temperatura, presencia de patógenos, etc.

El objetivo final del tratamiento de las aguas residuales es producir un efluente que cumpla unos criterios de vertido, en función del medio receptor, y un residuo sólido o fango con las características adecuadas para su disposición en vertedero o su posterior reutilización.

1.1.1 Contaminantes presentes en las aguas residuales

Los tipos de contaminación que pueden afectar a un medio natural se clasifican según el factor ecológico que altere, aunque por lo general suelen afectar a más de un factor.

- **Contaminación física.** Las sustancias que modifican factores físicos, pueden no ser tóxicas en sí mismas, pero modifican las características físicas del agua (sólidos en suspensión, turbidez y color, tensoactivos, temperatura) y pueden afectar a la biota acuática.

- **Contaminación química.** Algunos efluentes cambian la concentración de los componentes químicos naturales del agua causando niveles anormales de los mismos o introducen sustancias extrañas al medio ambiente acuático. Algunos ejemplos de esta contaminación sería el aumento de la salinidad, la modificación del pH, el vertido de sustancias marcadamente tóxicas o la desoxigenación.
Contaminación biológica. Se debe a la presencia de agentes bióticos en el agua como virus, patógenos, etc.

La **eutrofización** es un tipo de contaminación química de las aguas. Se da cuando hay un aporte excesivo de nutrientes a un ecosistema acuático, el cual queda severamente afectado por ello. Puede producirse eutrofización de forma natural (mareas rojas) pero es la eutrofización de origen antropogénico la más común. El fósforo (en forma de ortofosfato) y el nitrógeno (en forma de amonio, nitrato o nitrito) son los principales causantes de la eutrofización, aunque también es relevante cualquier otra sustancia que pueda ser limitante para el desarrollo de las diferentes especies como el potasio, el magnesio y diferentes productos orgánicos. El exceso de nutrientes en las aguas provoca el crecimiento acelerado de algas, plantas y otros organismos, lo que conlleva a una disminución drástica del contenido de oxígeno en el agua durante la noche y una disminución de la transparencia del agua provocando la desaparición de la vegetación de fondo. De esta forma, la masa de agua pierde su calidad y las aguas dejan de ser aptas para la vida de la biota acuática (Figura 1).



Figura 1. Fotografía de un lago eutrofizado.

La causa de la eutrofización es siempre una aportación de nutrientes de muy diversa procedencia, tanto de origen natural como de origen humano. Las fuentes antropogénicas suelen ser las más perjudiciales para los ecosistemas, puesto que las fuentes naturales producen, normalmente, cantidades más limitadas de nutrientes. A continuación se describen las fuentes de contaminación más comunes que pueden causar la eutrofización:

a) Fuentes naturales:

El aporte de nutrientes a un medio acuático de forma natural depende principalmente de sus condiciones geomorfológicas, climáticas y biológicas, como por ejemplo poca profundidad que favorece la penetración de la luz, suelos ricos en nutrientes, poco movimiento del agua, climas cálidos, erosión y arrastre de nutrientes por precipitaciones abundantes, rocas sedimentarias que aportan mayor cantidad de fósforo por escorrentía, descomposición y excreción de organismos, fijación de nitrógeno por microorganismos, etc.

b) Fuentes antropogénicas:

- *Urbanas*: Las aguas residuales urbanas contienen N y P procedente, principalmente, de los desechos humanos y de los productos de limpieza. Las aguas residuales urbanas presentan una cierta homogeneidad en cuanto a composición y carga contaminante, ya que sus aportes van a ser siempre los mismos, aunque los márgenes son muy amplios dadas las características de cada vertido urbano van a depender del núcleo de población en el que se generen.

- *Actividad productiva*:

- Industrias: En algunos tipos de industria puede darse presencia de nutrientes en sus vertidos. La contaminación de origen industrial es una de las que produce un mayor impacto, por la gran variedad de materiales y fuentes de energía que pueden aportar al agua: materia orgánica, metales pesados, incremento o disminución del pH y la temperatura, radioactividad, aceites, grasas, etc. Entre las industrias más contaminantes están las petroquímicas, alimentarias, energéticas (térmicas, nucleares, hídricas, etc.), papeleras, siderúrgicas, textiles y mineras.
- Agricultura y ganadería: La contaminación de origen agrícola se produce principalmente por el uso de fertilizantes, plaguicidas, pesticidas, etc., que son arrastrados por el agua de riego, llevando consigo sales compuestas de nitrógeno, fósforo, azufre y trazas de elementos organoclorados que pueden llegar al suelo por lixiviado y contaminar las aguas subterráneas. En las explotaciones ganaderas, la contaminación procede de restos orgánicos que se producen y de vertidos de aguas cargadas de materia orgánica.
- Otras: Otras fuentes de contaminación de origen antropogénico son los vertederos de residuos, tanto urbanos como industriales, la contaminación por restos de combustibles, la contaminación del agua por fugas en conducciones y depósitos de carácter industrial, las mareas negras, ocasionadas por el vertido de petróleo crudo sobre el mar, etc.

1.1.2 Los nutrientes en las aguas residuales

1.1.2.1 El nitrógeno en las aguas residuales

Por los problemas de eutrofización en los ambientes acuáticos naturales y debido también a que el amoníaco es tóxico para las especies acuáticas, la eliminación del nitrógeno de las aguas residuales se ha convertido en una preocupación emergente en todo el mundo (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

El nitrógeno en las aguas residuales se puede encontrar en diferentes formas (N orgánico, NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^-) y en concentraciones variables. Normalmente en las aguas residuales urbanas el nitrógeno suele presentarse mayoritariamente en sus formas reducidas, es decir, como nitrógeno orgánico y amoniacal, en proporciones de un 40% y un 60% respectivamente, mientras que la presencia de las formas nítricas y nitrosas es inferior a un 1% (EPA, 1993). A la suma del nitrógeno asociado a los compuestos orgánicos y el que se encuentra en forma amoniacal se le denomina N-Kjeldahl; y las formas de nitrito y nitrato se les conocen como N-Nítrico. Inicialmente, el nitrógeno presente en el agua residual se encuentra principalmente en forma de nitrógeno orgánico (urea y proteínas), pero este nitrógeno orgánico es transformado rápidamente en nitrógeno amoniacal, a partir de las reacciones enzimáticas, en forma de NH_3 o NH_4^+ . La forma predominante es el NH_4^+ como consecuencia del pH característico del agua residual; aunque para valores de pH muy básicos el equilibrio se desplaza hacia la forma no ionizada. El nitrógeno nítrico suele presentarse en forma de NO_3^- ya que el NO_2^- es muy inestable, al ser fácilmente oxidable a NO_3^- . Si existe acumulación de NO_2^- en el medio, éste mantiene un equilibrio químico con el HNO_2 en función del pH y la temperatura. La presencia de NO_3^- en el agua residual afluyente a una depuradora suele ser baja, alrededor de un 1%, debido a que el nitrato es usado como aceptor de electrones en ausencia de oxígeno (proceso anóxico), situación característica del alcantarillado por donde circula el agua residual.

La Figura 2 relaciona las diversas formas y fracciones en las que se puede encontrar el nitrógeno en las aguas residuales. La suma de las concentraciones permite conocer el contenido total de nitrógeno.

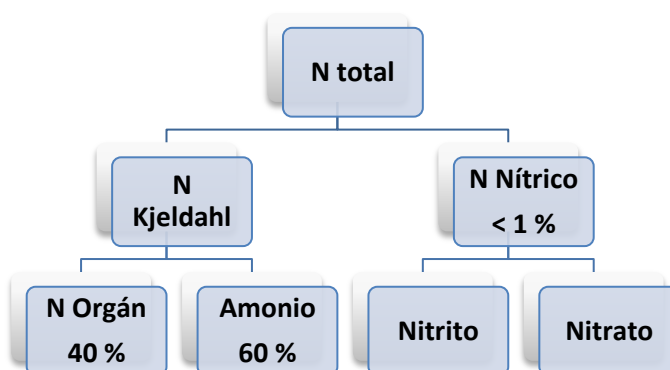


Figura 2. Formas y fracciones del nitrógeno en las aguas residuales.

Las formas iónicas (reactivas) de nitrógeno inorgánico más comunes en los ecosistemas acuáticos son el amonio, el nitrito y el nitrato. Estos iones pueden estar presentes de manera natural en el medio acuático, sin embargo, las actividades humanas han alterado de manera significativa el ciclo global del nitrógeno (y de otros elementos químicos), aumentando su disponibilidad en muchas regiones del planeta como consecuencia de fuentes puntuales y difusas de contaminación. Asociados a esta contaminación generalizada aparecen los siguientes problemas medioambientales en los ecosistemas acuáticos:

- Acidificación de ríos y lagos con baja o reducida alcalinidad.
- Eutrofización de las aguas y proliferación de algas tóxicas.
- Toxicidad directa de los compuestos nitrogenados para los animales acuáticos.

1.1.2.2 El fósforo en las aguas residuales

En las aguas residuales el fósforo se puede presentar en forma de ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4), polifosfatos (P_2O_7) y como fósforo orgánico (Figura 3). La mayor contribución al fósforo total de las aguas residuales es de los ortofosfatos, que junto a los polifosfatos y a una pequeña porción del fósforo orgánico constituyen todas las formas solubles del fósforo.

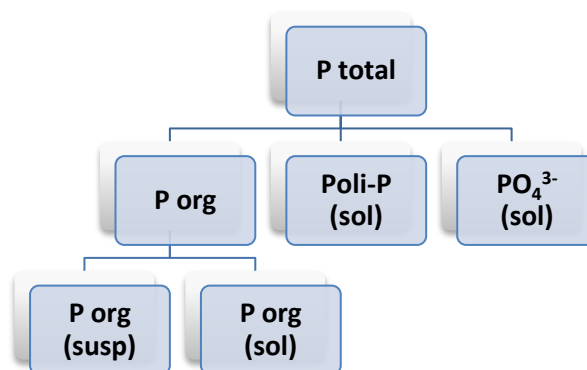


Figura 3. Formas del fósforo en las aguas residuales.

Las fuentes de aportación de fósforo a las aguas superficiales son muy diversas. Del total de las entradas de fosfatos a las aguas superficiales europeas, el 24% proviene de residuos humanos en las aguas residuales, el 11% del empleo de detergentes, el 34% de la ganadería, el 7% de la industria, el 16% del empleo de fertilizantes y el 10% restante debido a procesos naturales de erosión (datos según el Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates). Es decir, más de la tercera parte de las aportaciones de fosfatos a las aguas superficiales proviene de aguas residuales.

El contenido en fosfatos de las aguas residuales urbanas procede fundamentalmente de fuentes humanas, detergentes, desechos de comida, aditivos alimenticios y otros productos. Se estiman en $0,3-0,4 \text{ kg}\cdot\text{persona}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ en la orina más $0,18-0,2 \text{ kg}\cdot\text{persona}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ en las heces, más una estimación de $0,18 \text{ kg}\cdot\text{persona}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ procedentes de detergentes y otros productos de limpieza domésticos. Es decir, en total $0,66-0,78 \text{ kg}\cdot\text{persona}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ (Balmér, 2004).

1.1.3 Métodos de depuración de aguas residuales

La depuración de las aguas residuales es un proceso que persigue eliminar, en la mayor cantidad posible, la contaminación que lleva un vertido antes de que éste incida sobre un cauce receptor, de forma que los niveles de contaminación que queden en el efluente ya tratado puedan ser asimilados de forma natural.

Hay distintos tipos de tratamiento de las aguas residuales donde cada uno de los métodos específicos se clasifica según unas operaciones unitarias. Las operaciones unitarias pueden ser físicas, químicas y biológicas. Una planta depuradora de aguas residuales está formada por la combinación de las operaciones unitarias necesarias para conseguir cumplir los requisitos de vertido marcados para el efluente. En la Tabla 1 se enumeran los tratamientos más usuales.

a) Físicos	<p>Sedimentación.</p> <p>Flotación. Natural o provocada con aire.</p> <p>Filtración. Con arena, carbón, cerámicas, membranas, etc.</p> <p>Evaporación.</p> <p>Adsorción. Con carbón activo, zeolitas, etc.</p> <p>Desabsorción (Stripping). Se transfiere el contaminante al aire (ej. amoníaco).</p> <p>Extracción. Con líquido disolvente que no se mezcla con el agua.</p> <p>Osmosis inversa. Haciendo pasar al agua a través de membranas semipermeables que retienen los contaminantes disueltos.</p> <p>Radiación UV. Sistema de desinfección del efluente.</p>
b) Químicos	<p>Coagulación-floculación. Agregación de pequeñas partículas usando coagulantes y floculantes (sales de hierro, aluminio, polielectrolitos, etc.).</p> <p>Precipitación química. Eliminación de metales pesados haciéndolos insolubles con la adición de lechada de cal, hidróxido sódico u otros que suben el pH.</p> <p>Oxidación-reducción. Con oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ozono, cloro, permanganato potásico o reductores como el sulfito sódico.</p> <p>Reducción electrolítica. Provocando la deposición en el electrodo del contaminante. Se usa para recuperar elementos valiosos.</p> <p>Intercambio iónico. Con resinas que intercambian iones. Se usa para quitar dureza al agua.</p> <p>Desinfección. Destruye, selectivamente, los organismos causantes de enfermedades, mediante cloración o desinfección con ozono.</p>
c) Biológicos.	<p>Usan microorganismos que se nutren con diversos compuestos de los que contaminan las aguas. Los flóculos que se forman por agregación de microorganismos son separados en forma de fangos.</p> <p>Fangos activos. Cultivo bacteriano en suspensión, agitado, aireado y alimentado con el agua residual, que reduce la materia orgánica y los nutrientes presentes en el agua.</p> <p>Filtros bacterianos. Los microorganismos están fijos en un soporte sobre el que fluyen las aguas a depurar. Se introduce oxígeno suficiente para asegurar que el proceso es aerobio.</p> <p>Biodiscos. Intermedio entre los dos anteriores. Grandes discos dentro de una mezcla de agua residual con microorganismos facilitan la fijación y el trabajo de los microorganismos.</p> <p>Lagunas aireadas. Se realiza el proceso biológico en lagunas de grandes extensiones.</p> <p>Degradación anaerobia. Procesos con microorganismos que no necesitan oxígeno para su metabolismo.</p>

Tabla 1. Tratamientos físicos, químicos y biológicos de las aguas residuales.

En una EDAR pueden distinguirse dos líneas de tratamiento: línea de aguas y línea de fangos. La Figura 4 muestra un esquema simple con las principales partes de una EDAR dividida en las dos líneas de tratamiento que la componen.

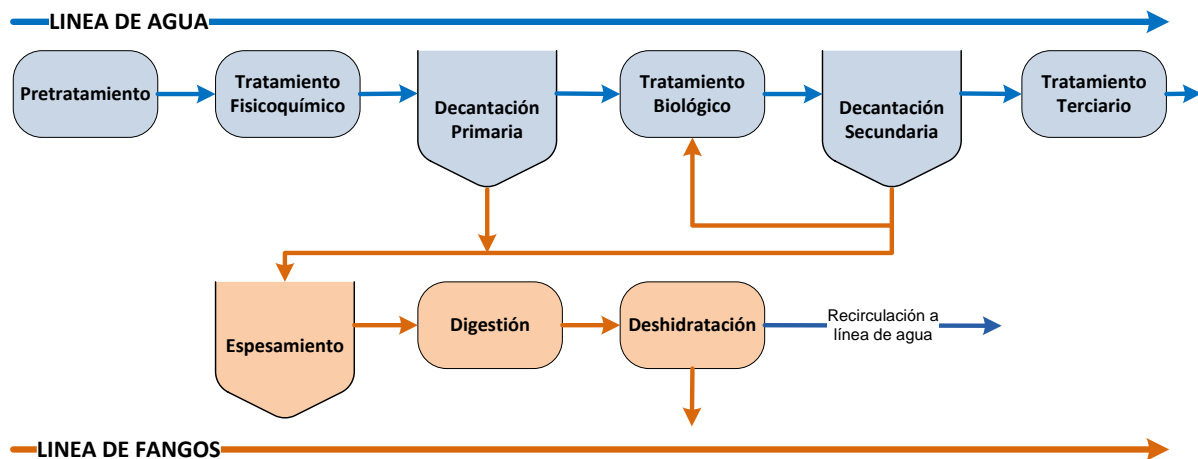


Figura 4. Esquema simple de una EDAR.

Dentro de la línea de aguas se pueden distinguir varias etapas:

a) Pretratamiento:

Supone la reducción o eliminación de características no favorables del agua que de otro modo podría impedir la operación o aumentar excesivamente el mantenimiento de los procesos intermedios y de los equipos. Es un proceso en el que usando rejillas y cribas se separan restos voluminosos como ramas, telas, plásticos,...

b) Tratamiento primario:

Provoca la sedimentación de los materiales suspendidos usando tratamientos físicos o físico-químicos. En algunos casos dejando simplemente las aguas residuales un tiempo en grandes tanques o, en el caso de los tratamientos primarios mejorados, añadiendo al agua sustancias químicas quelantes que hacen más rápida y eficaz la sedimentación. También se incluyen en estos tratamientos la neutralización del pH y la eliminación de contaminantes volátiles como el NH_3 (desorción).

c) Tratamiento secundario:

El proceso secundario más habitual es un proceso biológico en el que se facilita que las bacterias digieran la materia orgánica que llevan las aguas. Este proceso se suele realizar llevando el efluente que sale del tratamiento primario a tanques en los que se mezcla con agua cargada de fangos activos (microorganismos). Posteriormente se realiza la separación de los fangos mediante procesos físicos (decantación, filtración, etc.). El agua efluente contiene muchas menos impurezas y puede ser devuelta al medio natural para que continúe su ciclo o pasar por una serie de tratamientos más avanzados para mejorar la calidad.

d) Tratamiento terciario:

El tratamiento terciario va más allá del nivel de tratamiento secundario convencional para eliminar cantidades significativas de N, P, metales pesados, compuestos orgánicos biodegradables, bacterias y virus. Además de los procesos biológicos de eliminación de nutrientes, las unidades de operación usadas frecuentemente para este propósito incluyen la coagulación química, floculación y sedimentación, seguido por la filtración y carbón activado. También es usual la desinfección del efluente para la eliminación de agentes infecciosos. Sistemas menos frecuentemente utilizados incluyen procesos de intercambio iónico y ósmosis inversa para la eliminación de iones específicos o para la reducción de los sólidos disueltos.

En una EDAR, además de la línea de aguas se encuentra también la línea de fangos donde se tratan los fangos o lodos obtenidos en los tratamientos de las aguas descritos anteriormente. La línea de fangos suele incluir unidades de espesamiento, de digestión y de deshidratación.

1.1.4 Procesos de eliminación biológica de nutrientes**1.1.4.1 Procesos de eliminación biológica de nitrógeno**

En las EDAR urbanas, entre un 5 y 10% del nitrógeno total contenido en el agua residual afluente es eliminado en la decantación primaria en forma de nitrógeno orgánico particulado. Por otro lado, en un sistema de fangos activados convencional, se elimina entre un 10-30% del nitrógeno total para satisfacer las necesidades nutricionales de la biomasa, que se estiman entre un 12-13% en peso de la biomasa formada (Sedlak, 1991). En la mayoría de los casos esta eliminación no es suficiente para conseguir cumplir requisitos de vertido por lo que se requiere de la aplicación de tratamientos adicionales. El proceso más aceptado y utilizado corresponde con el proceso biológico en dos etapas de nitrificación-desnitrificación, que se basa en transformar el nitrógeno contenido en las aguas residuales en nitrógeno gas (Figura 5). A continuación se describen en detalle cada una de estas etapas.

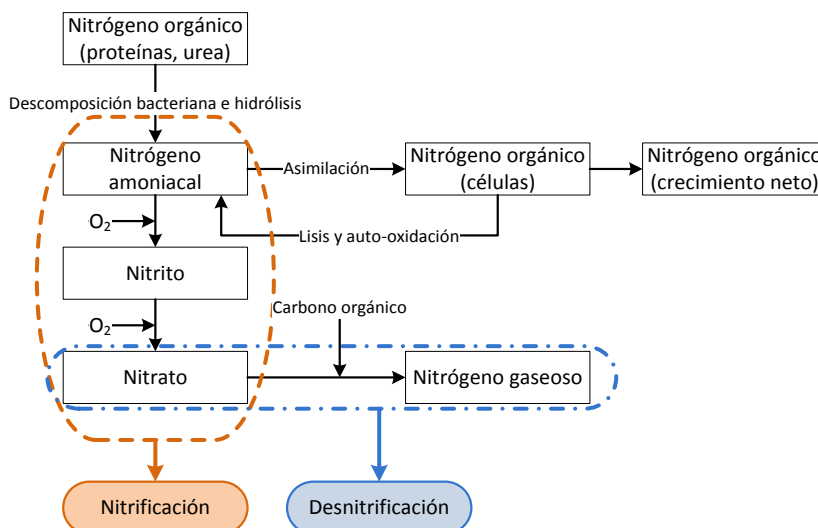
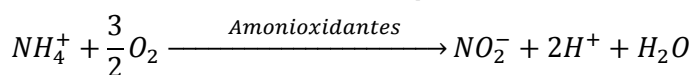


Figura 5. Transformaciones del nitrógeno en los procesos de tratamiento biológico (Metcalf & Eddy, 1995).

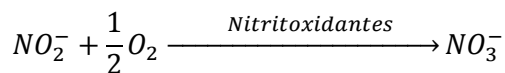
a) Nitrificación:

La nitrificación consiste en la transformación del nitrógeno amoniacal en nitrato por acción de un conjunto de bacterias autótrofas nitrificantes. Las bacterias encargadas de realizar este proceso utilizan el carbono inorgánico (CO₂ o HCO₃⁻) como fuente de carbono, y obtienen la energía necesaria para su crecimiento a partir de la oxidación del nitrógeno amoniacal. La nitrificación del nitrógeno amoniacal se realiza en dos etapas llevadas a cabo por dos grupos diferentes de microorganismos (bacterias amonioxidantes y nitritoxidantes). Las correspondientes reacciones bioquímicas representativas de cada etapa son:

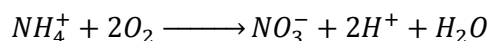
Primera etapa



Segunda etapa

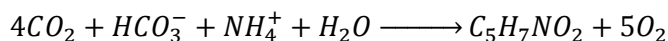


En las reacciones bioquímicas de ambas etapas se produce energía que es utilizada por los microorganismos para el crecimiento y mantenimiento celular. Para condiciones habituales de operación en una EDAR, la primera etapa corresponde con la etapa limitante del proceso de nitrificación, por lo que la reacción energética global queda representada por la siguiente expresión:

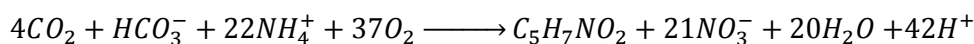


También se ha de considerar la reacción de síntesis de los microorganismos implicados, que como se ha comentado anteriormente, asimilan una fracción del amonio del agua residual

para el tejido celular. Esta reacción de síntesis, asumiendo como fórmula química de la biomasa $C_5H_7NO_2$, corresponde con la siguiente ecuación:



Por tanto, la reacción global representativa del proceso de nitrificación obtenida a partir de las reacciones de oxidación y síntesis sería:



Teniendo en cuenta esta reacción global se puede observar como en el proceso de nitrificación se produce un consumo considerable de alcalinidad, cada $mg \cdot L^{-1}$ de $N-NH_4$ oxidado provoca una disminución de $7.14 mg \cdot L^{-1}$ de alcalinidad expresada como $CaCO_3$, lo que provoca un importante descenso del pH del medio.

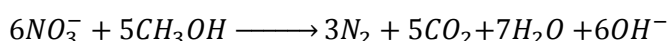
En la etapa de nitrificación se consigue oxidar el nitrógeno amoniacal a nitrato, pero para transformar ese nitrato a nitrógeno gas, y por tanto poder reducir el contenido de nitrógeno del agua residual, se requiere de una segunda etapa, denominada desnitrificación.

b) Desnitrificación:

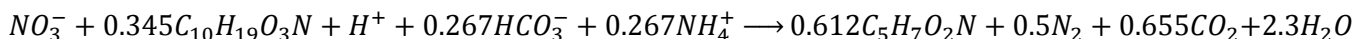
La segunda etapa del proceso biológico de eliminación de nitrógeno es la desnitrificación. En este proceso biológico, las bacterias heterótrofas facultativas, en ausencia de oxígeno, utilizan el nitrato como aceptor de electrones para degradar la materia orgánica. De este modo, las bacterias, en presencia de una fuente de carbono pueden reducir el nitrato a nitrógeno gas, completando así el proceso de eliminación biológica de nitrógeno.

Para que este proceso tenga lugar de forma eficiente es fundamental mantener condiciones anóxicas (término que se emplea para indicar la ausencia de oxígeno disuelto en el medio y la presencia de nitrato como aceptor de electrones) en el reactor, ya que las bacterias heterótrofas facultativas prefieren utilizar el oxígeno como aceptor de electrones antes que el nitrato. El crecimiento bacteriano en presencia de nitrato resulta menos eficiente que el crecimiento en presencia de oxígeno, ya que no se genera la misma cantidad de energía en forma de ATP por unidad de DQO degradada (Brock, 1994).

La reacción general de desnitrificación utilizando metanol como fuente de carbono, se representa a partir de la siguiente ecuación:



Si en la anterior reacción se considera la síntesis de biomasa ($C_5H_7NO_2$), la degradación de la materia orgánica del agua residual como fuente de carbono (considerada como $C_{10}H_{19}O_3N$) y el consumo de nitrógeno amoniacal como nutriente, la reacción global de eliminación de nitrato se puede escribir como (WEF, ASCE, 1998):



Como se puede observar en esta reacción, el proceso de desnitrificación compensa la disminución de alcalinidad del proceso de nitrificación ya que en el proceso de desnitrificación aumenta el pH. Este aumento del pH se produce como consecuencia del consumo de protones.

1.1.4.2 Otros procesos biológicos para la eliminación del nitrógeno

Tal y como se ha comentado, el método biológico convencional de eliminación de nitrógeno implica una secuencia de etapas de nitrificación y desnitrificación, pero existe la posibilidad de mejorar las estrategias biológicas de eliminación de nitrógeno para proporcionar un mayor rendimiento en el proceso a un menor coste. Los estudios se centran en las limitaciones técnicas y económicas durante la nitrificación-desnitrificación de aguas residuales con alta carga de nitrógeno y baja carga de carbono orgánico (Paredes *et al.*, 2007), lo que es característico del sobrenadante de la deshidratación de fangos y de algunas aguas residuales industriales. Recientemente se han propuesto nuevos procesos de eliminación de nitrógeno:

- Procesos de Nitrificación-Desnitrificación simultáneos (proceso SND).
- Proceso de nitrificación parcial-desnitrificación (proceso SHARON).
- Proceso de oxidación de amonio en condiciones anaerobias (proceso ANAMMOX).
- Procesos para eliminación de N con oxígeno limitado (procesos CANON y OLAND).
- Oxidación desnitrificante de amonio (proceso DEAMOX).
- Proceso de incremento de la biomasa nitrificante (Proceso BABE).

En la Figura 6 se muestran los diagramas de flujo de estas nuevas tecnologías de eliminación de nitrógeno.

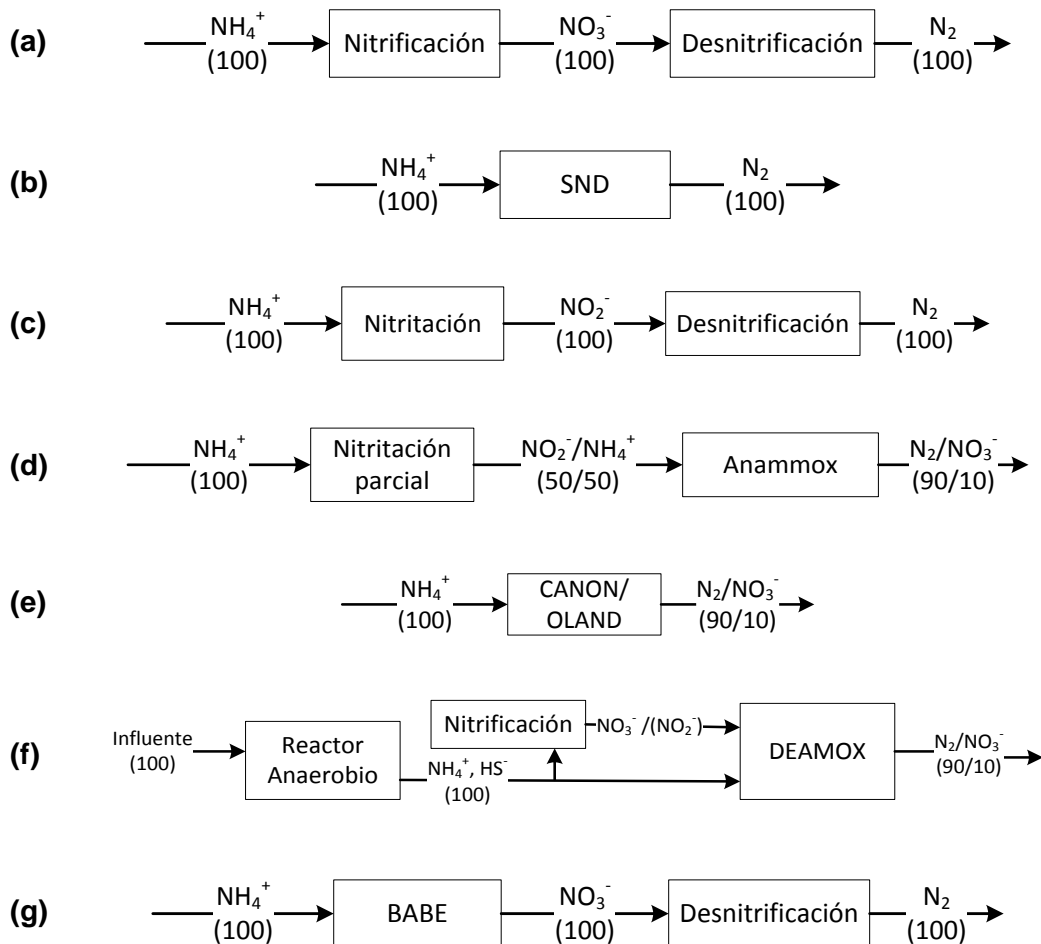


Figura 6. Diagramas de flujo de: (a) nitrificación-desnitrificación convencional, (b) procesos SND, (c) nitrificación parcial-desnitrificación, (d) nitrificación parcial-Anammox, (e) proceso CANON/OLAND, (f) Proceso Deamox, (g) Proceso BABE.

1.1.4.3 Procesos de eliminación biológica de fósforo

Las primeras investigaciones sobre la eliminación biológica de fósforo comenzaron en los años 50. Concretamente, en 1955, Greenburg *et al.* (1955) advirtieron que ciertos microorganismos presentes en un proceso de fangos activados eran capaces de acumular más cantidad de fósforo que la estrictamente necesaria para su crecimiento.

La observación anterior constituye la base de los procesos de eliminación biológica de fósforo. En una planta convencional de fangos activados, las bacterias utilizan únicamente el fósforo necesario para satisfacer sus necesidades metabólicas, lo que da lugar a unas tasas típicas de eliminación del orden del 20%. En cambio, en una planta diseñada para llevar a cabo la eliminación de fósforo, se crea el medio necesario para favorecer la proliferación del tipo de bacterias que son capaces de almacenar fósforo en cantidades mayores a las

requeridas por su metabolismo. A estas bacterias se las conoce como bacterias acumuladoras de polifosfatos o PAO (*Polyphosphate Accumulating Organisms*).

Para que la eliminación biológica de fósforo tenga lugar en las EDAR, es necesario someter a la biomasa a unas condiciones de ausencia de oxígeno y nitrato, es decir anaerobias, antes de entrar a una fase donde esté presente el aceptor de electrones, fase anóxica (cuando el nitrato y/o el nitrito están presentes) o a una fase aerobia (cuando es el oxígeno el que está presente).

Cuando el agua residual entra en una fase anaerobia, las bacterias PAO, son capaces de almacenar ácidos orgánicos de cadena corta, especialmente ácido acético, en forma de polímeros internos llamados polihidroxialcanoatos (PHA). Las principales formas de estos PHA son el poli-beta-hidroxibutirato (PHB) y el poli-beta-hidroxivalerato (PHV), siendo PHB el formado cuando el sustrato principal es acetato. La energía necesaria para almacenar este polímero la obtienen de la descomposición del glucógeno almacenado intracelularmente y de la hidrólisis del polifosfato (poli-P). Durante este proceso el fosfato es liberado al medio produciendo un incremento de la concentración de ortofosfatos en el mismo. A esta fase anaerobia debe seguirle una fase aerobia o una fase anóxica. Bajo condiciones óptimas, cuando se llega a la fase aerobia o anóxica no deben quedar ya ácidos grasos volátiles por lo que, bajo estas condiciones, las bacterias PAO utilizan la fuente de carbono almacenada internamente durante la fase anaerobia, es decir, el PHB. Mediante esta utilización del PHB se obtiene la energía necesaria para el crecimiento, producción de glucógeno y almacenamiento del ortofosfato presente en el agua en forma de poli-P, asegurando de este modo las reservas de energía necesarias para la posterior etapa anaerobia. Este proceso permite un incremento en la eliminación neta de fósforo mayor que el producido por la sola síntesis celular de las bacterias heterótrofas no acumuladoras de polifosfatos.

El fósforo eliminado mediante este proceso, almacenado en forma de poli-P, es extraído del sistema a través del fango en exceso después de la etapa aerobia o anóxica.

1.1.5 Marco legislativo relativo a vertidos de EDAR

Como se ha comentado anteriormente, el principal problema que puede conllevar la presencia de fósforo y nitrógeno en un vertido de aguas residuales es la eutrofización, es decir, el aumento masivo del crecimiento de algas en el agua debido a un incremento del aporte de estos nutrientes esenciales para su crecimiento.

Las normas aplicables al control del vertido de aguas residuales en España se detallan en el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre. Este Real Decreto incorpora la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, cuyo

contenido no estaba incluido en el Título V de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas, o en el Título III de la Ley 22/1988, de 28 de julio, de Costas.

En el Real Decreto-Ley 11/1995 se impone la aplicación de tratamientos a las aguas residuales antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas. Por otra parte, se definen los criterios de "zona sensible" y "zona menos sensible" (las que no son consideradas como zonas sensibles). Dentro de las zonas sensibles se encontrarían las siguientes masas de agua:

- Lagos de agua dulce naturales, otros medios de agua dulce, estuarios y aguas costeras que sean eutróficos o que podrían llegar a ser eutróficos en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.
- Aguas superficiales destinadas a la obtención de agua potable, que podrían contener una concentración de nitratos superior a la que establecen las disposiciones pertinentes de la Directiva 75/440/CEE, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros, si no se toman medidas de protección.
- Zonas en las que sea necesario un tratamiento adicional para cumplir las directivas europeas.

La rigurosidad del tratamiento aplicado al agua residual dependerá de la clasificación del punto de vertido en una de estas dos categorías.

En particular, el requisito de eliminación de nutrientes (nitrógeno y fósforo) en EDAR sólo aparece en aquellas zonas declaradas como sensibles, es decir, aquellas cuyas aguas sean eutróficas o tengan tendencia a serlo en un futuro próximo. Dicho requisito de reducción de nutrientes aparece como concentración límite de vertido y como porcentaje de reducción respecto a la carga del caudal de entrada a la depuradora, pudiendo aplicarse uno u otro criterio en función de la situación local.

En la siguiente tabla aparecen ambos criterios de forma resumida:

	Concentración límite de vertido		Porcentaje mínimo de reducción
	10.000 a 100.000 H-e	> 100.000 H-e	
Nitrógeno total	15 mg N/l	10 mg N/l	70-80%
Fósforo total	2 mg P/l	1 mg P/l	80%

Tabla 2. Requisitos de vertido procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales en zonas sensibles según la directiva 91/271/CEE.

1.2 **Perspectivas futuras en el tratamiento de aguas residuales para la recuperación de nutrientes**

Los nutrientes (principalmente el nitrógeno y fósforo) son un recurso natural muy valorado en la agricultura puesto que potencia el crecimiento de las especies vegetales. Sin embargo, la obtención de nutrientes para abonos, fertilizantes, etc., no suele ser una tarea de bajo coste.

El fósforo es un recurso muy limitado que se extrae de las rocas fosfáticas. Por otro lado, para obtener nitrógeno existe el proceso llamado Haber-Bosch, mediante el cual se fija el nitrógeno atmosférico en amoníaco pero bajo unos costes energéticos muy altos.

Como consecuencia de la dificultad de obtención de fuentes naturales de nitrógeno y fósforo, en el ámbito del tratamiento de aguas se está tratando de enfocar los esfuerzos en la recuperación de nutrientes del agua residual, en vez de la convencional eliminación de nutrientes. De este modo, en los últimos años ha tomado mucha importancia el proceso de precipitación de estruvita a partir de corrientes de agua residual con alto contenido de nutrientes, obteniendo un residuo que puede usarse directamente como fertilizante.

En este contexto en el que es necesario reducir fuertemente la concentración de nutrientes a la salida de las EDAR, la tecnología del cultivo de microalgas resulta ser una alternativa muy prometedora. Los cultivos de microalgas permiten, ya no sólo la eliminación de nutrientes, sino la **recuperación de nutrientes** del agua residual. Esta recuperación de nutrientes por parte de las microalgas consiste en:

- **Eliminación de fósforo y nitrógeno** puesto que utilizan estos componentes como nutrientes esenciales para su crecimiento. Por ello, las aguas residuales con alto contenido en nutrientes (efluente de la digestión anaerobia, aguas industriales, etc.) resultan ser un buen sustrato para el cultivo de microalgas.
- **Fijación del CO₂ atmosférico.** Las microalgas captan el carbono inorgánico disuelto, ayudando de manera importante a la reducción de la huella de carbono producida en las EDAR.
- **Obtención de un producto con alto valor.** Dada la composición de las microalgas (carbohidratos, lípidos y proteínas, principalmente), resulta ser un producto que permite varias finalidades, entre las que destaca la obtención de *biofuel*, uso como fertilizante y la posibilidad de su digestión anaerobia para obtención de biogás.

1.3 Tecnología de cultivo de microalgas

1.3.1 Definición y generalidades de las microalgas

En términos generales, se considera alga a cualquier organismo con clorofila *a* (Chl-*a*) y que posee un talo en el que no se diferencian raíces, tallo u hojas.

En ficología aplicada, el término microalgas se refiere a las algas microscópicas en sentido estricto, y a las bacterias que realizan la fotosíntesis oxigénica, es decir, las cianobacterias (antiguamente conocidas como cianofíceas), que son los únicos organismos procariotas que pueden llevar a cabo la fotosíntesis.

Las microalgas son en general organismos fotoautótrofos, es decir, obtienen la energía de la luz proveniente del sol y se desarrollan a partir de materia inorgánica. Sin embargo, algunas especies son capaces de crecer empleando materia orgánica como fuente de energía o de carbono. Según esto, las microalgas se clasifican en:

- **Fotoautótrofa:** las algas obtienen la energía del sol y el carbono de compuestos inorgánicos (sales).
- **Fotoheterótrofa:** obtienen la energía del sol y emplean compuestos orgánicos como fuente de carbono.
- **Mixotrófica:** muchas algas son capaces de crecer bajo procesos tanto autótrofos como heterótrofos, de manera que la fuente de energía es tanto la luz como la materia orgánica. El carbono lo obtienen por tanto de compuestos orgánicos y de CO₂. Algún ejemplo de microalgas mixotróficas son la *Spirulina platensis* o la *Chlamydomonas reinhardtii*.
- **Heterótrofa:** los compuestos orgánicos proporcionan tanto la energía como la fuente de carbono, es decir, que pueden desarrollarse en ausencia de luz, como por ejemplo la especie *Chlorella protothecoides*.

En cuanto a la **composición** de las microalgas (contenido en lípidos, carbohidratos y proteínas) es variable, y puede ser manipulada mediante varios parámetros durante el proceso de su cultivo. Depende obviamente también de la especie considerada. En general, las cianobacterias tienen un contenido de hasta 20% en lípidos, mientras que el contenido lipídico de las algas eucariotas oscila entre un 20 y 50% en peso seco. La **relación C:N** para las microalgas varía entre 6 y 9 dependiendo de las especies. Como fórmula molecular de las microalgas, se puede emplear a modo general la siguiente C₁₀₆H₁₈₁O₄₅N₁₆P, propuesta por Grobbelaar (2004). Además, el **tamaño** de las algas eucariotas varía entre 0,5-30 μm (Markou & Georgakakis, 2011), mientras que las cianobacterias pueden llegar a medir hasta 200 μm.

Existen registradas más de 250000 especies de microalgas distintas. A continuación se describen las especies más comunes que podemos encontrar tanto en los entornos naturales como a nivel comercial:

a) **Cianobacterias:**

Las cianobacterias son un grupo extenso perteneciente al reino de las eubacterias. Son las únicas procariotas (no presentan un núcleo diferenciado sino que su material celular se concentra en una región del citoplasma denominada nucleóide) que son capaces de llevar a cabo la fotosíntesis, por ello también son conocidas como oxifotobacterias.

Las cianobacterias son organismos planctónicos sin motilidad propia, con diferencias morfológicas entre sí, y su presencia es común en medios extremos. Se desarrollan tanto en aguas dulces como salobres o salinas, y son capaces de producir grandes florecimientos conocidos como *blooms* cuando el medio presenta elevadas concentraciones de nutrientes. Estos *blooms* de cianobacterias son indicadores de medios eutrofizados.

En general, como en el resto de microalgas, el hábitat y las necesidades ecológicas dependen del género o incluso de la cepa estudiada.

Las cianobacterias han sido tradicionalmente conocidas como algas verde-azuladas, debido a que además de la clorofila, contienen dos pigmentos accesorios (ficocianina y ficoeritrina) que le confieren su aspecto azul-verdoso.

Spirulina platensis es sin duda el género de cianobacteria más estudiado, por su importancia en alimentación y la producción de metabolitos. Otros géneros son *Anabaena*, *Anabaenopsis*, *Aphanizomenon*, *Nadularia*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Nostoc*, *Nostochopsis* y *Scytonema*.

b) **Algas eucariotas:**

Las **clorofitas** o algas verdes son un grupo importante de microalgas, que deben su color a la clorofila (sobre todo clorofila *a* y *b*), carotenoides y xantofilas presentes en su estructura. Al igual que las cianobacterias, son también capaces de provocar florecimientos o *blooms*. La clase más destacada de clorofitas son las clorofíceas, entre las que a su vez destacan los órdenes de las volvocales (organismos de agua dulce provistos de flagelos) y las clorococales (microorganismos desprovistos de flagelos). Algunas de las especies más importantes dentro de las clorofíceas son:

- *Pediastrum*: clorofícea clorococal colonial con morfología muy característica (ver Figura 7a).
- *Scenedesmus*: clorofícea clorococal. Es un alga colonial, donde 2, 4 u 8 células alargadas se unen. A menudo presentan espinas en los extremos. Es común en aguas dulces y salobres en condiciones de nutrientes medio-altas. La relación óptima de nutrientes N:P para este alga es 16:1 (ver Figura 7b).

- *Chlorella*: clorofícea clorococal especialmente conocida por su capacidad de eliminar nutrientes del agua. Se desarrolla por tanto en medios ricos en nutrientes. Es conocida por ser una de las microalgas de más rápido crecimiento. Es esférica y su diámetro oscila normalmente entre las 2 y 10 μm . Contiene clorofila *a* y *b* (ver Figura 7c).

Por otro lado, las **crisofitas** o algas doradas deben su color al enmascaramiento de la clorofila por parte del alto contenido en carotenos. Las diatomeas (ver Figura 7d), algas que presentan una estructura silíceica, pertenecen a este grupo. Entre sus pigmentos fotosintéticos destacan la clorofila *a* y *c* y la fucoxantina (un carotenoide).

Las **rodofitas** o algas rojas son representativas del medio marino, encontrándose pocas en aguas dulces. Sus pigmentos fotosintéticos incluyen tres tipos de ficobilinas que les confieren su color característico.

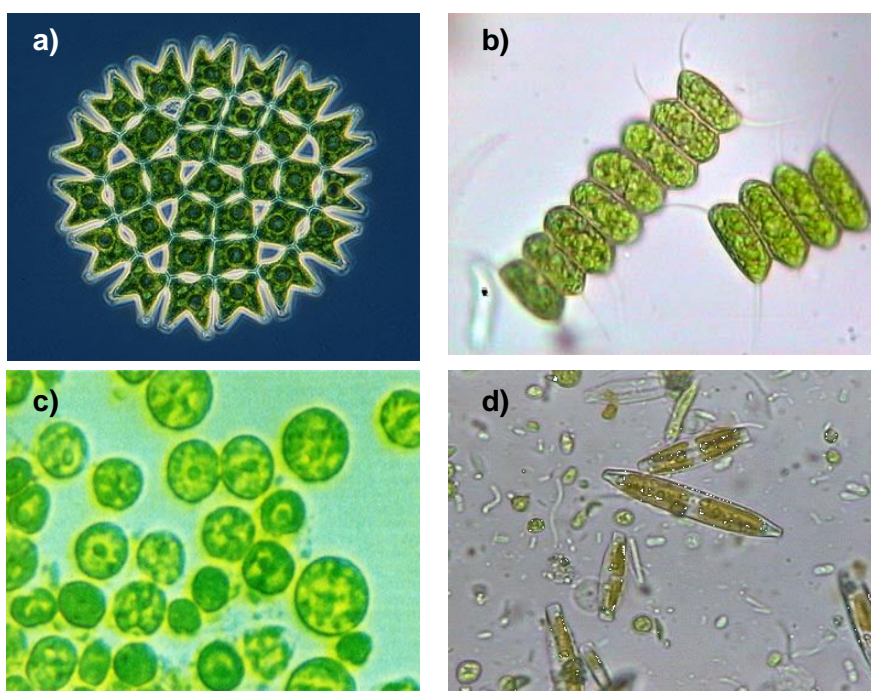


Figura 7. Imágenes al microscopio: (a) *Pediastrum*, (b) *Scenedesmus*, (c) *Chlorella*, (d) Diatomea.

1.3.2 El proceso de fotosíntesis

La fotosíntesis representa un proceso biológico en el que los organismos fotoautótrofos (incluyendo microalgas y cianobacterias) generan compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos utilizando la energía de la luz. El proceso de fotosíntesis se desarrolla en dos fases: fase lumínica, en las que las reacciones sólo ocurren en presencia

de luz, y fase oscura, que corresponde a las reacciones de fijación de carbono y que no requieren de luz.

En la fase lumínica, que tiene lugar en las membranas fotosintéticas, la energía de la luz es convertida en energía química proporcionando el reductor bioquímico (NADPH_2) y un compuesto de alta energía (ATP). En la fase oscura, que se desarrolla en los estromas, el NADPH_2 y el ATP son utilizados para reducir el CO_2 en carbohidratos, proceso conocido como Ciclo de Calvin (Figura 8).

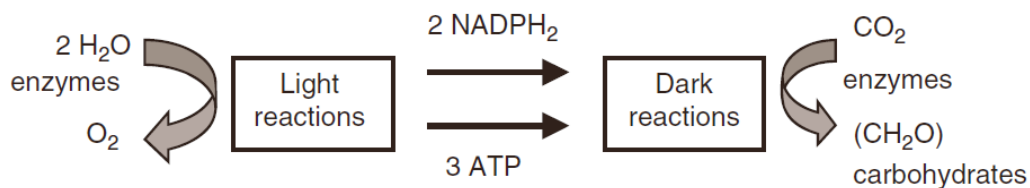


Figura 8. Esquema de la fotosíntesis (Hall & Rao, 1994).

1.3.3 Parámetros que afectan al crecimiento de las microalgas

Existen multitud de parámetros que pueden influir fuertemente en el crecimiento de la biomasa algal, acelerándolo o ralentizándolo de manera significativa, pudiendo incluso llegar a inhibir el proceso. A continuación se describen los parámetros más importantes que afectan al crecimiento de las microalgas.

1.3.3.1 Luz

Los organismos fotosintéticos sólo emplean la fracción del espectro de la luz solar que es fotosintéticamente activa, es decir, longitudes de onda entre 350 y 700 nm. Esta fracción fotosintéticamente activa o *photosynthetically active radiation* (PAR) supone un 40% de la radiación total del sol. En el caso de las microalgas, se han registrado eficiencias de conversión luz-biomasa entre 1 y 4% en sistemas abiertos y aún mayores en fotobiorreactores cerrados (Stephens *et al.*, 2010).

El crecimiento de los microorganismos fotosintéticos es proporcional a la intensidad de la luz recibida siempre que ésta se sitúe por debajo de un cierto valor máximo (fotolimitación). A partir de este valor, los sistemas fotosintéticos receptores se ven dañados y la fotosíntesis se ve inhibida (ver Figura 9). A este fenómeno se le denomina **fotoinhibición**. Las algas adaptadas a bajos niveles de luminosidad tienen una respuesta más rápida a cambios en la intensidad luminosa que las que se encuentran adaptadas a intensidades altas de luz (Janssen *et al.*, 2003). Las algas se adaptan a los cambios de luz variando el contenido de

clorofila *a* de sus células, de modo que las algas adaptadas a bajas intensidades lumínicas tienen más clorofila.

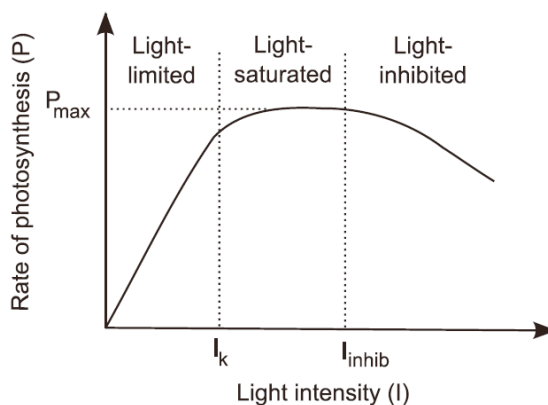


Figura 9. Relación típica entre la tasa de fotosíntesis (P) y la intensidad de luz (I) (Béchet *et al.*, 2013).

Un parámetro importante en el diseño de un fotobiorreactor es la distancia de penetración de la luz, que depende de la intensidad de la radiación incidente, la dispersión de la luz en la superficie del reactor y la atenuación en el medio de cultivo. La dispersión en la superficie debe ser minimizada para maximizar la luz que entra al reactor, y la atenuación depende de la densidad del cultivo y de la longitud de onda de la radiación, provocando un gradiente de intensidad de luz en su dirección de penetración. Se puede generalizar diciendo que es necesario encontrar, para cada especie, la densidad óptima de cultivo para cada configuración de reactor, de modo que la intensidad de luz incidente y transmitida en el cultivo permita el crecimiento de las microalgas e impida su inhibición.

La iluminación artificial puede contribuir a una producción continua, pero obviamente a mayor coste económico y energético. Ante la necesidad de elección de luz artificial, es importante conocer el espectro de absorción de las algas cultivadas, que depende de los pigmentos mayoritarios presentes en ellas. Un estudio de Kommareddy & Anderson (2003) que incluía lámparas fluorescentes, incandescentes, halógenas, y LEDs (emitiendo en 643 nm) determinó que estos últimos son la fuente más eficiente y económica ya que emiten más del 98% de su luz entre 600 y 700 nm.

Según Richmond (2000), la proporción óptima entre zona iluminada de un reactor y zona oscura es 85:15, es decir, un 85% del reactor correspondería a zona fótica mientras que un 15% de las algas estarían en oscuridad. El problema del control de la luz como factor de gran influencia en el crecimiento de las algas es la imposibilidad de definirlo mediante un único parámetro, ya que entran en juego intensidades, frecuencia de cambio luz-oscuridad, proporción de duración de los ciclos, hidrodinámica, configuración del reactor o estanque, etc.

1.3.3.2 Temperatura

El efecto de la temperatura en las reacciones bioquímicas que tienen lugar en la fotosíntesis hace de éste uno de los parámetros que más influencia tienen en el crecimiento de las microalgas. Además, dada la naturaleza de este factor ambiental (fundamentalmente generado por la radiación recibida), en sistemas *outdoor* su efecto se encuentra muy relacionado con el régimen de luz solar recibida.

Al igual que ocurría con la luz, las microalgas son capaces de desarrollarse en un amplio rango de temperaturas, fuera del cual el crecimiento se ve inhibido y observándose una temperatura óptima en la cual el crecimiento es máximo. Así, por ejemplo, Butterwick *et al.* (2005) estudiaron y modelaron el comportamiento de *A. Formosa*, y vieron que dicha especie podía crecer entre 5 y 30°C, observando una temperatura óptima de 20°C (ver Figura 10).

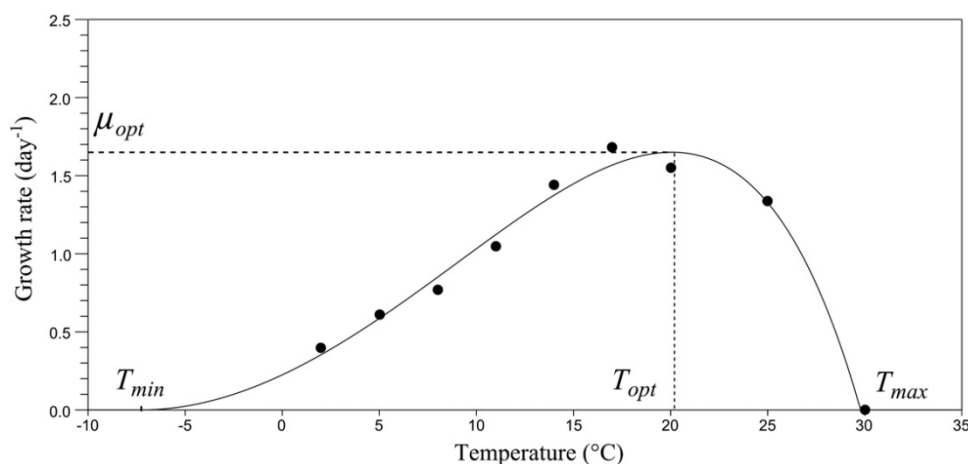


Figura 10. Modelo de temperatura calibrado para *A. Formosa* (Butterwick *et al.*, 2005).

También existen otros estudios en los que se comprueba que algunas especies de microalgas son capaces de soportar temperaturas elevadas, como el de Bernard (1995) que estudiaron el comportamiento de *D. tertiolecta*, observando que una temperatura óptima de 32,6 °C.

En sistemas de cultivo abiertos un incremento de temperatura se ve compensado con la evaporación del agua, regulándose de este modo la temperatura máxima que se alcanza. En cambio, en los sistemas cerrados es necesaria la refrigeración adicional en zonas cálidas, donde la relación entre nivel de luz y temperatura puede afectar a la biomasa en gran medida.

1.3.3.3 Nutrientes

Como se ha mencionado anteriormente, las algas pueden ser autótrofas, heterótrofas, o mixotróficas. Para las microalgas autótrofas, los principales nutrientes minerales que éstas toman del medio y necesitan para su desarrollo son los siguientes:

a) Carbono:

Las microalgas pueden emplear como fuente de carbono el CO_2 presente en la atmósfera (fijación de carbono), así como los iones bicarbonato (HCO_3^-) con la ayuda de una enzima llamada anhidrasa carbónica. En promedio, son capaces de tolerar hasta unas 150000 ppmv de CO_2 en aire, aunque hay especies, como *Chlorella*, que han mostrado que toleran hasta 400000 ppmv.

El consumo normal de las microalgas se sitúa entre 200 y 600 $\text{mg CO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, aunque se han recogido datos de consumo de 800 y 1000 $\text{mg CO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ en cultivos de *Chlorella* sp., interesantes sobre todo en aplicaciones de mitigación del efecto invernadero de los gases de escape de diversas industrias.

El suministro de carbono (en forma normalmente de CO_2) y la eliminación de oxígeno generado en la fotosíntesis son, después de la distribución de luz, la cuestión de mayor importancia en un fotobiorreactor.

b) Nitrógeno:

El nitrógeno es el principal nutriente que requieren las microalgas para su crecimiento. Como se recoge en Barsanti & Gualtieri (2006), el nitrógeno en las microalgas, puede encontrarse en multitud de sus componentes biológicos (péptidos, proteínas, enzimas, clorofila, etc.).

El nitrógeno orgánico generado por el crecimiento de las microalgas puede proceder de distintas fuentes de nitrógeno inorgánico incluyendo nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amonio (NH_4^+) y nitrógeno gas (N_2). Las microalgas juegan un papel importante en la transformación de nitrógeno inorgánico en orgánico, proceso conocido como asimilación de nitrógeno (ver Figura 11). Además, las cianobacterias son capaces de fijar nitrógeno atmosférico transformándolo en amonio.

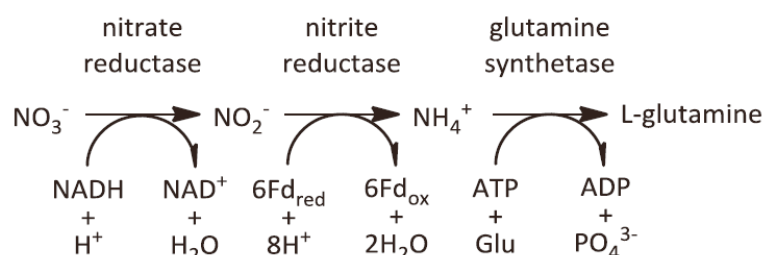


Figura 11. Esquema simplificado de la asimilación del nitrógeno inorgánico (Cai et al., 2013).

La asimilación del nitrógeno, que es desarrollada por todas las algas eucariotas, sólo puede llevarse a cabo a partir de amonio, nitrito o nitrato. El amonio es la forma de nitrógeno preferida por las microalgas ya que no necesita ninguna reacción de reducción para ser asimilado, lo que supone menos gasto de energía para éstas, seguido en orden de preferencia por el nitrito y luego el nitrato. Algunos estudios han mostrado que el consumo de nitrato no sucede mientras existe algo de amonio en el medio (Maestrini *et al.*, 1986). Por tanto, aguas residuales con alto contenido de amonio suponen un sustrato idóneo para los cultivos de microalgas. Sin embargo, se ha podido comprobar en varias especies de microalgas que contenidos muy altos de amonio también pueden limitar el proceso de crecimiento, estando el intervalo de tolerancia de amonio entre los 0,35 y 14 mg N-NH₄-L⁻¹ (Collos & Berges, 2004).

c) Fósforo:

El fósforo es otro factor clave en el metabolismo de las microalgas, pudiéndose encontrar en los ácidos nucleicos, lípidos, proteínas, etc.

Los fosfatos inorgánicos juegan un papel importante en el metabolismo y el crecimiento celular, tomados preferiblemente en forma de H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻.

En general, aunque los ortofosfatos son el nutriente limitante en los sistemas de agua natural, muchos casos de eutrofización se dan por corrientes incontroladas de agua residual con alto contenido de fósforo.

Diversos autores han concluido que la relación N:P en el medio de cultivo influye en la toma de nutrientes por parte de las microalgas, de modo que cuanto más próxima esté a la composición de los microorganismos, mayor crecimiento y toma de nutrientes tendrá lugar. Por ejemplo, para el género *Chlorella* la relación óptima es de 8:1 según Aslan & Kapdan (2008). Sin embargo, las microalgas son capaces de adaptarse al medio de cultivo y tomar uno de los nutrientes en una proporción mayor que la presente, en principio, en su composición celular.

Además, las microalgas son capaces de almacenar internamente una fuente de fósforo soluble (principalmente ortofosfatos) en forma de polifosfatos (Powell *et al.*, 2009).

1.3.3.4 pH

El pH en la mayoría de cultivos de microalgas se encuentra entre 7 y 9, con un óptimo entre 8,2 y 8,7. En los sistemas cerrados de cultivo de microalgas el control de pH se consigue mediante aireación o adición de CO₂.

El proceso fotosintético de fijación de CO₂ provoca un aumento gradual de pH en el medio debido a la acumulación de OH⁻, lo que puede promover la eliminación de nitrógeno en

forma de amoníaco por *stripping* a la atmósfera y eliminación de fósforo por precipitación de ortofosfatos.

1.3.3.5 Oxígeno disuelto

El nivel de oxígeno disuelto en los cultivos de microalgas debe estar controlado, ya que altas concentraciones pueden inhibir la fijación de carbono por parte del enzima RuBisCo que se da en el Ciclo de Calvin. Esta inhibición se ve favorecida por alta radiación y temperatura, así como en el caso de déficit de CO₂. Además, la producción fotosintética de oxígeno en cultivos de alta densidad puede alcanzar hasta 40 mg O₂·L⁻¹, de modo que mediante la radiación adecuada pueden llegar a desarrollarse radicales de oxígeno. Estos radicales libres serían tóxicos para las células y causarían daños en sus membranas. La presión parcial del oxígeno en el cultivo puede disminuirse mediante aumento de la turbulencia y *stripping* con aire.

1.3.3.6 Agitación

La agitación, además de facilitar la eficiencia en el transporte, homogeneizar el pH e impedir la sedimentación de las algas y su adherencia a las paredes del reactor, asegura la distribución de los gases y optimiza el régimen de luz en todo el cultivo. Una correcta agitación es capaz de someter a las algas a ciclos rápidos de mezclado, en los que en cuestión de milisegundos pasan de una zona oscura a una zona iluminada.

Como norma general, los fotobiorreactores con alta densidad de cultivo han de ser en general delgados y disponer de mezclado rápido, para que la eficiencia de conversión de la luz solar se vea incrementada. Sin embargo, tanto la construcción como la operación de reactores delgados no hacen fácil su escalabilidad de modo rentable, debido a las necesidades de terreno.

Sin embargo, no todas las especies toleran una agitación fuerte que provea al reactor de un buen mezclado, ya que son sensibles al estrés hidrodinámico. De hecho, para Gudin & Chaumont (1991), la fragilidad de las células de las microalgas frente al estrés hidrodinámico es uno de los factores clave a estudiar en la producción masiva de microalgas en fotobiorreactores cerrados.

1.3.4 Tipos de sistemas para producción de microalgas

El gran auge que está viviendo la tecnología del cultivo de microalgas hace que cada vez sea más importante el estudio de los sistemas de producción a gran escala de forma que se pueda optimizar el tamaño o volumen de los fotobiorreactores, los costes de construcción y explotación (energía demandada), así como el mantenimiento y la vida útil.

Los fotobiorreactores (PBR, del inglés *photobioreactors*) son reactores en los que se cultivan las microalgas, de tal forma que éstas pueden llevar a cabo sus procesos fotobiológicos. Por tanto, incluso los sistemas abiertos como los estanques poco profundos pueden ser considerados como fotobiorreactores (Tredici, 1999). Sin embargo, el término fotobiorreactor que se utiliza en el presente apartado sólo hace referencia a los sistemas cerrados.

En la actualidad, la producción comercial de biomasa algal en sistemas abiertos se encuentra limitada a unas pocas especies de microalgas que se cultivan en estanques abiertos mediante un ambiente selectivo que proporciona una alta tasa de crecimiento. La mayoría de las microalgas no pueden ser mantenidas suficientemente tiempo en sistemas abiertos, debido al riesgo de contaminación por hongos, bacterias y protozoos, y la competencia con otras microalgas que tienden a dominar independientemente de las especies originales utilizadas como inóculo (Richmond, 1999). En cambio, los PBR ofrecen un ambiente cerrado al cultivo, protegiéndolo de la lluvia directa y manteniéndolo relativamente a salvo de la invasión de otros microorganismos que pudieran desplazarlas. Además, el cultivo en PBR permite controlar mejor las condiciones de operación y garantizar la dominancia de las especies deseadas.

1.3.4.1 Sistemas abiertos

Actualmente, el cultivo de microalgas con fines comerciales en sistemas abiertos sólo se lleva a cabo puntualmente. La principal razón que lleva a optar por sistemas abiertos es que son sistemas más fáciles y menos caros de construir y operar, y también ofrecen una mayor durabilidad que los grandes reactores cerrados.

Varios tipos de estanques han sido proyectados y probados para el cultivo de microalgas. Éstos varían en tamaño, forma, material utilizado en su construcción, tipo de agitación e inclinación. A menudo, el diseño de la construcción es esencialmente dictado por las condiciones locales y los materiales disponibles (Becker, 1994).

Los materiales para la construcción de las paredes laterales y el fondo varían desde arena simple o arcilla, a ladrillo o cemento, plásticos como PVC, fibra de vidrio o poliuretano.

A pesar de que existen diferentes tipos de sistemas abiertos, sólo tres grandes diseños se han desarrollado y operado a una escala relativamente grande:

- **Sistemas inclinados:** donde la agitación se logra a través de la mezcla que proporciona el bombeo y la gravedad del flujo.
- **Estanques circulares:** donde la agitación y el movimiento del flujo es proporcionada por un brazo giratorio.
- **Estanques *raceway*:** son estanques construidos en forma de bucle infinito, en el que se hace circular el cultivo de microalgas mediante ruedas con paletas giratorias.

Solamente los estanques *raceway* se utilizan en la actualidad para el cultivo de microalgas con fines comerciales (ver Figura 12). La mayoría de las plantas comerciales con sistema *raceway* se dedican a la producción de biomasa de la clase *Arthrospira*.



Figura 12. Sistema abierto tipo *raceway* para el cultivo de microalgas.

El ejemplo más simple de los estanques tipo *raceways* consiste en una zanja poco profunda excavada en el suelo y cubierta con láminas de plástico que envuelven los terraplenes. Esta construcción es relativamente barata, pero su coste está fuertemente influenciado por las características del suelo a excavar. El revestimiento debe fijarse cuidadosamente en el suelo para evitar el desplazamiento por los vientos. La formación de burbujas debido a la acumulación de gas o de agua por debajo del revestimiento es otro problema que puede aparecer en estos sistemas. Otro diseño diferente se consigue con paredes formadas por bloques de hormigón, ladrillos o incluso el adobe (barro secado al sol).

Por otra parte, los estanques *raceway* tienen algunas desventajas. Por ejemplo, no pueden operar con un nivel de agua menor a 15 cm, ya que de lo contrario se produciría una severa reducción del flujo y la turbulencia. Dado que poseen una alta longitud de paso de luz, no es posible obtener concentraciones de microalgas superiores a $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que supone un encarecimiento importante de los costes de producción. Además, se generan altas pérdidas por evaporación, especialmente en climas cálidos secos, y resulta muy difícil controlar la temperatura. Aunque, se han registrado productividades de $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en estanques a escala piloto, raramente se superan los $20\text{-}25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en estanques *raceway* a gran escala en períodos cortos y los $12\text{-}13 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en períodos largos.

El coste de la producción de microalgas en estanques *raceway* se encuentra entre los 9 y 17 € por kilogramo de peso seco (Lee, 2001).

1.3.4.2 Sistemas cerrados

Como ya se comentó anteriormente, los sistemas cerrados para la producción de microalgas es a lo que comúnmente se le llama fotobiorreactor (PBR). Los fotobiorreactores se pueden clasificar según diversos aspectos según el diseño o el modo de operación.

En función de los aspectos relativos al diseño, los fotobiorreactores pueden ser:

- De placa o tubular.
- Horizontales, inclinados, verticales o en espiral.
- De tubos múltiples o en serpentina.

Si nos centramos en el modo de operación de los fotobiorreactores, éstos pueden clasificarse en:

- De mezcla mediante aire o bombeo.
- Reactores monofase (donde el intercambio gas-líquido tiene lugar en un intercambiador separado) o reactores bifase (donde el intercambio gas-líquido sucede en el mismo reactor).

Los fotobiorreactores tienen, en general, un mayor coste que los sistemas abiertos. Sin embargo, ofrecen ventajas importantes frente a los estanques, como serían:

1. Minimizan la contaminación del cultivo y permiten trabajar con monocultivos.
2. Ofrecen un mayor control sobre las condiciones de operación tales como el pH, temperatura, luz, concentración de CO₂, etc.
3. Suponen una menor pérdida de CO₂.
4. Evitan la evaporación de agua.
5. Permiten alcanzar concentraciones de biomasa superiores a la de los sistemas abiertos.

A continuación se describen los dos tipos de fotobiorreactores más utilizados en el cultivo de microalgas actualmente:

a) Fotobiorreactor tubular:

Se componen de un tubo vertical u horizontal transparente tal que permite la penetración de la luz a su través. La introducción de gas se produce desde la parte inferior del reactor mediante difusores. Con el burbujeo se consigue el mezclado del cultivo, la transferencia de masa de CO_2 y la eliminación de O_2 producido durante la fotosíntesis.

El tipo más común de fotobiorreactor tubular es el tipo *airlift*, que se conforma de dos tubos cilíndricos comunicados entre sí, donde la densidad del cultivo en uno de ellos desciende debido a la introducción del gas, provocando que aumente el nivel de agua en ese compartimento y que se produzca el movimiento del agua (ver la Figura 13).



Figura 13. Fotobiorreactor tipo *airlift*.

En general, existen 2 tipos de fotobiorreactor *airlift*: de bucle interno o de bucle externo. En los de bucle interno, las regiones con cultivo de microalgas se encuentran separadas, normalmente por una fracción de tubo cilíndrica u otro tipo de barrera. Por otro lado, en los reactores *airlift* de bucle externo, el cultivo se encuentra separado físicamente en dos tubos diferentes comunicados entre sí por arriba y/o por abajo, de forma que únicamente se introduce aire (para bajar la densidad del fluido) en el tubo en el que se pretende mover el cultivo (ver Figura 14).

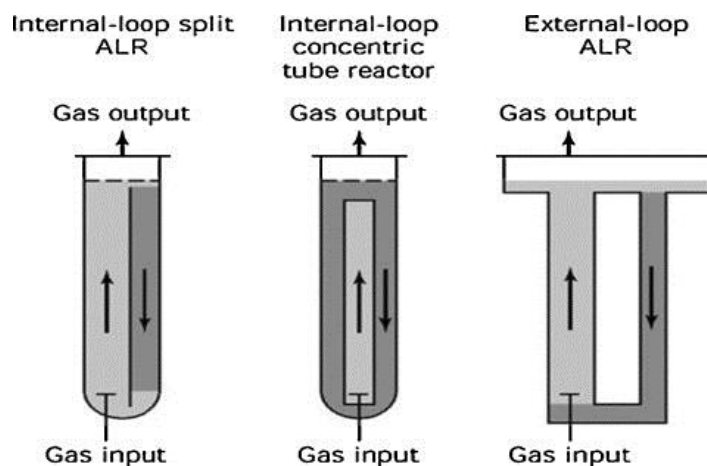


Figura 14. Esquemas de *airlift* de bucle interno y bucle externo (Singh & Sharma, 2012).

La configuración de fotobiorreactor *airlift* posee una ventaja importante frente a otros tipos, como es que se consiguen patrones de mezcla circular donde el cultivo pasa continuamente desde la fase oscura a la fase lumínica, otorgando el efecto de luz intermitente a las células de algas (Barbosa *et al.*, 2003). Otras ventajas que posee esta configuración es que se consigue un alto grado de mezcla en el cultivo y alta eficiencia fotosintética.

La desventaja principal del fotobiorreactor tipo *airlift* es que tiene alta complejidad de implantación y operación, haciendo muy difícil su comercialización a escala industrial.

En cuanto a concentraciones de biomasa obtenidas con este tipo de fotobiorreactores, Loubiere *et al.* (2011) registraron valores de $2,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la fase estacionaria de un cultivo en *batch* de *Chlamydomonas reinhardtii* utilizando un fotobiorreactor *airlift* de bucle externo. Por otro lado, Krichnavaruk *et al.* (2005) llevaron a cabo estudios de optimización de las condiciones de crecimiento de *Chaetoceros calcitrans* con un fotobiorreactor *airlift* de bucle interno en semi-continuo de 17 litros, obteniendo una máxima concentración de $8,88 \cdot 10^6 \text{ células mL}^{-1}$ para una luz incidente de $400 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Fotobiorreactores de placa plana:

Los fotobiorreactores de placa plana (*flat plate* en inglés) son, sin duda, los que poseen el diseño más robusto. Estos fotobiorreactores están formados mediante láminas de plástico o vidrio, pudiendo de esta forma alcanzarse volúmenes importantes (Figura 15). La mayor superficie se orienta de tal forma que reciba la máxima cantidad de rayos solares.

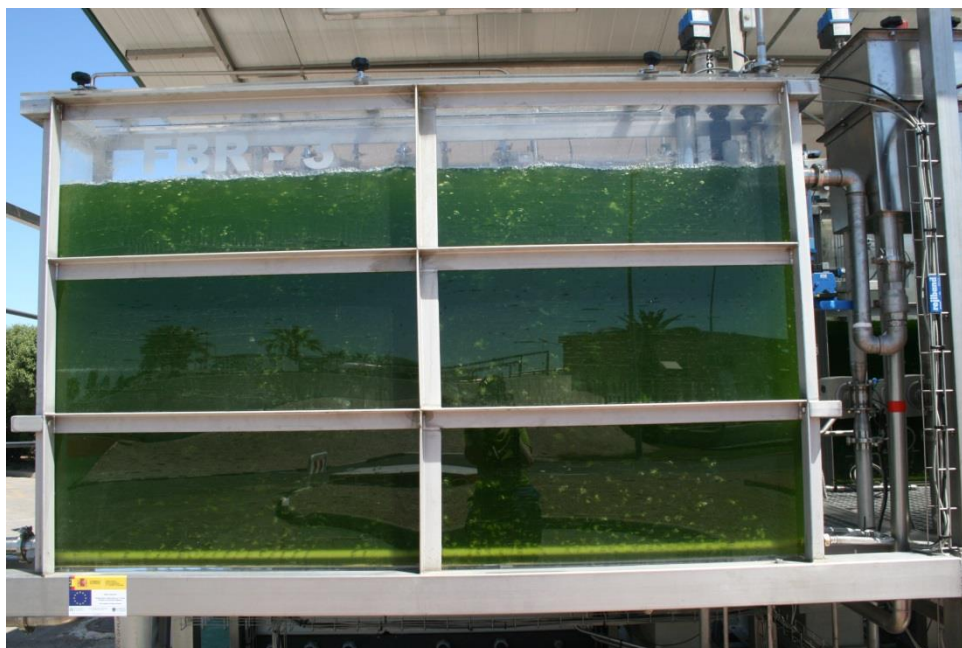


Figura 15. Fotobiorreactor de placa plana (planta piloto del grupo CALAGUA en la EDAR de la cuenca del Carraixet).

Un parámetro de diseño básico en los fotobiorreactores de placa plana, y que afecta mucho al crecimiento de las microalgas, es la distancia de penetración de la luz, que para maximizar la eficiencia fotosintética debe ser el ancho del reactor, puesto que se corresponde con la menor dimensión. Dicha longitud puede ir desde unos pocos mm hasta 30 cm. Los fotobiorreactores de placa plana se caracterizan además por tener un alto ratio superficie/volumen.

Aunque este diseño de fotobiorreactor ya ha sido empleado desde hace décadas para el cultivo de microalgas para biodiesel y otras aplicaciones, es en la actualidad cuando verdaderamente se está llevando a cabo estudios exhaustivos para mejorar la eficiencia en la operación. En este sentido, Cuaresma *et al.* (2009) llegaron a registrar una productividad de $12,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en un fotobiorreactor de placa plana (14 mm de distancia de penetración de la luz) alimentando en continuo un cultivo de *Chlorella sorokiniana* bajo condiciones de alta irradiación ($2100 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Dicha productividad ha resultado ser la máxima registrada en microalgas en condiciones de sobre-saturación de luz.

1.3.4.3 Ventajas e inconvenientes del tipo de fotobiorreactor

En la Tabla 3 se resumen las ventajas e inconvenientes que se han comentado acerca de los tres tipos de fotobiorreactores que se han descrito en el presente apartado:

SISTEMA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Estanques abiertos	Relativamente económicos, fáciles de limpiar, bueno para cultivos en masa de microalgas.	Poco control de las condiciones del cultivo, malos resultados en el crecimiento de algas para largos periodos, bajas productividades, ocupan grandes espacios, limitado a pocas especies de algas, fácil contaminación del cultivo.
Placa plana	Gran superficie de iluminación, adecuado para cultivos <i>outdoor</i> , bueno para inmovilización de algas, buena longitud de penetración de la luz, buenas productividades de la biomasa, relativamente baratos, fáciles de limpiar, se atempera rápidamente, baja acumulación de oxígeno, gran potencial de escalabilidad.	A escala industrial requiere numerosas unidades y material de soporte, difícil de controlar la temperatura del cultivo, cierto grado de <i>biofilm</i> en las paredes, posibilidad de estrés hidrodinámico en las algas.
Airlift	Gran superficie de iluminación, adecuado para cultivos <i>outdoor</i> , bastante buenas productividades de biomasa, relativamente baratos.	Aparecen gradientes de pH, oxígeno disuelto y CO ₂ a lo largo de los tubos, <i>fouling</i> , cierto grado de <i>biofilm</i> en las paredes, ocupan grandes espacios.

Tabla 3. Ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de PBRs (Ugwu *et al.*, 2008).

1.3.5 Aplicaciones de los cultivos de microalgas

Desde mucho tiempo atrás, se sabe que es posible obtener compuestos de alto valor a partir de las microalgas, dada su particular composición (principalmente lípidos, proteínas e carbohidratos). Es por ello que muchas compañías han avanzado en el campo de los cultivos de microalgas para producir a mediana escala diferentes productos derivados tales como los carotenoides.

Además, en esta última década la investigación en torno a los cultivos de microalgas ha aumentado considerablemente debido a que suponen una posible solución para cumplir con acuerdos ambientales a nivel mundial en relación a las emisiones de CO₂.

Sin embargo, la producción de cultivos de microalgas a gran escala con el fin de obtener productos derivados en grandes cantidades (por ejemplo petróleo para la fabricación de biodiesel) o la eliminación de contaminantes, han resultado ser tareas difíciles debido al gran número de variables que deben tenerse en cuenta para la eficiencia del proceso. En este sentido, el diseño de fotobiorreactores para el cultivo de microalgas es quizás la tarea más importante, pero hay otros cuellos de botella, como son el sistema de separación (filtración, sedimentación, centrifugación, floculación, etc.), el sistema de limpieza, el sistema de

control, la elección de la especie de microalga a cultivar y la extracción de los productos de las microalgas.

A continuación se detallan algunas de las aplicaciones con cultivos de microalgas más comunes.

1.3.5.1 Energía

Sin duda, el campo de la obtención de energía a partir de los cultivos de microalgas ha sido el más desarrollado, pues es el que ofrece más beneficios económicos.

a) Biodiesel:

El biodiesel es un combustible líquido obtenido a partir de lípidos mediante procesos de esterificación y transesterificación. Estos lípidos provienen de grasas animales o de aceites de diversos cultivos, como los de soja (en la actualidad la materia prima más empleada), maíz, girasol, palma, colza, remolacha, etc. El principal problema de estas materias primas vegetales es la necesidad de grandes extensiones de tierra para su cultivo y la competencia con productos de alimentación, lo que ha generado en los últimos años un amplio debate sobre su sostenibilidad económica, medioambiental y social.

Dado el alto contenido de lípidos que contienen las microalgas, numerosas especies pueden ser inducidas, manipulando las características físico-químicas del medio de cultivo, a producir elevadas cantidades de lípidos o ácidos grasos, que pueden ser posteriormente empleados para la producción de biodiesel. Estas manipulaciones pueden ser simples, como variación de la salinidad, temperatura, pH o disponibilidad de micronutrientes. La acumulación de lípidos se atribuye a un consumo de azúcares mayor al crecimiento celular, que favorece la conversión a lípidos de los azúcares en exceso. Sin embargo, y por regla general, las microalgas con alto contenido lipídico no presentan altas velocidades de crecimiento. Es por ello que lo que se busca optimizar es la producción neta de lípidos por unidad de volumen de reactor o de superficie ocupada.

Las ventajas del empleo de algas para la obtención de biodiesel son las siguientes:

- No compite en el mercado de productos de alimentación.
- La producción no es estacional por dependencia con las cosechas.
- El consumo de agua es menor.
- La superficie necesaria para su cultivo es mucho menor: empleando aceite de colza se producen alrededor de 1190 L biodiesel·Ha⁻¹ de cultivo, mientras que en el caso de las algas se pueden obtener hasta 12000 L·Ha⁻¹.

- Su alta velocidad de crecimiento en comparación con los cultivos tradicionales: la productividad por unidad de superficie es entre 20 y 40 veces mayor en el caso de las algas.
- Eliminación del empleo de herbicidas y pesticidas.

La Figura 16 muestra un esquema que muestra las etapas de la cadena de valor de la producción de biodiesel a partir de microalgas, empezando con una selección de la especie en función de las condiciones específicas locales y del diseño e implementación del sistema de cultivo para su crecimiento. Luego, le sigue la etapa de cultivo, procesado y la extracción del aceite para la etapa de producción de biodiesel.

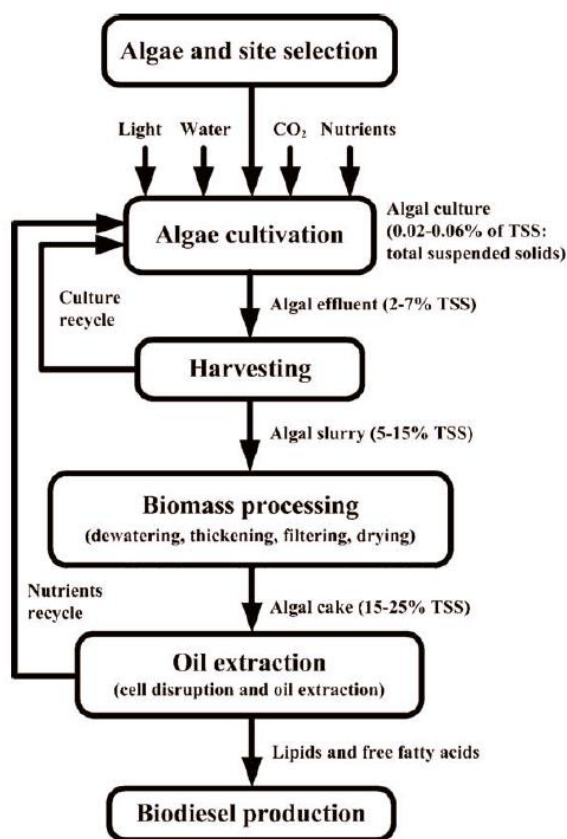


Figura 16. Etapas de la cadena de valores del biodiesel a partir de microalgas. (Mata *et al.*, 2010).

Los principales problemas técnicos de la obtención de biodiesel a partir de microalgas radican en la dificultad de la extracción de los lípidos de las células. Estos procedimientos son complejos y están todavía en fase de desarrollo. Los principales problemas económicos derivan, por tanto, del alto precio de la tecnología necesaria, así como del hecho que compiten con precios de carburantes relativamente bajos.

b) Conversión termoquímica:

La conversión termoquímica es la descomposición térmica de la materia orgánica de la biomasa mediante diferentes métodos:

- La **combustión directa** genera gases calientes quemando la biomasa en presencia de aire. Pese a la posibilidad de quemar todo tipo de biomasa, el proceso sólo es rentable para aquella con un contenido en humedad menor al 50%. La viabilidad del empleo de microalgas en combustión no ha sido estudiada como tal, sin embargo existen estudios donde la biomasa algal se combina con carbón en su combustión, disminuyendo la producción de gases de efecto invernadero.
- La **gasificación** es la oxidación parcial de la biomasa a temperaturas entre 800 y 1000°C, que genera gas de síntesis (una mezcla de CO₂, H₂, CO, N₂ y CH₄). Existen estudios de gasificación de microalgas como *Spirulina* y *Chlorella*, sin embargo la bibliografía al respecto es escasa.
- La **pirólisis** transforma la biomasa, en ausencia de aire y mediante temperaturas que oscilan entre los 350 y 700°C, a aceite, carbón vegetal y gas de síntesis. Las investigaciones actuales defienden el potencial de la pirólisis como medio para obtener carburantes líquidos sustitutos del petróleo. Existen varios tipos de pirólisis aunque los procesos presentan todavía barreras técnicas que salvar para tratar correctamente los aceites producidos (craqueo catalítico, hidrogenación, eliminación de álcalis, etc.). La investigación en pirólisis de algas presenta resultados prometedores que podrían llevar a la explotación comercial, sobre todo a partir de microalgas que crecen en heterotrofia.
- La **licuefacción termoquímica** de las microalgas representa una opción viable para su aprovechamiento energético, ya que no es necesario el secado de la biomasa. Se emplean bajas temperaturas alrededor de 300 y 350°C y altas presiones (5-20 MPa), junto con un catalizador en presencia de hidrógeno. Los reactores son complejos y la tecnología es costosa, sin embargo, existen diferentes estudios que demuestran un balance energético positivo del proceso completo de licuefacción de por ejemplo *B. braunii* o *Dunaliella tertiolecta*.

c) Hidrógeno:

Las microalgas poseen las características genéticas, metabólicas y enzimáticas para producir hidrógeno en condiciones anaerobias. Las enzimas hidrogenasas son capaces de producirlo a partir de los protones extraídos del agua, si bien son inhibidas rápidamente por dicho hidrógeno producido. La microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, por ejemplo, es capaz de producir hidrógeno gaseoso en lugar de oxígeno molecular mediante la fotosíntesis cuando hay deficiencia de azufre. Las investigaciones al respecto son recientes y por tanto

los resultados concretos son aún escasos. Se están llevando a cabo investigaciones a escala de laboratorio y desarrollando diferentes métodos para incrementar el rendimiento de la producción y optimizar el proceso. Existen principalmente dos métodos: producción simultánea de oxígeno e hidrógeno y producción en dos etapas, en la segunda de las cuales las algas se ven privadas de azufre.

d) Conversión bioquímica:

La conversión bioquímica de la biomasa de microalgas incluye principalmente la digestión anaerobia y la fermentación alcohólica. En la primera, la biomasa debe presentar, para un buen desarrollo del proceso, una relación C:N apropiada, mientras que para la fermentación con vistas a obtener bioetanol es deseable que la biomasa contenga alto contenido en carbohidratos, ya que éstos son los finalmente transformados en alcohol.

La fermentación anaerobia y la digestión anaerobia son los procesos de aprovechamiento energético, junto con la licuefacción termoquímica, en los que las microalgas se pueden emplear en base húmeda, mientras que otros métodos de recuperación energética, como por ejemplo en la recién comentada producción de biodiesel, implican el secado de la biomasa. Las operaciones de secado de la biomasa son, como veremos, un proceso con un sensible consumo energético que debe ser tenido en cuenta.

La **fermentación alcohólica** es un proceso, llevado a cabo por levaduras, en que los azúcares complejos como el almidón o la celulosa son convertidos en etanol en ausencia de oxígeno. Es un proceso exotérmico que se lleva a cabo en fermentadores a temperaturas bajas (alrededor de los 30°C) y tras el proceso de fermentación el producto obtenido se destila para eliminar aguas y otras impurezas. El producto final contiene un 95% en etanol y puede ser empleado como carburante. Se han obtenido resultados de hasta un 65% de eficiencia en la conversión en etanol de *Chlorella vulgaris*, que supone una buena materia prima por su alto contenido en almidón (aproximadamente un 37% en peso seco). Sin embargo, la biomasa proveniente de microalgas necesita un procesado previo adicional, por lo que la viabilidad de producción de etanol a partir de microalgas es todavía discutida.

Por otro lado, la **digestión anaerobia** es un proceso llevado a cabo por bacterias donde la biomasa es transformada en biogás (un gas que contiene metano y CO₂) junto con trazas de otros gases como H₂S. Tiene lugar en tres pasos: hidrólisis de los compuestos complejos en azúcares, fermentación de estos compuestos en alcohol, ácido acético, ácidos grasos volátiles, hidrógeno gas y CO₂, y metanogénesis, mediante la cual se produce el metano. En la digestión anaerobia se puede emplear biomasa con un 80-90% de contenido en humedad, por lo que hace apropiado el uso de microalgas. Esta idea fue mencionada por primera vez en 1957 por Golueke *et al.*, quien comparó la digestión anaerobia de las microalgas *Chlorella* y *Scenedesmus* con la de los fangos de aguas residuales domésticas. Dicho estudio proporciona unos datos de potencial de biometanización de 0,25-0,50 L CH₄·g SV⁻¹ para las microalgas a 35-50°C y con un tiempo de retención de 11 días. Los sólidos volátiles eliminados fueron un 45%. Los resultados obtenidos con posterioridad (a escala de

laboratorio y a escala industrial) son similares, y las principales causas que desde entonces se atribuyen a los bajos rendimientos son la toxicidad del amonio y el carácter recalcitrante de las paredes celulares de las microalgas. La relación C:N de las algas, que oscila alrededor de 6:1, es un valor menor al recomendado para la digestión anaerobia (30-40), por lo que una posibilidad para mejorar dicho proceso sería la codigestión con residuos de mayor relación C:N, como fango de digestión de depuradoras de agua residual, agua residual de la industria papelera, etc. (Salerno & Nurdogan, 2009). Además, la ventaja de la digestión anaerobia como estrategia de aprovechamiento energético de las microalgas, frente al biodiesel principalmente, es que elimina el paso de extracción de lípidos y su conversión química posterior, lo que podría reducir el consumo energético global. Por otro lado, la posibilidad de reciclar los nutrientes presentes en la fracción líquida resultante potencia la sostenibilidad del proceso.

1.3.5.2 Fijación de carbono

La fijación de CO₂ por parte de todos los organismos fotosintéticos es algo sabido desde largo tiempo atrás. Actualmente, se considera que las plantas contribuyen a la mitigación del 3-6% de las emisiones globales de CO₂. En fijación neta de CO₂, la eficiencia de las microalgas y las cianobacterias es entre 10 y 50 veces mayor que en las plantas debido a las altas tasas de crecimiento que presentan. Además, dicha fijación va asociada a una producción de biomasa, por lo que los fotobiorreactores resultan una herramienta idónea para llevar a cabo la eliminación controlada de CO₂ de gases usando microalgas, que luego pueden usarse para otros fines (digestión anaerobia, producción de biodiesel, etc.). En los últimos años se han llevado a cabo estudios exhaustivos para conocer las tasas de consumo de CO₂ de diversas especies de microalgas en cultivos *batch*, los resultados pueden observarse en la Figura 17.

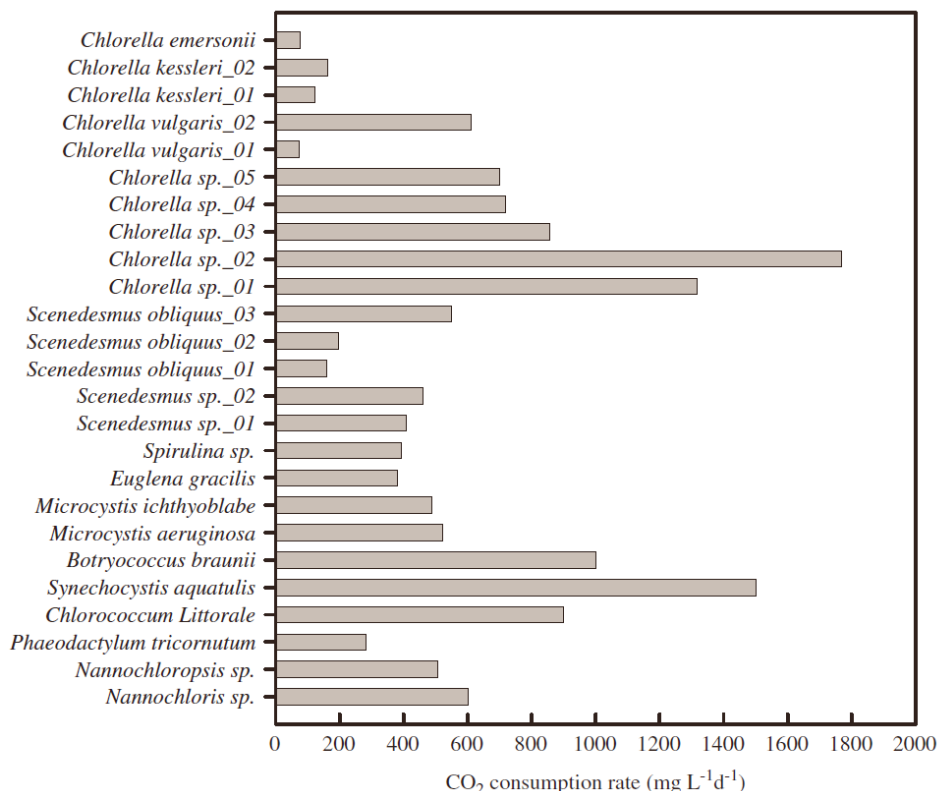


Figura 17. Tasas de consumo de CO₂ de diversos cultivos en batch (Ho *et al.*, 2011).

1.3.5.3 Eliminación de nutrientes

Por otro lado, la eliminación de nutrientes usando cultivos de microalgas también ha sido muy estudiada recientemente. La mayor aplicación en depuración de aguas se centra en la eliminación de nitrógeno y fósforo, ya que estos organismos utilizan los componentes inorgánicos (amonio, nitrito, ortofosfatos) como nutrientes esenciales para su crecimiento. Por tanto, en aguas con concentraciones importantes de nutrientes, las microalgas pueden actuar como tratamiento terciario antes de su vertido al medio natural y evitando así el peligro de eutrofización. Los estudios realizados son mayoritariamente experimentos en *batch* para conocer el porcentaje de eliminación de nitrógeno y fósforo, pero también hay algunos estudios con alimentación en continuo o semi-continuo, llevados a cabo con aguas residuales de distinta naturaleza (ver Tabla 4).

Categoría	Género y especie	Tipo de agua residual	Tipo de proceso	Tiempo de eliminación (d)	Nitrógeno total		Fósforo total		Referencia
					Concentración inicial (mg·L ⁻¹)	Eliminación (%)	Concentración inicial (mg·L ⁻¹)	Eliminación (%)	
Clorofitas	<i>Chlorella</i> sp.	Efluente estiércol digerido	Batch	21	100–240	76–83	15–30	63–75	Wang <i>et al.</i> (2010)
	<i>C. kessleri</i>	Agua artificial	Batch	3	168	8–19 ^b	10–12	8–20 ^c	Lee & Lee (2001)
	<i>C. pyrenoidosa</i>	Agua residual industrial	Batch	5	267	87–89	56	70	Hongyang <i>et al.</i> (2011)
	<i>C. sorokiniana</i>	Agua residual urbana	Batch	10	–	–	22	45–72	Hernandez <i>et al.</i> (2006)
	<i>C. vulgaris</i>	Agua artificial	Batch	1–10	13–410	23–100 ^a	5–8	46–94 ^c	Aslan & Kapdan (2006)
	<i>C. vulgaris</i>	Agua residual industrial	Batch	5–9	3–36	30–95 ^a	112	20–55	Gonzalez <i>et al.</i> (1997)
	<i>C. vulgaris</i>	Agua residual urbana	Batch	2–10	48–1550	55–88	4–42	12–100	Ruiz-Marin <i>et al.</i> (2010); Khan & Yoshida (2008)
	<i>C. reinhardtii</i>	Agua artificial	Batch	10–30	129	42–83 ^a	120	13–14 ^c	Kong <i>et al.</i> (2010)
	<i>Scenedesmus</i> sp.	Agua artificial	Batch	0,2–4,5	14–44	30–100 ^{a,b}	1,4–6,0	30–100 ^c	Zhang <i>et al.</i> (2008)
	<i>S. dimorphus</i>	Agua residual industrial	Batch	9	–	–	112	20–55	Gonzalez <i>et al.</i> (1997)
<i>S. obliquus</i>	Agua residual urbana	Batch	0.2–8	27	79–100 ^a	12	47–98	Ruiz-Marin <i>et al.</i> (2010); Lavoie & de la Noue (1985)	
Cianobacterias	<i>Arthrospira</i> sp.	Agua residual animal	Semi-continuo	–	–	84–96 ^a	–	72–87 ^c	Olguin <i>et al.</i> (2003)
	<i>A. platensis</i>	Agua residual industrial	Batch	15	2–3	96–100 ^a	18–21	87–99 ^c	Phang <i>et al.</i> (2000)
	<i>Oscillatoria</i> sp.	Agua residual urbana	Continuo	14	498	100	76	100	Craggs <i>et al.</i> (1997)
Diatomeas	<i>P. tricornutum</i>	Agua residual urbana	Continuous	14	498–835	80–100	76–116	50–100	Craggs <i>et al.</i> (1997); Craggs <i>et al.</i> (1995)

Tabla 4. Estudios de eliminación de nitrógeno total y fósforo total para diversas especies de microalgas:

(^a) amonio (N-NH₄⁺); (^b) nitrato (N-NO₃⁻), nitrito (N-NO₂⁻); (^c) ortofosfatos (P-PO₄³⁻)

Otros estudios de depuración de aguas mediante cultivos de microalgas (heterótrofas o mixotróficas) han trabajado con aguas de elevada carga orgánica, ya sea de ganadería o agricultura, concluyendo asimismo que la eliminación de materia orgánica es posible.

Incluso algunas experimentaciones con microalgas han concluido que éstas son capaces de asimilar metales pesados del agua residual (hierro, aluminio, magnesio, bario, etc.), llegando a eliminaciones de hasta el 95%. (Richards & Mullins, 2012).

1.3.5.4 Otros productos

Algunas especies de microalgas también ofrecen la posibilidad de obtener productos químicos de alto valor como pigmentos, anitoxidantes, carotenos, polisacáridos, triglicéridos, ácidos grasos, vitaminas, etc., que pueden usarse como materias primas en diferentes procesos industriales, como por ejemplo farmacéuticas, cosmética o nutrición (Barrow & Shahidi, 2007).

En cuanto a productos relacionados con la salud humana, *Spirulina* sp. ha sido recientemente cultivada a gran escala para la elaboración de comida saludable puesto que se ha comprobado que estimula el sistema inmunitario ayudando a prevenir ciertas infecciones virales o el cáncer. Por otro parte, la ingesta de extractos de *Chlorella* sp. también presenta algunos beneficios para la salud humana, observándose un aumento considerable de la concentración de hemoglobina en la sangre y un descenso de los niveles de azúcares.

Otro campo donde resultan de gran importancia los cultivos de microalgas es en la acuicultura. Las microalgas pueden usarse como alimento en algunos cultivos de zooplancton (rotíferos, cladóceros, copépodos, etc.) (De Pawn *et al.*, 1984).

1.4 Modelación de procesos de tratamientos de aguas residuales

1.4.1 Introducción a los modelos de tratamientos de aguas

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 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:

a) Modelos empíricos (black box):

En este tipo de modelos 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.

b) Modelos mecanicistas (white box):

Se 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.

c) Modelos semiempíricos (grey box):

Estos 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. La formulación resultante es 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, de forma general, por una ecuación diferencial ordinaria como la siguiente:

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

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.

θ : 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).

1.4.2 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 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.

A continuación se describen las expresiones matemáticas y la forma general que poseen los modelos matemáticos utilizados para la simulación de las EDAR.

1.4.2.1 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 fue el primero en introducir el concepto de sustrato limitante en el crecimiento, mediante la siguiente expresión:

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

Donde:

μ : es la velocidad específica de crecimiento [t^{-1}].

μ_{\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 puede definirse con la siguiente ecuación:

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

Donde:

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

El significado físico de los parámetros del modelo es el siguiente: “ μ_{\max} ” representa la velocidad máxima específica de crecimiento de los microorganismos 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 (ver Figura 18).

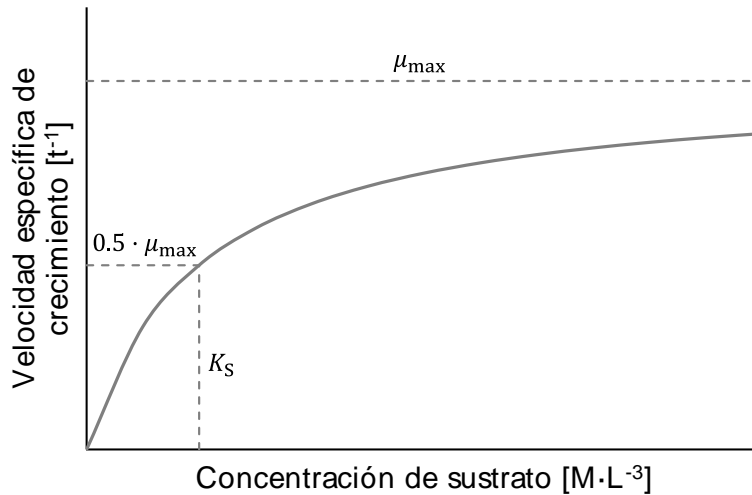


Figura 18. Gráfico de la relación entre la velocidad específica de

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).

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

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 “ μ ”.

- **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):

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

En la modelación de los procesos que tienen lugar en los sistemas de tratamiento de aguas residuales suelen emplearse los modelos interactivos, en los que 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 y su expresión es la siguiente:

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

Donde:

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

Los factores ambientales que más influencia tienen sobre los parámetros cinéticos de los microorganismos que actúan en la depuración del agua residual 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. La inhibición por pH descrita por esta función es simétrica a ambos lados del pH óptimo de crecimiento y se representa mediante la siguiente expresión, que es la más usada comúnmente en los modelos de tratamiento de aguas:

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

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.

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 sólo 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 (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 y su expresión es:

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

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} ”.

θ : es el coeficiente de temperatura.

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

Otra función distinta que 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). 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.

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

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].

La luz es un parámetro muy importante que afecta al crecimiento de las microalgas. Para modelarlo existen diversas fórmulas. Algunas de las más comunes son:

- **Monod (1942):** es análoga a la que se ha mencionado anteriormente, pero siendo ahora “ I ” la intensidad de luz que alcanza a las microalgas e “ $K_{s,I}$ ” la constante de semisaturación para la luz:

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{I}{K_{s,I} + I}$$

- Andrews (1968): esta cinética permite modelar la inhibición en el crecimiento debida a un exceso en la intensidad de luz “ I ”.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{I}{K_{s,I} + I + I^2/K_{I,I}}$$

Donde:

$K_{I,I}$: es el coeficiente de inhibición por luz.

- Smith (1936): presenta una forma muy similar a la de Monod y su expresión sirve para estimar la producción instantánea en función de la luz incidente:

$$P_m = P_m^B \cdot \frac{\alpha I}{(P_m^B + \alpha^2 I^2)}$$

Donde:

P_m : es la tasa producción instantánea normalizada.

P_m^B : es la tasa producción a la intensidad de luz óptima.

α : es la pendiente inicial de la curva de producción frente a la intensidad.

- Peeters & Eilers (1978): es una fórmula empírica que relaciona el efecto de la luz sobre la tasa de crecimiento de las microalgas, y su expresión es:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{I}{I_{opt}} \cdot e^{(I-I_{opt})}$$

Donde:

μ_{\max} : es la tasa de crecimiento máxima.

I_{opt} : es la intensidad de luz óptima.

- Platt & Jassby (1976): se trata de una función tangente hiperbólica:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \tanh\left(\frac{\alpha \cdot (I - I_c)}{\mu_{\max}}\right)$$

Donde:

I_c : es la intensidad de corte de la curva de crecimiento-intensidad.

- Steele, (1965): sirve para tener en cuenta la influencia de la luz en el proceso de crecimiento de las microalgas. En esta ecuación, la atenuación de la luz se calcula con la Ley de Lambert-Beer integrada a lo largo de todo el ancho “ d ” del

fotobiorreactor, como se usa en el estudio de la dinámica de la luz en el crecimiento de las microalgas de Benson & Rusch (2005):

$$F_{\text{luz,GAP}} = \frac{I_{0,s} \cdot (1 - e^{-(k_w + k_b \cdot X_{\text{TSS}}) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot X_{\text{TSS}}) \cdot d} \cdot e^{\left(1 - \frac{I_{0,s} (1 - e^{-(k_w + k_b \cdot X_{\text{TSS}}) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot X_{\text{TSS}}) \cdot d} \cdot \frac{1}{I_{\text{Optimo}}}\right)}$$

Donde:

$I_{0,s}$: es la intensidad de luz en la superficie del fotobiorreactor (medida en $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

I_{Optima} : es la intensidad de luz con la que se consigue la máxima tasa de crecimiento (medida en $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

k_w : es el coeficiente de atenuación del agua (en m^{-1}).

k_b : es el coeficiente de atenuación de la biomasa (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

X_{SST} : es la concentración de sólidos suspendidos totales ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

d : es el ancho del fotobiorreactor (m).

1.4.2.2 Formato y notación de los modelos

La forma ampliamente aceptada para presentar los modelos que representan los procesos biológicos que tienen lugar en los tratamientos de aguas residuales es, por sencillez y facilidad de estructuración, la notación matricial. La utilidad de esta modalidad de presentación de modelos fue demostrada en 1987 por el IAWQ¹ *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 " $v_{i,j}$ " 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 5 se puede ver un ejemplo de esta notación con el crecimiento de las bacterias heterótrofas (X_H) en un medio aerobio utilizando sustrato soluble biodegradable (S_S) 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. 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.

¹ *International Association on Water Quality*, actualmente IWA (*International Water Association*).

Componente $i \rightarrow$	1 X_H	2 S_S	3 S_{O_2}	Velocidad de crecimiento (r_j)
Proceso $j \downarrow$	Biomasa (mg DQO·L ⁻¹)	Sustrato (mg DQO·L ⁻¹)	Oxígeno disuelto (mg O ₂ ·L ⁻¹)	(mg DQO·L ⁻¹ ·d ⁻¹)
1 Crecimiento aerobio	1	$-\frac{1}{Y_H}$	$-\frac{1 - Y_H}{Y_{HO}}$	$\mu \cdot \frac{S_S}{K_{S,S} + S_S} \cdot X_H$
2 Lisis	-1	1		$b \cdot X_H$

Tabla 5. Notación matricial para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias.

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 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 “μ”, 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:

$$\sum_{i=1}^n v_{j,i} \cdot i_{c,i} = 0$$

Donde:

$v_{j,i}$: 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 de un proceso se muestran en una tabla que recibe el nombre de matriz de composición. En Tabla 6 se presenta la matriz de composición del ejemplo anterior:

Componente $i \rightarrow$		X_H	S_S	S_{O_2}
Material $c \downarrow$	Unidades	g DQO	g DQO	g O_2
DQO	g DQO	1	1	-1

Tabla 6. Matriz de composición para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias.

1.4.3 Modelación matemática de los tratamientos de aguas residuales

Para modelar una EDAR completa puede procederse de dos maneras:

1. Utilizar modelos diferentes para cada línea de tratamiento (línea de aguas y línea de fangos). El problema de esto es que se necesita encontrar un punto de conexión entre los distintos modelos, lo que no suele ser siempre una tarea fácil.
2. Utilizar un modelo único (modelo global) para todas las unidades de tratamiento, que debe incluir todos los procesos que tienen lugar en una EDAR (línea de aguas + línea de fangos).

Entre los modelos empleados para simular la línea de aguas, los más ampliamente aceptados por la comunidad científica incluyen los modelos ASM (*Activated Sludge Model*). El modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987), considera dos grupos de bacterias (heterótrofas y autótrofas) y contempla los procesos de eliminación de materia orgánica y nitrógeno en la línea de aguas por parte de éstas.

Debido al éxito del modelo ASM1 y a la cantidad de artículos publicados sobre la eliminación biológica de fósforo que tenían lugar, el grupo de trabajo de modelación matemática de la IWA se encargó del desarrollo del 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).

Sin embargo, el ASM2 no considera la capacidad desnitrificante de las bacterias PAO. 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.*, 2000), 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 de la línea de aguas de una EDAR.

El modelo ASM1 poseía alguna carencia propia de su precocidad, y es por ello que unos años después se actualizó incluyendo nuevos procesos como son el almacenamiento de compuestos orgánicos en el interior de las bacterias y la respiración endógena. Esta nueva versión del modelo ASM1 se denominó Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) (Gujer et al., 1999). Pese a la inclusión de nuevos procesos que ofrecía el ASM3, se trata de un modelo poco utilizado en la actualidad, puesto que significó un aumento de la complejidad del modelo sin un aporte de mejoras significativas.

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 el modelo propuesto por el grupo de investigación de la Universidad de Delft (Holanda) denominado *Technical University of Delft Model*. Dicho modelo se confeccionó a partir del ASM2d pero incluía un modelo más definido del metabolismo de las bacterias PAO, introduciendo como componente el glicógeno.

Por otro lado, otro grupo de modelos que se han utilizado en la modelación de una EDAR han sido los correspondientes a la digestión anaerobia que tiene lugar en la línea de fangos. Uno de estos modelos fue el descrito en Costello *et al.* (1991), que incluye los procesos anaerobios que desarrollan las bacterias acidogénicas, acetogénicas y metanogénicas. Más tarde, 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.

Pero sin duda, el modelo más utilizado para la modelación de la digestión anaerobia ha sido el *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.

Los modelos globales, que permiten englobar todos los procesos en un único modelo, de forma que permiten simular a la vez tanto procesos biológicos de la línea de aguas como la de fangos, incluso procesos físicos como la filtración o la sedimentación y químicos como la precipitación de solutos. Se trata de modelos más complejos que los primeros, puesto que contemplan la interacción de múltiples grupos de bacterias (heterótrofas, autótrofas acidogénicas, acetogénicas, metanogénicas, etc.) pudiendo aparecer procesos de competencia entre ellas.

Dentro de los modelos globales encontramos el *Biological Nutrient Removal Model No. 1* (BNRM1) y *Biological Nutrient Removal Model No. 2* (BNRM2) (Seco *et al.*, 2004 y Barat *et al.*, 2013, respectivamente), ambos publicados por el grupo de investigación CALAGUA, y también el ASDM (Jones & Takács, 2004; Jones *et al.*, 2007).

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, es posible optimizar el funcionamiento global de la EDAR. 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

El modelo BNRM2 resulta una actualización y mejora del BNRM1, e incluye la modelación de los siguientes procesos biológicos para la eliminación de materia orgánica y nutrientes (N y P), entre los que se encuentran:

- 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, acetato y productos de la fermentación.
- Crecimiento de las bacterias amonioxidantes y nitritoxidantes (nitrificación en dos etapas).
- Almacenamiento de PHA por las bacterias PAO.
- Almacenamiento de PP por las bacterias PAO.
- Crecimiento de las bacterias PAO en condiciones aerobias y anóxicas.
- Muerte de los distintos grupos de bacterias.
- Lisis de PHA y PP.

Recientemente se ha realizado una ampliación del modelo BNRM2 incluyendo los procesos anaerobios llevados a cabo por las bacterias sulfatorreductoras. La versión del modelo BNRM2 ampliado puede consultarse en el documento de tesis doctoral desarrollado por Durán (2013).

1.4.4 Modelación matemática del crecimiento de microalgas

Los modelos de microalgas existentes varían en complejidad, desde los que sólo modelan la influencia de una sola variable en el crecimiento de las microalgas, como por ejemplo la luz (Grima et al, 1994; Huesemann et al, 2013), hasta modelos que incorporan la influencia de múltiples variables como serían la luz combinada con la disponibilidad de nutrientes, la temperatura y el pH (Ambrose, 2006; Wolf et al., 2007; Quinn et al., 2011; Broekhuizen et al., 2012; Guest et al., 2013 o Decostere et al., 2013).

A pesar de la complejidad que suponen los modelos que incluyen la influencia de múltiples factores en el crecimiento de las microalgas, la mayoría de ellos todavía dejan de tener en cuenta otros aspectos importantes relacionados con el crecimiento y sus aplicaciones. Como ejemplo, el modelo de PHOBIA, desarrollado por Wolf et al. (2007), es un modelo de *biofilm* que incluye el crecimiento de las bacterias heterótrofas, las bacterias nitrificantes y las microalgas, pero no tiene en cuenta el crecimiento de algas a partir de fosfatos, por lo que resulta insuficiente para aplicaciones como el tratamiento terciario de una EDAR.

Por otro lado, el *IWA River Water Quality Model No. 1* que se describe en Broekhuizen et al. (2012), desarrollado para simular un estanque de algas de alta velocidad a escala piloto, es un modelo que representa el pH, carbono, oxígeno, nitrógeno y fosfato. Ambos modelos calculan la biomasa de microalgas como DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), lo que permite el cierre de los balances de materia entre los diferentes componentes orgánicos y grupos microbianos. Sin embargo, en estos dos modelos, el crecimiento a partir de nutrientes se describe a través de cinéticas de Monod, y no se tienen en cuenta la captación y el almacenamiento de los nutrientes, ni el crecimiento de estos nutrientes almacenados (factores cruciales para predecir la recuperación de nutrientes de las aguas residuales).

El modelo desarrollado por Droop (1973) describe la absorción y almacenamiento de nutrientes por parte de las microalgas, así como el crecimiento de esos nutrientes almacenados internamente hasta un máximo. La expresión de crecimiento que propuso Droop y que considera la relación entre la tasa de crecimiento y el contenido de nutrientes almacenados intracelularmente es:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \left(1 - \frac{K_Q}{Q_{cq}}\right)$$

Donde:

μ : es la velocidad específica de crecimiento [t^{-1}].

μ_{\max} : es la velocidad máxima específica de crecimiento [t^{-1}].

K_Q : es el contenido mínimo de nutrientes que se puede almacenar intracelularmente [$\text{M}\cdot\text{L}^{-3}$].

Q_{cq} : es el contenido de nutrientes que lleva almacenado intracelularmente [$\text{M}\cdot\text{L}^{-3}$].

Otros modelos que incluyen limitación de nutrientes y se basan en el enfoque de Droop son los de Ambrose (2006), Quinn *et al.* (2011) o Guest *et al.* (2013). Sin embargo, ninguno de estos modelos incluyen el crecimiento de las bacterias, por lo que el acoplamiento con un modelo para simular EDAR puede fallar debido a que no consideran las sinergias entre los diferentes microorganismos, como por ejemplo la disponibilidad de carbono inorgánico o de luz.

Aunque varios estudios informan del crecimiento de algas a partir de diferentes sustratos orgánicos (Mata *et al.*, 2010; Brennan & Owende, 2010), ninguno de los modelos tiene en cuenta el crecimiento de las algas mixotrófico o heterótrofo. Fuentes de carbono orgánicos como la glucosa o acetato pueden mejorar el crecimiento de algas en cierta medida, pero pueden convertirse en inhibidores para ciertas especies de microalgas en altas concentraciones. En este sentido, Moya *et al.* (1996), propuso un modelo simple que tiene en cuenta la tasa de crecimiento de microalgas como una función de la luz (crecimiento autótrofos) y acetato (crecimiento heterótrofos). Si bien este modelo sería útil para predecir el crecimiento de algas heterotrófica, no permite describir el efecto de la disponibilidad de nutrientes.

En general, el efecto de la luz sobre el crecimiento de las microalgas se ha incluido en los modelos mediante el uso de expresiones que presentan diferentes parámetros. En ciertos casos, estas expresiones incluyen el concepto de inhibición de la luz a través del cultivo de microalgas, como son las formulaciones de Steele, Peeters y Eilers o Haldane (Ambrose *et al.*, 2006, Bouterfas *et al.*, 2002).

El modelo ASM-A presentado por Wágner *et al.* (2014) describe el crecimiento de microalgas verdes siguiendo la metodología del ASM-2d (Henze *et al.*, 2000). Este modelo añade tres componentes nuevos al modelo ASM-2d:

- X_{ALG} [mg DQO·L⁻¹]: biomasa algal.
- $X_{ALG,N}$ [mg N·L⁻¹]: nitrógeno almacenado intracelularmente por las microalgas. Se considera un valor máximo de acumulación de nitrógeno.
- $X_{ALG,PP}$ [mg N·L⁻¹]: fósforo almacenado intracelularmente por las microalgas (en forma de polifosfatos, básicamente). Se considera un valor máximo de acumulación de fósforo.

Asimismo, el ASM-A considera un total de 6 procesos para representar el crecimiento de las microalgas, estos son:

- **Toma y almacenamiento de nitrógeno a partir de amonio.** El modelo considera que las algas toman preferentemente amonio en su crecimiento.

- **Toma y almacenamiento de nitrógeno a partir de nitrato.** El modelo considera que las algas también pueden tomar y almacenar nitrógeno a partir de nitratos cuando haya ausencia de amonio en el medio.
- **Toma y almacenamiento de fósforo.** El otro nutriente esencial que toman las algas para crecer es el fósforo a partir de ortofosfatos, almacenándolo internamente.
- **Crecimiento fotoautótrofo.** La limitación de nutrientes se describe mediante el modelo de Droop, asumiendo que el crecimiento depende de las reservas internas de los distintos nutrientes (N y P). La tasa de nutrientes decrece junto con las reservas internas hasta que se llega a un mínimo en la biomasa algal ($X_{ALG,Nmin}$ y $X_{ALG,Pmin}$). La toma de carbono inorgánico disuelto se modela mediante una cinética de Monod. La influencia de la luz viene representada mediante la ecuación de Steele.
- **Crecimiento heterótrofo.** El modelo considera que las algas pueden crecer a partir de una fuente de carbono orgánico rápidamente biodegradable, aunque, para altas concentraciones existe cierta inhibición del proceso. Esta inhibición bien representada mediante el modelo de Haldane. El oxígeno actúa como sustrato en el crecimiento heterótrofo, y su efecto en la tasa de crecimiento se describe mediante una cinética de Monod. Se incluye una inhibición del proceso en presencia de luz.
- **Desaparición de algas.** En la desaparición de algas se incluye todas las formas de pérdida de biomasa algal y requerimientos energéticos no relacionados con el crecimiento (mantenimiento de la biomasa, pérdida de biomasa durante la respiración durante la fase oscura, depredación, muerte y lisis).

El modelo que se presentará en este trabajo tiene ciertos parecidos al ASM-A, puesto que también contempla el almacenamiento interno de nutrientes, y tiene en cuenta el efecto de la luz sobre el crecimiento mediante la ecuación de Steele.

En Tabla 7 se resumen las características principales de los modelos de microalgas que se han descrito.

Modelos	Crecimiento autótrofo											Crecimiento heterótrofo	Crecimiento de bacterias			pH	
	Nutrientes				Carbono inorgánico disuelto	Luz							X _H	X _A	X _{PAO}		
	Droop	Monod	Acumulación N	Acumulación P		Monod	Haldane	Steele	P&E	P&J	Smith						
Moya <i>et al.</i> (1996)																	
Bouterfas <i>et al.</i> (2002)																	
Ambrose <i>et al.</i> (2006)																	
Wolf <i>et al.</i> (2007)																	
Bougaran <i>et al.</i> (2010)																	
Quinn <i>et al.</i> (2011)																	
Broekhuizen <i>et al.</i> (2012)																	
Guest <i>et al.</i> (2013)																	
Decostere <i>et al.</i> (2013)																	
Van Wageningen <i>et al.</i> (2014)																	
Wagner <i>et al.</i> (2014)																	

Tabla 7. Revisión bibliográfica de modelos de crecimiento de microalgas.

1.5 Softwares para la simulación del tratamiento de aguas residuales

En la actualidad existen diversos *softwares* o programas comerciales que permiten simular la mayoría de los procesos biológicos, químicos y físicos que tienen lugar en una EDAR. Estos *softwares* incluyen algunos de los modelos matemáticos que se han mencionado anteriormente.

A continuación se describen los programas para simulación de tratamientos de aguas residuales más utilizados actualmente, ninguno de los cuales permite simular la recuperación de nutrientes a partir de cultivos de microalgas.

1.5.1 BioWin

BioWin es uno de los simuladores de tratamiento de aguas residuales que más éxito ha cosechado en los últimos tiempos. Este fue uno de los primeros programas comerciales capaz de simular de forma conjunta los procesos biológicos, físicos y químicos que se dan en una EDAR con un modelo determinístico global.

Para ello, BioWin utiliza un modelo biológico principal que supone el núcleo del cálculo, y está respaldado por modelos de procesos secundarios que se encargan de modelar el pH, equilibrio de las especies químicas, interacciones gas-líquido, etc. La interfaz de usuario de BioWin (Figura 19) proporciona alta facilidad de uso y la posibilidad de salidas gráficas y análisis de datos.

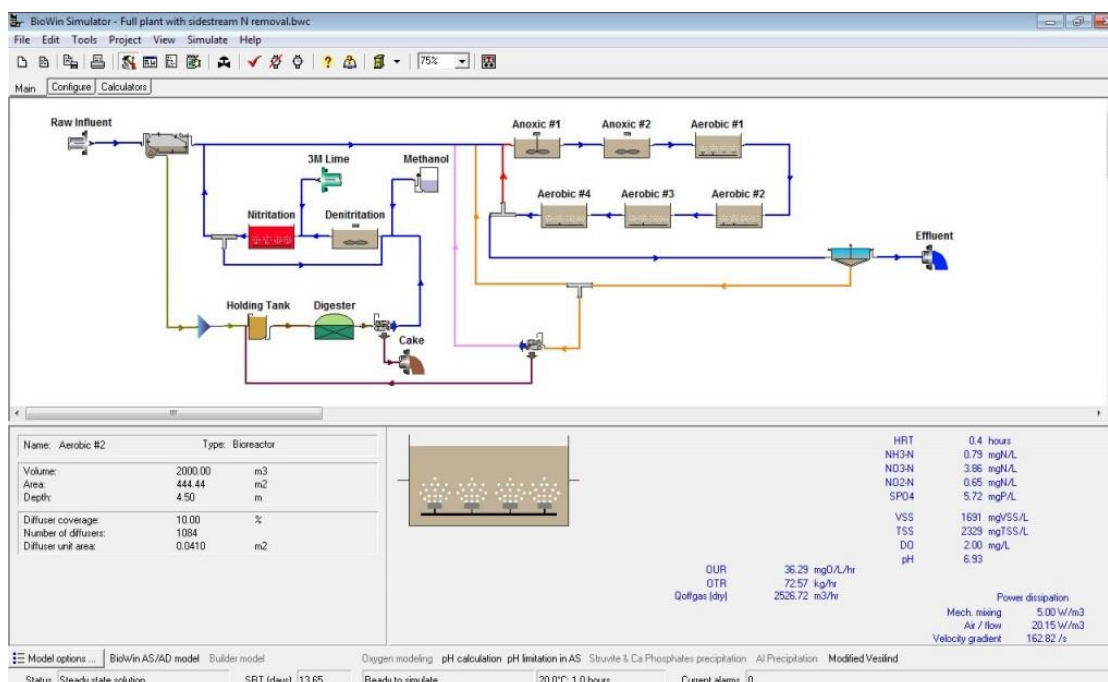


Figura 19. Interfaz de BioWin.

1.5.2 West

Al igual que BioWin, West permite modelar de forma conjunta procesos biológicos, físicos y químicos. Cuenta con una biblioteca de modelos la cual incluye el modelo ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3, ASM3 Bio-P y ADM1; así como una aplicación que permite generar modelos propios. La cantidad de iconos e imágenes que forman la interfaz de West de usuario (Figura 20) es completamente personalizable, y cuenta con una salida de información y tratamiento de datos muy completa.



Figura 20. Interfaz de West.

A primera vista, no existen diferencias en el propósito y funcionamiento general entre el software BioWin y West, aunque el tratamiento de los datos es muy diferente entre ellos.

1.5.3 AquaSim

A diferencia de los anteriores, AquaSim no tiene una interfaz de usuario tan centrada en la simulación y diseño de EDAR (ver Figura 21). En este caso se presenta un enfoque más general de simulación de los sistemas de aguas, lo que permite simular procesos, tanto en sistemas industriales como en sistemas naturales (ríos, lagos, etc.).

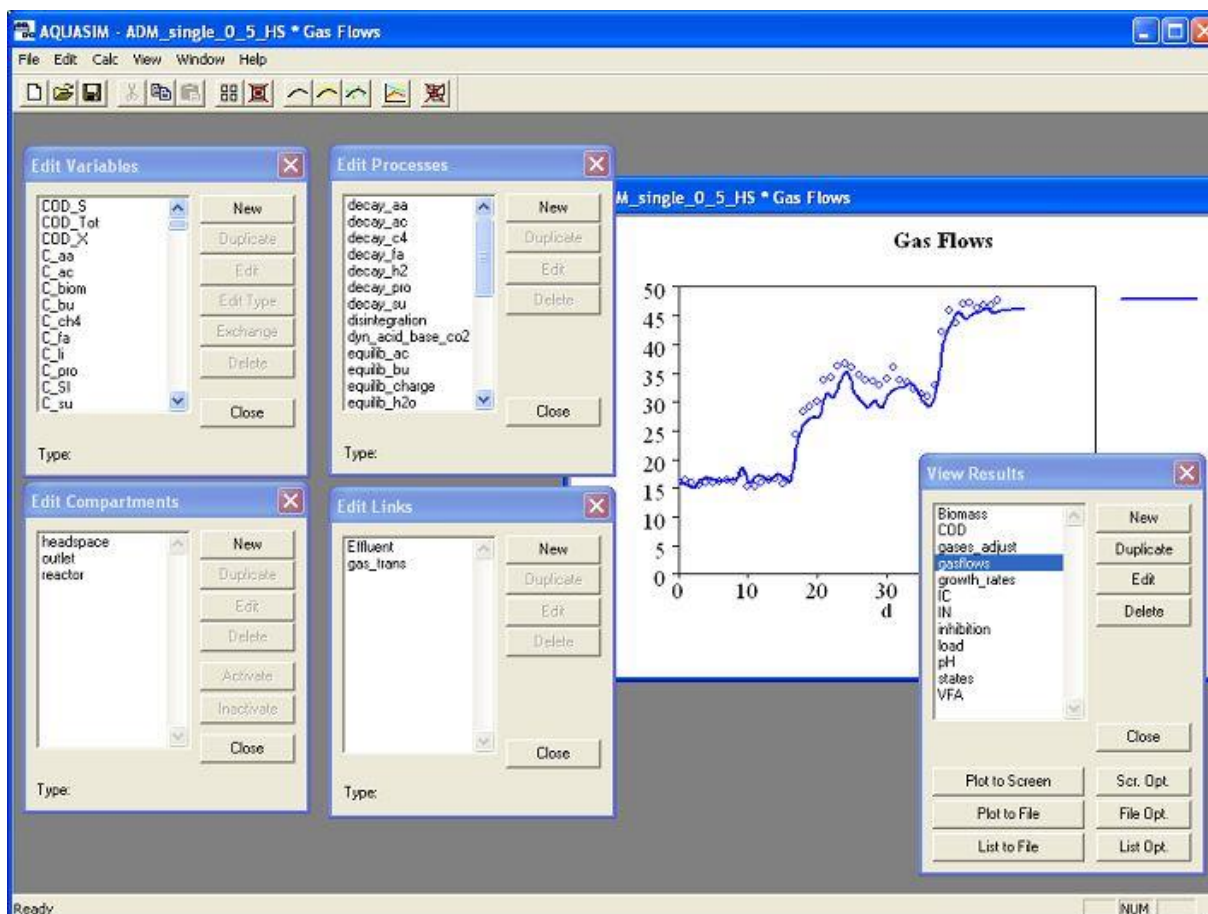


Figura 21. Interfaz de AquaSim.

Con AquaSim es posible simular un sistema aislado de proporciones definidas, pero también unirlo a otros y simular el conjunto. Además, este *software* permite tratar sistemas de muy diferente naturaleza: reactores agitados, reactores con un sistema de *biofilm* o advectivo-difusivo; columnas de sustrato, secciones de un río, lagos estratificados, etc. Los enlaces advectivos se utilizan para flujos directos entre dos sistemas, mientras que los difusivos se utilizan para simular procesos de membrana.

El programa permite crear o ampliar un modelo propio con el que definir una serie de variables, componentes y procesos que actúen en cada compartimento. La salida de datos permite, en cierta medida, exportar gráficos o archivos de texto con los datos.

En términos generales puede decirse que AquaSim no resulta tan intuitivo como los dos anteriores para simular una EDAR, por lo que su uso puede verse limitado por el conocimiento del usuario, lo que no impide que sea igualmente eficiente para simular a manos de un investigador experimentado.

1.5.4 DESASS

DESASS es un simulador de EDARs diseñado y optimizado con múltiples aplicaciones como son la investigación de los procesos de eliminación de materia orgánica y nutrientes presentes en aguas residuales, la evaluación de EDARs, la operación de entrenamiento de personal, propósitos educativos (con un particular énfasis en la velocidad de cálculo, presentación gráfica y fácil manejo), entre otras.

Dicho *software* tiene implementado un algoritmo de modelación matemática basado en el modelo biológico general BNRM2 ampliado (Durán, 2013), y 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 22 se muestra la pantalla de diseño del software de simulación DESASS, con un ejemplo ilustrativo.

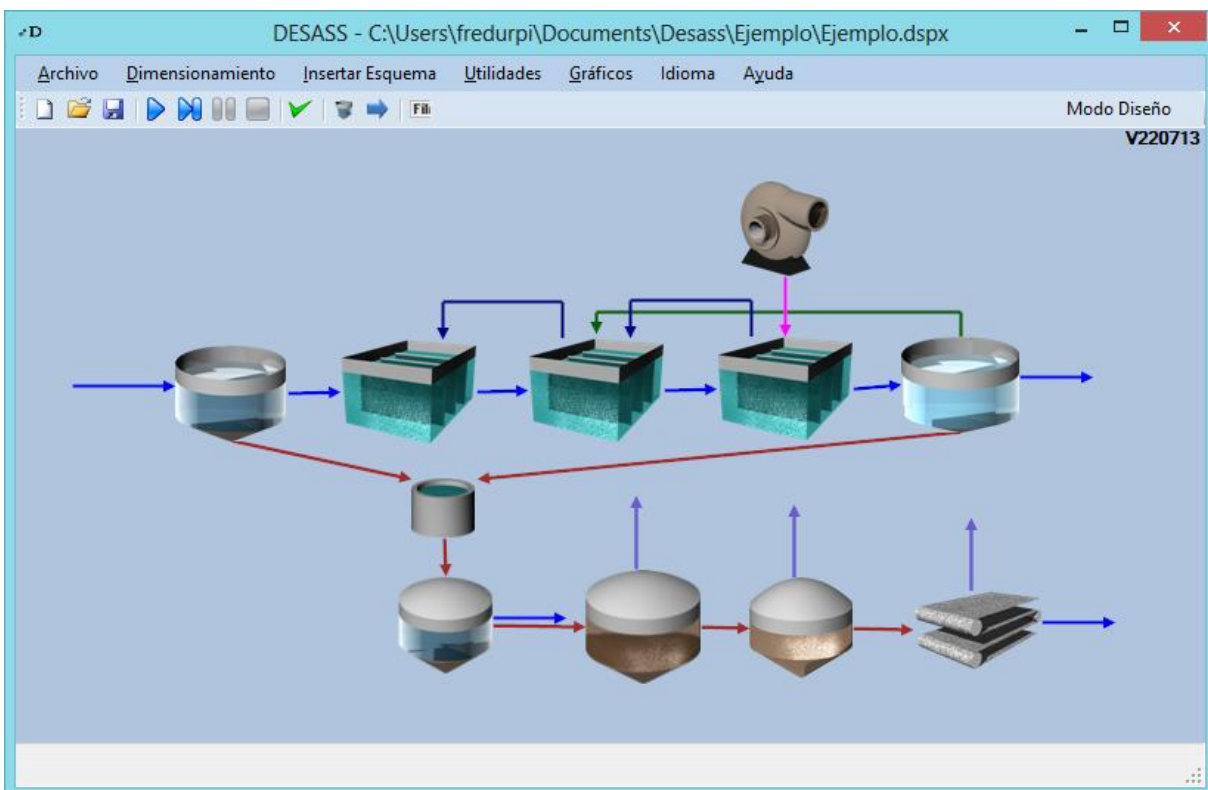


Figura 22. Pantalla de diseño del simulador DESASS (versión 7.1).

Las principales características de DESASS son:

- Permite representar gráficamente tanto en régimen estacionario como en régimen transitorio, la evolución de las variables de los procesos. Entre éstas se incluyen las concentraciones en los reactores y en el efluente de las variables del modelo BNRM2a.
- 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 diaria, 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. Asimismo, 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.

OBJETIVOS

2 **Objetivos**

Los cultivos de microalgas resultan ser una tecnología sostenible que ofrece soluciones a algunos de los problemas presentes en la sociedad como son la necesidad de eliminación de nutrientes en los vertidos de aguas residuales, o la generación de biocombustibles que sustituyan a los cada vez más demandados hidrocarburos.

Sin embargo, en comparación con el gran número de modelos existentes para los sistemas de fangos activados y digestión anaerobia, la modelación del crecimiento de las microalgas apenas ha sido abordada por la comunidad científica.

En este sentido, el grupo de investigación CALAGUA ha desarrollado un modelo que trata de representar la recuperación de nutrientes que permiten los procesos de crecimiento de microalgas, considerando el almacenamiento de diversos componente intracelulares como son lípidos y clorofila, entre otros. Con dicho modelo se pretende poder predecir la producción de biomasa algal y la recuperación de nutrientes (nitrógeno y fósforo principalmente) que se deriva de dicho crecimiento.

El objetivo principal que se persigue con este Trabajo Final de Máster es la modificación del programa informático DESASS incorporando el modelo de algas desarrollado en el seno de CALAGUA, para que sea posible simular el proceso de crecimiento de microalgas en el tratamiento de agua residual. De esta manera se dispondrá de un modelo general que permita representar conjuntamente el comportamiento de algas y bacterias, simulando la competencia entre ambas. Para ello, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son los siguientes:

- Incorporación del modelo de microalgas al modelo BNRM2 ampliado.
- Implementar en el programa DESASS un modelo para la simulación de crecimiento de microalgas desarrollado por el grupo de investigación CALAGUA.
- Desarrollar un elemento nuevo en DESASS, el fotobiorreactor, que permita simular el proceso de crecimiento de las microalgas.
- Realizar simulaciones con el fotobiorreactor, variando distintos parámetros.
- Analizar cómo predice el modelo implementado el efecto de diversos parámetros (TRC, pH, temperatura y luz) sobre el crecimiento de las microalgas.

**IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO
DE CRECIMIENTO DE MICROALGAS
EN EL SOFTWARE DESASS**

3 Implementación del modelo de crecimiento de microalgas en el software DESASS

A continuación se detalla el trabajo de programación que se ha desarrollado en el presente Trabajo Fin de Máster, siendo la parte más importante del mismo la modificación del código del software DESASS.

En primer lugar se describe el modelo matemático que se pretende implementar en DESASS para simular los procesos biológicos llevados a cabo por las microalgas mediante notación matricial y siguiendo la nomenclatura propuesta por Corominas *et al.* (2010). Dicho modelo permite la simulación del crecimiento de las microalgas fotoautótrofas (no considera la posibilidad de crecimiento heterótrofo) considerando los principales procesos de crecimiento y de muerte.

Además, se describe su incorporación al modelo BNRM2 ampliado y su inclusión en el programa DESASS. El objetivo de esta modificación es que el modelo matemático que utiliza DESASS permita simular los procesos biológicos asociados a las microalgas conjuntamente con los procesos llevados a cabo por las bacterias en una depuradora de agua residual e incluso con los procesos de sedimentación que en ella se generan.

Tras realizar la implementación, se realizarán diversas simulaciones con el fotobiorreactor en el *software* DESASS donde se variarán diversos parámetros de diseño y operación y se analizarán los resultados obtenidos.

3.1 Descripción del modelo de crecimiento de microalgas

El modelo elegido para ser introducido en el *software* DESASS consiste en un modelo, desarrollado en el grupo de investigación CALAGUA.

En la Figura 23 se muestra un esquema que trata de resumir los componentes principales del modelo y visualizar las interacciones entre ellos.

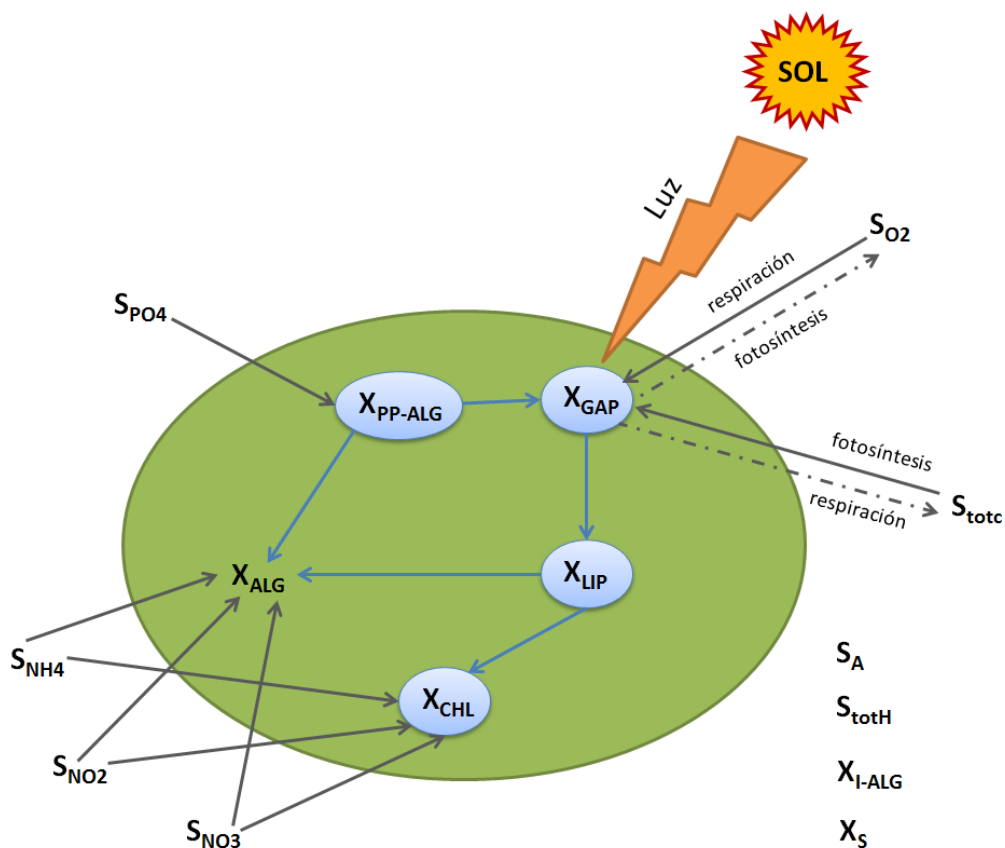


Figura 23. Esquema general de los componentes principales del modelo de crecimiento de microalgas.

3.1.1 Componentes del modelo

El modelo utilizado para representar los procesos biológicos llevados a cabo por las microalgas consta de un total de 15 componentes, 8 solubles ($S_?$) y 7 suspendidos ($X_?$).

a) Componentes solubles, S :

- S_{O_2} [$mg\ O_2 \cdot L^{-1}$]: Oxígeno disuelto. Este componente puede ser consumido y producido por las microalgas.
- S_A [$mg\ DQO \cdot L^{-1}$]: Ácidos volátiles. En este componente están incluidos el acetato y el ácido acético.
- S_{totH} [$mol_H \cdot L^{-3}$]: Protón. Suma de los protones libres más los protones contenidos en el resto de especies:

$$S_{totH} = [H^+] - [OH^-] + [HAc] - [NH_3] + 3 \cdot [H_3PO_4] + 2 \cdot [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [H_2CO_3]$$

En el programa MINTEQA2 (que es el programa externo que utiliza DESASS para el cálculo de pH y del equilibrio), las especies acetato y CO_3^{2-} , contienen cero protones, y por lo tanto, no están incluidas en la ecuación anterior.

- **S_{totc} [mol_C·L⁻¹]:** Carbono inorgánico. Representa la concentración de todas las especies que forman el sistema ácido-base del carbonato (carbonato, bicarbonato y ácido carbónico). El H₂CO₃ en agua se encuentra principalmente en forma de CO₂ (depende del pH), por lo que su concentración también está incluida en este componente. Las algas utilizan el CO₂ en su metabolismo (fijación de carbono inorgánico para la formación de materia orgánica), pero también pueden generarlo durante la fase de respiración.
- **S_{NH4} [mg N·L⁻¹]:** Amonio. Se consume como nutriente en el crecimiento de las microalgas y en la generación de clorofila y se genera en la lisis de dichos componentes.
- **S_{NO2} [mg N·L⁻¹]:** Nitrito soluble (NO₂⁻) medido como N. Este componente lo pueden tomar como nutriente en la generación de clorofila y en el crecimiento de las microalgas.
- **S_{NO3} [mg N·L⁻¹]:** Nitrato soluble (NO₃⁻) medido como N. Este componente lo pueden tomar como nutriente en la generación de clorofila y en el crecimiento de las microalgas.
- **S_{PO4} [mg P·L⁻¹]:** Fosfato medido como P. Representa el fósforo inorgánico soluble, principalmente ortofosfatos. Está sujeto a equilibrio químico, pudiendo aparecer como H₂PO₄⁻ o HPO₄⁻² dependiendo del pH.

b) Componentes suspendidos, X:

- **X_{ALG} [mg DQO·L⁻¹]:** Microalgas. Son organismos fotoautótrofos, es decir, obtienen la energía de la luz mediante el proceso de fotosíntesis y se desarrollan a partir de materia inorgánica. Acumulan gliceraldehido trifosfato (GAP) en la fotosíntesis que luego utilizan para la formación de reservas de lípidos. En el crecimiento, el fósforo procede del polifosfato, mientras que el nitrógeno procede del amonio, nitrito o nitrato en disolución.
- **X_{GAP} [mg DQO·L⁻¹]:** Gliceraldehido trifosfato (GAP). Este componente representa el primer producto de la fotosíntesis y su formación deriva de la fijación del carbono inorgánico soluble en el agua. Es almacenado intracelularmente por las microalgas antes de ser usado en su metabolismo para generación de lípidos. El GAP no está considerado dentro del componente X_{ALG}. Su fórmula química es C₃H₇O₆P.
- **X_{LIP} [mg DQO·L⁻¹]:** Lípidos intracelulares. Las microalgas consumen este componente para obtener energía en los procesos de respiración. Estos lípidos no están considerados dentro del componente X_{ALG}. Como fórmula empírica del X_{LIP} se toma la C₅₁H₉₈O₆.

- **X_{CHL} [mg DQO·L⁻¹]:** Clorofila intracelular. Es el componente de las microalgas encargado de realizar la fotosíntesis y, como los dos anteriores, no está considerado dentro del componente X_{ALG} . Su fórmula química es $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$.
- **$X_{\text{PP-ALG}}$ [mg P·L⁻¹]:** Polifosfato intracelular. El modelo considera que el fósforo necesario para el crecimiento de las microalgas es tomado de estas reservas de polifosfatos intracelulares. Su fórmula química es $\text{K}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{PO}_3$.
- **X_{S} [mg DQO·L⁻¹]:** Materia orgánica lentamente biodegradable que se produce en la lisis de la biomasa algal.
- **$X_{\text{I-ALG}}$ [mg DQO·L⁻¹]:** Materia orgánica inerte que se produce en la lisis de la biomasa algal. Se ha considerado un componente aparte de la X_{I} correspondiente a las bacterias que se considera en el modelo BNRM2 ampliado, ya que es esperable que el debris de las microalgas, dada su particular composición, tenga una composición bastante diferente al de las bacterias.

3.1.2 **Materiales a conservar**

Los materiales a conservar en el modelo y que nos definirán las correspondientes ecuaciones de continuidad, son:

- **DQO:** medida como mg DQO.
- **Nitrógeno:** medido como mg N.
- **Fósforo** medido como mg P.
- **Carbono:** medido como moles C.
- **Protones totales:** medidos como moles de protones totales.

Hay que tener en cuenta que $H_T^+ \neq H^+$. El primer término representa la concentración total de protones, mientras que el segundo término se corresponde con los protones libres con los que se calcula el pH:

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

Todos los materiales descritos se conservarán en todos los procesos del modelo, sin contar los protones totales.

La estequiometría del modelo desarrollado se basa en la conservación de los cinco materiales citados. Mediante la aplicación de la ecuación de continuidad se determinan los coeficientes estequiométricos de los componentes que intervienen en cada proceso:

$$\sum_{i=1}^n v_{j,i} \cdot i_{c,i} = 0$$

Donde:

$v_{j,i}$: 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 8 y Tabla 9, que en conjunto forman la matriz de composición.

MATERIALES A CONSERVAR	COMPONENTES SUSPENDIDOS						
	X _S	X _{ALG}	X _{GAP}	X _{LIP}	X _{CHL}	X _{I-ALG}	X _{PP-ALG}
DQO (g DQO)	1	1	1	1	1	1	
N (g N)	i _{NXS}	i _{NALG}			i _{NCHL}	i _{NXIALG}	
P (g P)	i _{PXS}	i _{PALG}	i _{PGAP}			i _{PXIALG}	1
Sólidos (g SST)	i _{SSTXS}	i _{SSTALG}	i _{SSTGAP}	i _{PLIP}	i _{SSTCHL}	i _{SSTXIALG}	i _{SSTXPPALG}
C (mol C)	i _{CXS}	i _{CALG}	i _{CGAP}	i _{CLIP}	i _{CCHL}	i _{CXIALG}	
H ⁺ (mol H)							

Tabla 8. Factores de conversión asociados a los componentes suspendidos.

MATERIALES A CONSERVAR	COMPONENTES SOLUBLES							
	S _{O2}	S _A	S _{NH4}	S _{NO2}	S _{NO3}	S _{PO4}	S _{totH}	S _{totC}
DQO (g DQO)	-1	1		-48/14	-64/14			
N (g N)			1	1	1			
P (g P)						1		
Sólidos (g SST)								
C (mol C)		1/32						1
H ⁺ (mol H)		1/64	-1/14	1/14	1/14	2/31	-1	2

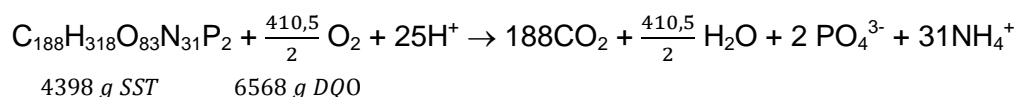
Tabla 9. Factores de conversión asociados a los componentes solubles.

Por otro lado, los factores de conversión de los nuevos componentes suspendidos asociados a la biomasa algal han sido calculados a partir de la estequiometría de sus reacciones de oxidación y de las ecuaciones de balance.

a) Factores de conversión del componente X_{ALG} :

Una fórmula empírica media que puede emplearse para la biomasa algal es $C_{106}H_{181}O_{45}N_{16}P$. Dentro de esa fórmula, se encuentran los componentes X_{ALG} , X_{GAP} ($C_3H_7O_6P$), X_{LIP} ($C_{51}H_{98}O_6$), X_{CHL} ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$) y el X_{PP-ALG} ($K_{0,33}Mg_{0,33}PO_3$). Por tanto, suponiendo una proporción interna de 30% de X_{GAP} , 15% de X_{LIP} , 3% de X_{CHL} y 1% de X_{PP} , X_{ALG} , por diferencia y despreciando las pequeñas cantidades de K y Mg, una aproximación de lo que sería el componente X_{ALG} es $C_{188}H_{318}O_{83}N_{31}P_2$.

La reacción de oxidación del componente X_{ALG} es la siguiente:



A partir de dicha reacción, los coeficientes de conversión que se deducen son:

$$i_{NALG} = \frac{31 \text{ mol N} \cdot 14 \text{ g N/mol N}}{6568 \text{ g DQO}} = 0,0661 \frac{\text{g N}}{\text{g DQO}}$$

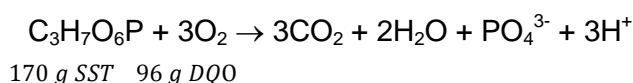
$$i_{PALG} = \frac{2 \text{ mol P} \cdot 31 \text{ g P/mol P}}{6568 \text{ g DQO}} = 0,0094 \frac{\text{g P}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{CALG} = \frac{188 \text{ mol C}}{6568 \text{ g DQO}} = 0,0286 \frac{\text{mol C}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{SSTALG} = \frac{4398 \text{ g SST}}{6568 \text{ g DQO}} = 0,6696 \frac{\text{g SST}}{\text{g DQO}}$$

b) Factores de conversión del componente X_{GAP} :

La reacción de oxidación del componente X_{GAP} es la que se muestra a continuación.



Luego los coeficientes de conversión que se deducen de esta reacción son:

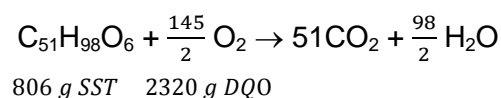
$$i_{PGAP} = \frac{1 \text{ mol P} \cdot 31 \text{ g P/mol P}}{96 \text{ g DQO}} = 0,323 \frac{\text{g P}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{CGAP} = \frac{3 \text{ mol C}}{96 \text{ g DQO}} = 0,031 \frac{\text{mol C}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{SSTGAP} = \frac{170 \text{ g SST}}{96 \text{ g DQO}} = 0,6696 \frac{\text{g SST}}{\text{g DQO}}$$

c) Factores de conversión del componente X_{LIP}:

En este caso, la reacción de oxidación del componente correspondiente a los lípidos es la siguiente:



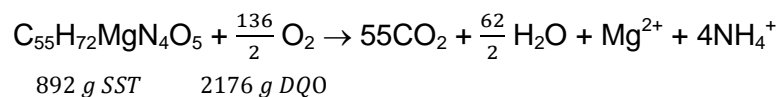
Luego los coeficientes de conversión que se deducen de esta reacción son:

$$i_{CLIP} = \frac{51 \text{ mol C}}{2320 \text{ g DQO}} = 0,0037 \frac{\text{mol C}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{SSTLIP} = \frac{806 \text{ g SST}}{2320 \text{ g DQO}} = 0,3474 \frac{\text{g SST}}{\text{g DQO}}$$

d) Factores de conversión del componente X_{CHL}:

La reacción de oxidación del componente clorofila es:



Luego los coeficientes de conversión que se deducen de esta reacción son:

$$i_{NCHL} = \frac{4 \text{ mol N} \cdot 14 \frac{\text{g N}}{\text{mol N}}}{2176 \text{ g DQO}} = 0,0257 \frac{\text{g N}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{CCHL} = \frac{51 \text{ mol C}}{2176 \text{ g DQO}} = 0,0253 \frac{\text{mol C}}{\text{g DQO}}$$

$$i_{SSTCHL} = \frac{892 \text{ g SST}}{2176 \text{ g DQO}} = 0,410 \frac{\text{g SST}}{\text{g DQO}}$$

3.1.3 Procesos del modelo

El modelo de crecimiento de microalgas incluye procesos gobernados por la cinética y procesos gobernados por el equilibrio.

a) 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 15 procesos biológicos de transformación y 2 procesos físicos de transferencia de materia entre fases, estos procesos son:

1. Formación de GAP:

El gliceraldehido trifosfato (GAP) está considerado como el primer producto de la fotosíntesis ya que las microalgas lo generan internamente a partir del CO₂ disuelto en el agua en presencia de luz, a través de lo que se conoce como ciclo de Calvin. La expresión cinética propuesta en el modelo para este proceso fotosintético es la siguiente:

$$r_1 = q_{GAP} \cdot \frac{S_{CO_2}}{K_{CO_2} + S_{CO_2}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,GAP} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{k_{max,GAP} - \frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}}{K_{GAP} + k_{max,GAP} - \frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}} \cdot X_{CHL} \cdot F_{luz,GAP}$$

En dicha expresión aparece un término de Monod para el CO₂ disuelto en el agua, junto con un factor para tener en cuenta la influencia de la luz en el proceso y que viene definido por la ecuación de Steele (Steele, 1965). En esta ecuación, la atenuación de la luz se calcula con la Ley de Lambert-Beer integrada a lo largo de todo el ancho "d" del fotobiorreactor, como se usa en el estudio de la dinámica de la luz en el crecimiento de las microalgas de Benson & Rusch (2005):

$$F_{luz,GAP} = \frac{I_{0,s} \cdot (1 - e^{-(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d} \cdot e^{\left(\frac{I_{0,s}(1 - e^{-(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d} - \frac{I_{Optimo}}{I_{Optimo}} \right)}$$

Donde:

$I_{0,s}$: es la intensidad de luz en la superficie del fotobiorreactor (medida en $\mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$).

I_{Optima} : es la intensidad de luz con la que se consigue la máxima tasa de crecimiento (medida en $\mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$).

k_w : es el coeficiente de atenuación del agua (en m^{-1}).

k_b : es el coeficiente de atenuación de la biomasa (en $m^2 \cdot g^{-1}$).

X_{SST} : es la concentración de sólidos suspendidos totales ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

d : es el ancho del fotobiorreactor (m).

2. Formación de lípidos:

En el presente modelo, el almacenamiento interno de lípidos está considerado como reservas de energía. Estas reservas son las encargadas de suministrar el carbono necesario para la formación de clorofila y de la biomasa algal. Por simplificación, el modelo asume que los lípidos se forman a través del GAP (a través del ciclo del ácido tricarboxílico (TCA cycle)).

La energía necesaria para realizar la generación de lípidos es obtenida a través de la respiración del GAP. La expresión cinética del proceso es la siguiente, donde se puede observar la presencia de un término de Monod para el GAP y otro para la acumulación de lípidos (en el que se contempla una cantidad máxima de almacenamiento de lípidos):

$$r_2 = q_{LIP} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{\frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}}{K_{GAP} + \frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{k_{max,LIP} - \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}}}{K_{LIP,LIP} + k_{max,LIP} - \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG}$$

En el proceso de formación de lípidos se define el coeficiente estequiométrico " Y_{LIP} " como:

$$Y_{LIP} = \frac{\text{mg DQO de } X_{LIP} \text{ formado}}{\text{mg DQO de } X_{GAP} \text{ consumido}}$$

3. Crecimiento de X_{ALG} a partir de amonio:

Como ya se comentó en otro punto, las microalgas prefieren el amonio como nutriente. En la expresión de crecimiento de las microalgas aparece una cinética de Monod para los lípidos que son los que suministran la energía y el carbono necesarios para el proceso (contemplando un almacenamiento mínimo de lípidos en el interior de la célula). Además, se han definido una cinética de Monod para el consumo de amonio y para el oxígeno usado en la respiración. El término de Monod del fósforo utilizado para el crecimiento aparece expresado como el ratio polifosfatos/microalga.

$$r_3 = \mu_{ALG} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,ALG} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$$

En el proceso de crecimiento de las microalgas a partir de amonio se define el coeficiente estequiométrico " Y_{ALG,NH_4} " como:

$$Y_{ALG,NH_4} = \frac{\text{mg DQO de biomasa } X_{ALG} \text{ formada a partir de } NH_4^+}{\text{mg DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

4. Crecimiento de X_{ALG} a partir de nitrito.

En este caso, la expresión cinética es análoga a la anterior, pero con una función de inhibición para el amonio, de tal modo que cuando éste componente aparezca en el medio, el proceso se anule. La tasa máxima de crecimiento " μ_{ALG} " es la misma del proceso anterior, pero podrá verse reducida a través del factor " η_{NO_2} ".

$$r_4 = \mu_{ALG} \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,ALG} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$$

En el proceso de crecimiento de las microalgas a partir de nitrito se define el coeficiente estequiométrico " Y_{ALG,NO_2} " como:

$$Y_{ALG,NO_2} = \frac{mg \text{ DQO de biomasa } X_{ALG} \text{ formada a partir de } NO_2^-}{mg \text{ DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

5. Crecimiento de X_{ALG} a partir de nitrato:

El nitrato es la fuente de nitrógeno por la que las algas tienen menos preferencia, puesto que necesitan reducirlo antes de incorporarlo a su biomasa. Por ello, en la expresión cinética del crecimiento a partir de nitratos aparecen funciones de inhibición para amonio y nitrito. La tasa máxima de crecimiento " μ_{ALG} " es la misma del proceso anterior, pero podrá verse reducida a mediante del factor " η_{NO_3} ".

$$r_5 = \mu_{ALG} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{I,NH_4}}{K_{I,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K_{I,NO_2}}{K_{I,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,ALG} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$$

En el proceso de crecimiento de las microalgas a partir de nitrato se define el coeficiente estequiométrico " Y_{ALG,NO_3} " como:

$$Y_{ALG,NO_3} = \frac{mg \text{ DQO de biomasa } X_{ALG} \text{ formada a partir de } NO_3^-}{mg \text{ DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

6. Formación de clorofila a partir de amonio:

La clorofila es el componente esencial para que se produzca la fotosíntesis. Puesto que la clorofila contiene magnesio en su composición, las microalgas necesitan este componente para llevar a cabo el proceso de formación. El magnesio y los lípidos actúan como fuente de carbono y energía para la generación de materia orgánica. El magnesio no se ha incluido para simplificar el modelo, puesto que se asumen que en las aguas residuales urbanas este compuesto no es limitante del proceso.

Además, se asume que la formación de clorofila se puede producir a partir de amonio, nitrito y nitrato (en el mismo orden de preferencia que en el proceso de

crecimiento). El máximo contenido de clorofila que pueden almacenar internamente las microalgas aparece representado por el término “ $k_{max,CHL}$ ”.

La expresión cinética del proceso de formación de clorofila a partir de amonio es la siguiente:

$$r_6 = q_{CHL} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot F_{luz,CHL}$$

La influencia de la luz en la formación de clorofila se incluye en una expresión exponencial ($F_{luz,CHL}$), de modo que dicho proceso es máximo cuando hay oscuridad y va disminuyendo conforme aumenta la intensidad de luz recibida por el cultivo de microalgas hasta anularse (Geider, 1997):

$$F_{luz,CHL} = e^{\left(k \cdot \frac{I_{0,s}(1 - e^{-(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d}}{I_{Optimo}} \right)}$$

Donde:

k : parámetro de ajuste.

En el proceso de formación de clorofila a partir de amonio se define el coeficiente estequiométrico “ Y_{CHL,NH_4} ” como:

$$Y_{CHL,NH_4} = \frac{\text{mg DQO de } X_{CHL} \text{ formada a partir de } NH_4^+}{\text{mg DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

7. Formación de clorofila a partir de nitrato:

En este caso, la expresión cinética es análoga a la anterior, pero con una función de inhibición para el amonio, de tal modo que cuando éste componente aparezca en el medio, el proceso se anule. La tasa máxima de formación de clorofila “ q_{CHL} ” es la misma del proceso anterior, pero podrá verse reducida a través del factor “ η_{NO_2} ”.

$$r_7 = q_{CHL} \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{I,NH_4}}{K_{I,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot F_{luz,CHL}$$

En el proceso de formación de clorofila a partir de nitrito se define el coeficiente estequiométrico “ Y_{CHL,NO_2^-} ” como:

$$Y_{CHL,NO_2^-} = \frac{\text{mg DQO de } X_{CHL} \text{ formada a partir de } NO_2^-}{\text{mg DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

8. Formación de clorofila a partir de nitrato:

El nitrato es la fuente de nitrógeno por la que las algas tienen menos preferencia para incorporarlo en su biomasa, por ello en la expresión cinética de formación de clorofila a partir de nitratos aparecen funciones de inhibición para amonio y nitrito. La tasa máxima de formación de clorofila “ q_{CHL} ” es la misma del proceso anterior, pero podrá verse reducida a mediante del factor “ $\eta_{NO_3^-}$ ”.

$$r_8 = q_{CHL} \cdot \eta_{NO_3^-} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{I,NH_4}}{K_{I,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K_{I,NO_2}}{K_{I,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot F_{luz,CHL}$$

En el proceso de formación de clorofila a partir de nitrato se define el coeficiente estequiométrico “ Y_{CHL,NO_3^-} ” como:

$$Y_{CHL,NO_3^-} = \frac{\text{mg DQO de } X_{CHL} \text{ formada a partir de } NO_3^-}{\text{mg DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

9. Almacenamiento de polifosfatos:

Las microalgas son capaces de almacenar internamente una fuente de fósforo soluble (principalmente ortofosfatos) en forma de polifosfatos (Powell *et al.*, 2009). Para llevar a cabo este proceso, las microalgas consumen lípidos internos mediante respiración endógena. La expresión cinética de este proceso se presenta a continuación, siendo el parámetro “ $k_{max,PP-ALG}$ ” la cantidad máxima de polifosfatos que pueden almacenar las algas internamente.

$$r_9 = q_{PP-ALG} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{PO_4} + S_{PO_4}} \cdot \frac{k_{max,PP-ALG} - \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,PP-ALG} + k_{max,PP-ALG} - \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,PP-ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$$

En el proceso de acumulación de polifosfatos se define el coeficiente estequiométrico “ Y_{PP} ” como:

$$Y_{PP} = \frac{\text{mg DQO de } X_{PP-ALG} \text{ almacenado}}{\text{mg DQO de } X_{LIP} \text{ consumido}}$$

10. Lisis de X_{ALG} :

Este proceso consiste en la desaparición o *decay* de la biomasa algal. Esta desaparición engloba el consumo de biomasa debido a depredación, muerte y lisis (no se incluye aquí el mantenimiento, que se engloba en un proceso aparte). La lisis de X_{ALG} deja como producto una fracción suspendida inerte (X_{I-ALG}) y otra orgánica (X_S).

$$r_{10} = b_{ALG,1} \cdot X_{ALG}$$

11. Lisis de GAP:

Supone la desaparición de X_{GAP} , asumiendo por simplificación que deja como producto en el medio S_A y fosfatos.

$$r_{11} = b_{ALG,1} \cdot X_{GAP}$$

12. Lisis de lípidos:

Supone la desaparición de X_{LIP} , asumiendo por simplificación que deja como producto en el medio S_A .

$$r_{12} = b_{ALG,1} \cdot X_{LIP}$$

13. Lisis de clorofila:

Supone la desaparición de X_{CHL} , asumiendo por simplificación que se deja como producto en el medio S_A y amonio.

$$r_{13} = b_{ALG,1} \cdot X_{CHL}$$

14. Lisis de polifosfatos:

Supone la desaparición de X_{PP-ALG} , asumiendo por simplificación que se deja como producto en el medio S_{PO4} .

$$r_{14} = b_{ALG,1} \cdot X_{PP-ALG}$$

15. Mantenimiento de X_{ALG} :

Este proceso supone el consumo de lípidos por parte de las microalgas para la obtención de energía para llevar a cabo los procesos celulares (motilidad, regulación osmótica, transporte molecular, etc.).

$$r_{15} = b_{ALG,2} \cdot \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}}$$

16. Desabsorción de NH_3 :

Este proceso físico consiste en la entrada o salida de NH_3 del medio en función de la concentración respecto a la saturación. Para concentraciones superiores a la de

saturación se producirá una transferencia de gas desde la fase líquida a la fase gaseosa y viceversa.

$$r_{16} = K_L a_{[NH_3]} \cdot (S_{[NH_3]} - S_{[NH_3]}^*)$$

17. Desabsorción de O₂.

Proceso físico que consiste en la entrada o salida de O₂ del medio en función de la concentración respecto a la saturación.

$$r_{17} = K_L a_{[O_2]} \cdot (S_{[O_2]} - S_{[O_2]}^*)$$

18. Desabsorción de CO₂:

Proceso físico que consiste en la entrada o salida de CO₂ del medio en función de la concentración respecto a la saturación.

$$r_{18} = K_L a_{[CO_2]} \cdot (S_{[CO_2]} - S_{[CO_2]}^*)$$

Las descripciones de los parámetros que aparecen en las ecuaciones cinéticas son las siguientes:

q_{GAP} : velocidad máxima de formación de GAP (d⁻¹).

K_{CO_2} : constante de semisaturación de CO₂ (mol C·L⁻¹).

$K_{PP-ALG,GAP}$: constante de semisaturación de polifosfatos en el proceso de formación de GAP (mg P mg⁻¹ DQO).

$k_{max,GAP}$: máximo ratio $X_{GAP}:X_{ALG}$ almacenado intracelularmente por las microalgas (mg DQO·mg⁻¹ DQO).

K_{GAP} : constante de semisaturación de GAP (mg P mg⁻¹ DQO).

q_{LIP} : velocidad máxima de formación de lípidos (d⁻¹).

K_{O_2} : constante de semisaturación de O₂ (mg O₂·L⁻¹).

$k_{max,LIP}$: máximo ratio $X_{LIP}:X_{ALG}$ almacenado intracelularmente por las microalgas (mg DQO·mg⁻¹ DQO).

$K_{LIP,LIP}$: constante de semisaturación de lípidos en el proceso de formación de lípidos (mg DQO·mg⁻¹ DQO).

μ_{ALG} : tasa máxima de crecimiento de las microalgas (d⁻¹).

K_{NH_4} : constante de semisaturación de NH₄⁺ (mg N-NH₄⁺·L⁻¹).

$K_{PP-ALG,ALG}$: constante de semisaturación de polifosfatos en el proceso de crecimiento de X_{ALG} (mg P mg⁻¹ DQO).

$K_{LIP,ALG}$: constante de semisaturación de lípidos en el proceso de crecimiento de X_{ALG} (mg DQO·mg⁻¹ DQO).

$k_{min,LIP}$: mínimo ratio $X_{LIP}:X_{ALG}$ almacenado intracelularmente por las microalgas (mg DQO·mg⁻¹ DQO).

η_{NO_2} : factor de corrección de lípidos almacenados intracelularmente por las microalgas al consumir NO_2^- como nutriente (adimensional).

K_{NO_2} : constante de semisaturación de NO_2^- ($mg\ N - NO_2^- L^{-1}$).

η_{NO_3} : factor de corrección de lípidos almacenados intracelularmente por las microalgas al consumir NO_3^- como nutriente (adimensional).

K_{NO_3} : constante de semisaturación de NO_3^- ($mg\ N - NO_3^- L^{-1}$).

$K_{LIP,CHL}$: constante de semisaturación de lípidos en el proceso de formación de clorofila ($mg\ DQO \cdot mg^{-1}\ DQO$).

K_{CHL} : constante de semisaturación de la clorofila ($mg\ DQO\ mg^{-1}\ DQO$).

$k_{max,CHL}$: máximo ratio $X_{CHL}:X_{ALG}$ almacenado intracelularmente por las microalgas ($mg\ DQO \cdot mg^{-1}\ DQO$).

K_{PO_4} : constante de semisaturación de PO_4^{3-} ($mg\ P\ L^{-1}$).

$k_{max,PP-ALG}$: máximo ratio $X_{PP-ALG}:X_{ALG}$ almacenado intracelularmente por las microalgas ($mg\ P \cdot mg^{-1}\ DQO$).

$K_{PP-ALG,PP-ALG}$: constante de semisaturación de polifosfatos en el proceso de acumulación de polifosfatos ($mg\ P\ mg^{-1}\ DQO$).

$K_{LIP,PP-ALG}$: constante de semisaturación de lípidos en el proceso de acumulación de polifosfatos ($mg\ DQO \cdot mg^{-1}\ DQO$).

$b_{ALG,1}$: tasa máxima de desaparición de GAP, lípidos (sin tener en cuenta el mantenimiento celular), clorofila, X_{ALG} y polifosfatos (d^{-1}).

$b_{ALG,2}$: tasa máxima de consumo de lípidos para el mantenimiento celular (d^{-1}).

$K_L a_{[NH_3]}$: constante de transferencia gas-líquido para el NH_3 (d^{-1}).

$K_L a_{[CO_2]}$: constante de transferencia gas-líquido para el CO_2 (d^{-1}).

$K_L a_{[O_2]}$: constante de transferencia gas-líquido para el O_2 (d^{-1}).

$S_{[O_2]}^*$: concentración de saturación del O_2 ($mg\ O_2 \cdot L^{-1}$).

$S_{[CO_2]}^*$: concentración de saturación del CO_2 ($mol\ C \cdot L^{-1}$).

$S_{[NH_3]}^*$: concentración de saturación del NH_3 ($mg\ N \cdot L^{-1}$).

3.1.4 Matriz estequiométrica

En la Tabla 10 y Tabla 11 se presenta la matriz estequiométrica del modelo de crecimiento de microalgas propuesto.

PROCESOS	X _S	X _{ALG}	X _{GAP}	X _{LIP}	X _{CHL}	X _{I-ALG}	X _{PP-ALG}
1) Formación GAP			1				-i _{PGAP}
2) Formación de lípidos			$-\frac{1}{Y_{LIP}}$	1			$\frac{-i_{PGAP}}{Y_{LIP}}$
3) Crecimiento X _{ALG} a partir de S _{NH4}		1		$-\frac{1}{Y_{ALG,NH4}}$			-i _{PALG}
4) Crecimiento X _{ALG} a partir de S _{NO2}		1		$-\frac{1}{Y_{ALG,NO2}}$			-i _{PALG}
5) Crecimiento X _{ALG} a partir de S _{NO3}		1		$-\frac{1}{Y_{ALG,NO3}}$			-i _{PALG}
6) Formación de clorofila a partir de S _{NH4}				$-\frac{1}{Y_{CHL,NH4}}$	1		
7) Formación de clorofila a partir de S _{NO2}				$-\frac{1}{Y_{CHL,NO2}}$	1		
8) Formación de clorofila a partir de S _{NO3}				$-\frac{1}{Y_{CHL,NO3}}$	1		
9) Almacenamiento de polifosfatos				$-\frac{1}{Y_{PP}}$			1
10) Lisis X _{ALG}	(1 - f _{XI})	-1				f _{XI}	
11) Lisis X _{GAP}			-1				
12) Lisis X _{LIP}				-1			
13) Lisis X _{CHL}					-1		
14) Lisis X _{PP-ALG}							-1
15) Mantenimiento X _{ALG}				-1			
16) Desabsorción de NH ₃							
17) Desabsorción de O ₂							
18) Desabsorción de CO ₂							
	g DQO	g DQO	g DQO	g DQO	g DQO	g DQO	g P
DQO	1	1	1	1	1	1	
N (g N)	i _{NXS}	i _{NALG}			i _{NCHL}	i _{NXIALG}	
P (g P)	i _{PXS}	i _{PALG}	i _{PGAP}			i _{PXIALG}	1
Sólidos (g SST)	i _{SSTXS}	i _{SSTALG}	i _{SSTGAP}	i _{SSTLIP}	i _{SSTCHL}	i _{SSTXIALG}	i _{SSTXPPALG}
C (mol C)	i _{CXS}	i _{CALG}	i _{CGAP}	i _{CLIP}	i _{CCHL}	i _{CXIALG}	
H ⁺ (mol H)							

Tabla 10. Matriz estequiométrica (componentes solubles).

PROCESOS	S _{O2}	S _A	S _{NH4}	S _{NO2}	S _{NO3}	S _{PO4}	S _{totH}	S _{totC}
1) Formación GAP	1						Y _{H+,68}	Y _{C,68/1000}
2) Formación de lípidos	$-\left(\frac{1}{Y_{LIP}} - 1\right)$						Y _{H+,69}	Y _{C,69/1000}
3) Crecimiento X _{ALG} a partir de S _{NH4}	$-\left(\frac{1}{Y_{ALG,NH4}} - 1 - 2 \cdot i_{SALG}\right)$		-i _{NALG}				Y _{H+,70}	Y _{C,70/1000}
4) Crecimiento X _{ALG} a partir de S _{NO2}	$-\left(\frac{1}{Y_{ALG,NO2}} - 1 - \frac{48}{14} \cdot i_{NALG} - 2 \cdot i_{SALG}\right)$			-i _{NALG}			Y _{H+,71}	Y _{C,71/1000}
5) Crecimiento X _{ALG} a partir de S _{NO3}	$-\left(\frac{1}{Y_{ALG,NO3}} - 1 - \frac{64}{14} \cdot i_{NALG} - 2 \cdot i_{SALG}\right)$				-i _{NALG}		Y _{H+,72}	Y _{C,72/1000}
6) Formación de clorofila a partir de S _{NH4}	$-\left(\frac{1}{Y_{CHL,NH4}} - 1\right)$		-i _{NCHL}				Y _{H+,73}	Y _{C,73/1000}
7) Formación de clorofila a partir de S _{NO2}	$-\left(\frac{1}{Y_{CHL,NO2}} - 1 - \frac{48}{14} \cdot i_{NCHL}\right)$			-i _{NCHL}			Y _{H+,74}	Y _{C,74/1000}
8) Formación de clorofila a partir de S _{NO3}	$-\left(\frac{1}{Y_{CHL,NO3}} - 1 - \frac{64}{14} \cdot i_{NCHL}\right)$				-i _{NCHL}		Y _{H+,75}	Y _{C,75/1000}
9) Almacenamiento de polifosfatos	$-\frac{1}{Y_{PP}}$					-1	Y _{H+,76}	Y _{C,76/1000}
10) Lisis X _{ALG}			Y _{N,77}			Y _{P,77}	Y _{H+,77}	Y _{C,77/1000}
11) Lisis X _{GAP}		1				Y _{P,78}	Y _{H+,78}	Y _{C,78/1000}
12) Lisis X _{LIP}		1					Y _{H+,79}	Y _{C,79/1000}
13) Lisis X _{CHL}		1	Y _{N,80}				Y _{H+,80}	Y _{C,80/1000}
14) Lisis X _{PP-ALG}						1	Y _{H+,81}	
15) Mantenimiento X _{ALG}	-1						Y _{H+,82}	Y _{C,82/1000}
16) Desabsorción de NH ₃			-1					
17) Desabsorción de O ₂	-1							
18) Desabsorción de CO ₂								-1
	g DQO		g N	g N	g N	g P	mol H	mol C
DQO	-1	1		-48/14	-64/14			
N (g N)			1	1	1			
P (g P)						1		
Sólidos (g SST)								
C (mol C)		2/64						1
H ⁺ (mol H)		1/64	-1/14	1/14	1/14	2/31	-1	2

Tabla 11. Matriz estequiométrica (componentes suspendidos).

3.1.5 Cinética del modelo

En la Tabla 12 se presentan las ecuaciones cinéticas de los dieciocho procesos que conforman el modelo propuesto que se han explicado anteriormente.

PROCESOS	ECUACIONES CINÉTICAS
1) Formación GAP	$q_{GAP} \cdot \frac{S_{CO2}}{K_{CO2} + S_{CO2}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,GAP} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{k_{max,GAP} - \frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}}{K_{GAP} + k_{max,GAP} - \frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}} \cdot X_{CHL} \cdot \left(\frac{I_{0,s} \cdot (1 - e^{-(k_w+k_b \cdot Xtss) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot Xtss) \cdot d} \cdot e^{\left(1 - \frac{I_{0,s}(1 - e^{-(k_w+k_b \cdot Xtss) \cdot d})}{(k_w+k_b \cdot Xtss) \cdot d} \cdot I_{Optimo} \right)} \right)$
2) Formación de lípidos	$q_{LIP} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{\frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}}{K_{GAP} + \frac{X_{GAP}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{k_{max,LIP} - \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}}}{K_{LIP,LIP} + k_{max,LIP} - \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG}$
3) Crecimiento X_{ALG} a partir de S_{NH4}	$\mu_{ALG} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4} + S_{NH4}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,ALG} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$
4) Crecimiento X_{ALG} a partir de S_{NO2}	$\mu_{ALG} \cdot \eta_{NO2} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{K_{I,NH4}}{K_{I,NH4} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2} + S_{NO2}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,ALG} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$
5) Crecimiento X_{ALG} a partir de S_{NO3}	$\mu_{ALG} \cdot \eta_{NO3} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{K_{I,NH4}}{K_{I,NH4} + S_{NH4}} \cdot \frac{K_{I,NO2}}{K_{I,NO2} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \cdot \frac{\frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,ALG} + \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$
6) Formación de clorofila a partir de S_{NH4}	$q_{CHL} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4} + S_{NH4}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot e^{\left(-k \cdot \frac{I_{0,s}(1 - e^{-(k_w+k_b \cdot Xtss) \cdot d})}{(k_w+k_b \cdot Xtss) \cdot d} \cdot I_{Optimo} \right)}$
7) Formación de clorofila a partir de S_{NO2}	$q_{CHL} \cdot \eta_{NO2} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{K_{I,NH4}}{K_{I,NH4} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2} + S_{NO2}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$

	$\frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot e^{\left(-k \cdot \frac{I_{0,s} \cdot (1 - e^{-(k_w + k_b \cdot X_{TSS}) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot X_{TSS}) \cdot d} \right)}$
8) Formación de clorofila a partir de S _{NO3}	$q_{CHL} \cdot \eta_{NO3} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{K_{I,NH4}}{K_{I,NH4} + S_{NH4}} \cdot \frac{K_{I,NO2}}{K_{I,NO2} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot e^{\left(-k \cdot \frac{I_{0,s} \cdot (1 - e^{-(k_w + k_b \cdot X_{TSS}) \cdot d})}{(k_w + k_b \cdot X_{TSS}) \cdot d} \right)}$
9) Almacenamiento de polifosfatos	$q_{PP-ALG} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PO4} + S_{PO4}} \cdot \frac{k_{max,PP-ALG} - \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,PP-ALG} + k_{max,PP-ALG} - \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,PP-ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$
10) Lisis X _{ALG}	$b_{ALG,1} \cdot X_{ALG}$
11) Lisis X _{GAP}	$b_{ALG,1} \cdot X_{GAP}$
12) Lisis X _{LIP}	$b_{ALG,1} \cdot X_{LIP}$
13) Lisis X _{CHL}	$b_{ALG,1} \cdot X_{CHL}$
14) Lisis X _{PP-ALG}	$b_{ALG,1} \cdot X_{PP-ALG}$
15) Mantenimiento X _{ALG}	$b_{ALG,2} \cdot \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}}$
16) Desabsorción de NH ₃	$r_{16} = K_L a_{[NH3]} \cdot (S_{[NH3]} - S_{[NH3]}^*)$

17) Desabsorción de O ₂	$r_{17} = K_L a_{[O_2]} \cdot (S_{[O_2]} - S_{[O_2]}^*)$
18) Desabsorción de CO ₂	$r_{18} = K_L a_{[CO_2]} \cdot (S_{[CO_2]} - S_{[CO_2]}^*)$

Tabla 12. Ecuaciones cinéticas del modelo de crecimiento de microalgas.

3.2 Incorporación del modelo de microalgas al BNRM2 ampliado

Los cambios que se han realizado al modelo BNRM2 ampliado (BNRM2a) para incluir el modelo de crecimiento de microalgas que se ha descrito son:

- Se han incluido seis componentes particulados nuevos: la biomasa algal (X_{ALG}), el GAP (X_{GAP}), los lípidos (X_{LIP}), la clorofila (X_{CHL}), los polifosfatos de las microalgas (X_{PP-ALG}) y el debris resultante de la muerte de las algas (X_{I-ALG}).
- Se han incorporado quince procesos cinéticos: Un proceso de formación de X_{ALG} ; un proceso de formación de X_{LIP} ; tres procesos de crecimiento de X_{ALG} a partir de sustratos: amonio, nitrito y nitrato; tres procesos de formación de X_{CHL} a partir de tres sustratos: amonio, nitrito y nitrato; un proceso de acumulación de X_{PP-ALG} ; cinco procesos de lisis, uno para X_{ALG} y otro para el resto de componentes intracelulares; y un proceso de mantenimiento de X_{ALG} .

En la Tabla 13 se presentan los componentes y procesos del modelo resultante de incorporar el modelo de microalgas al BNRMA2. En azul se destacan los nuevos componentes y procesos incorporados.

Componentes	Procesos
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
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}
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. $X_{AOO,r}$	25. Crecimiento aerobio de $X_{AOO,r}$
	26. $X_{AOO,K}$	26. Lisis de $X_{AOO,r}$
	27. X_{NOO}	27. Crecimiento aerobio de $X_{AOO,K}$
	<hr/>	
	Componentes	Procesos
	<hr/>	
Particulados	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_{ALG}	37. Lisis de X_{HMO}
	38. X_{GAP}	38. Crecimiento anaerobio de X_{ACO}
	39. X_{LIP}	39. Lisis de X_{ACO}
	40. X_{LIP}	40. Crecimiento anaerobio de X_{HSRO} a partir de S_{VFA}
	41. X_{CHL}	41. Crecimiento anaerobio de X_{HSRO} a partir de S_{Ac}
	42. X_{I-ALG}	42. Lisis de X_{HSRO}
	43. X_{PP-ALG}	43. Crecimiento anaerobio de X_{ASRO}
	44. X_{TSS}	44. Lisis de X_{ASRO}
	45. X_{NVSS}	45. Formación de X_{GAP}
	46. X_{ACP}	46. Formación de X_{LIP}
	47. X_{Str}	47. Crecimiento de X_{ALG} a partir de S_{NH4}
	48. X_{MAP}	48. Crecimiento de X_{ALG} a partir de S_{NO2}
	49. X_{New}	49. Crecimiento de X_{ALG} a partir de S_{NO3}
	50. X_{Viv}	50. Formación de X_{CHL} a partir de S_{NH4}
	51. X_{Var}	51. Formación de X_{CHL} a partir de S_{NO2}
	52. X_{Cal}	52. Formación de X_{CHL} a partir de S_{NO3}
	53. X_{HAP}	53. Acumulación de X_{PP-ALG}
		54. Lisis de X_{ALG}
		55. Lisis de X_{GAP}
		56. Lisis de X_{LIP}
	57. Lisis de X_{CHL}	
	58. Lisis de X_{PP-ALG}	
	59. Mantenimiento de X_{ALG}	
	60. Desabsorción de $S_{[CO2]}$	
	61. Desabsorción de S_{O2}	
	62. Desabsorción de S_{CH4}	
	63. Desabsorción de S_{H2}	
	64. Desabsorción de S_{N2}	
	65. Desabsorción de $S_{[NH3]}$	
	66. Desabsorción de $S_{[H2S]}$	
	67. Precipitación de X_{ACP}	
	68. Disolución de X_{ACP}	
	69. Precipitación de X_{Str}	
	70. Disolución de X_{Str}	

71. Precipitación de X_{MAP}
72. Disolución de X_{MAP}
73. Precipitación de X_{New}
74. Disolución de X_{New}
75. Precipitación de X_{Viv}
76. Disolución de X_{Viv}
77. Precipitación de X_{Var}
78. Disolución de X_{Var}
79. Precipitación de X_{Cal}
80. Disolución de X_{Cal}
81. Precipitación de X_{HAP}

Tabla 13. Componentes y procesos del modelo BNRM2a tras añadir el modelo de algas.

Tras incorporar el modelo de algas al BNRM2a, las ecuaciones cinéticas que se presentan en la Tabla 12 se ven modificadas. En todas ellas se añade un factor para considerar el efecto de inhibición por pH:

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

Además, en los procesos de formación de clorofila y acumulación de polifosfatos, se añaden funciones de Monod para el potasio y el magnesio, pues el modelo global considera dichos componentes. Así, las ecuaciones cinéticas de estos procesos quedarían:

$$r_6 = q_{CHL} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{Mg}}{K_{Mg} + S_{Mg}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot F_{luz,CHL} \cdot I_{pH}$$

$$r_7 = q_{CHL} \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{I,NH_4}}{K_{I,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{Mg}}{K_{Mg} + S_{Mg}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot F_{luz,CHL} \cdot I_{pH}$$

$$r_8 = q_{CHL} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{I,NH_4}}{K_{I,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K_{I,NO_2}}{K_{I,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{Mg}}{K_{Mg} + S_{Mg}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,CHL} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot \frac{k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}}{K_{CHL} + k_{max,CHL} - \frac{X_{CHL}}{X_{ALG}}} \cdot X_{ALG} \cdot F_{luz,CHL} \cdot I_{pH}$$

$$r_9 = q_{PP-ALG} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{PO_4} + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{Mg}}{K_{Mg} + S_{Mg}} \cdot \frac{S_K}{K_K + S_K} \cdot \frac{k_{max,PP-ALG} - \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}}{K_{PP-ALG,PP-ALG} + k_{max,PP-ALG} - \frac{X_{PP-ALG}}{X_{ALG}}} \cdot \frac{\frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}}{K_{LIP,PP-ALG} + \frac{X_{LIP}}{X_{ALG}} - k_{min,LIP}} \cdot X_{ALG}$$

3.3 Modificación del software DESASS para la simulación del crecimiento de microalgas

3.3.1 Creación del elemento fotobiorreactor

Para la creación del elemento fotobiorreactor se ha escogido un diseño del **tipo placa plana**, cuyas características ya se han comentado en el apartado de Introducción. Este diseño consiste en un depósito de material transparente (generalmente metacrilato) en el que la luz incidente atraviesa la superficie orientada al sol y se va atenuando a lo ancho del reactor según la ecuación de Steele. Variando la forma de simular el comportamiento de la luz en el fotobiorreactor, podrían simularse otra clase de fotobiorreactores como los tipo *airlift*.

La elección de este tipo de fotobiorreactor frente a otros se basa en intentar simular el crecimiento de microalgas en los cuatro fotobiorreactores de placa plana pertenecientes a una planta piloto MPBR (*Membrane Photobioreactors*) situada en la EDAR de la cuenca del Carraixet.

El esquema de tratamiento que se ha implementado en DESASS es el que se visualiza en la Figura 24, es decir, un fotobiorreactor (o varios) en el que únicamente existe una entrada y una salida de agua.

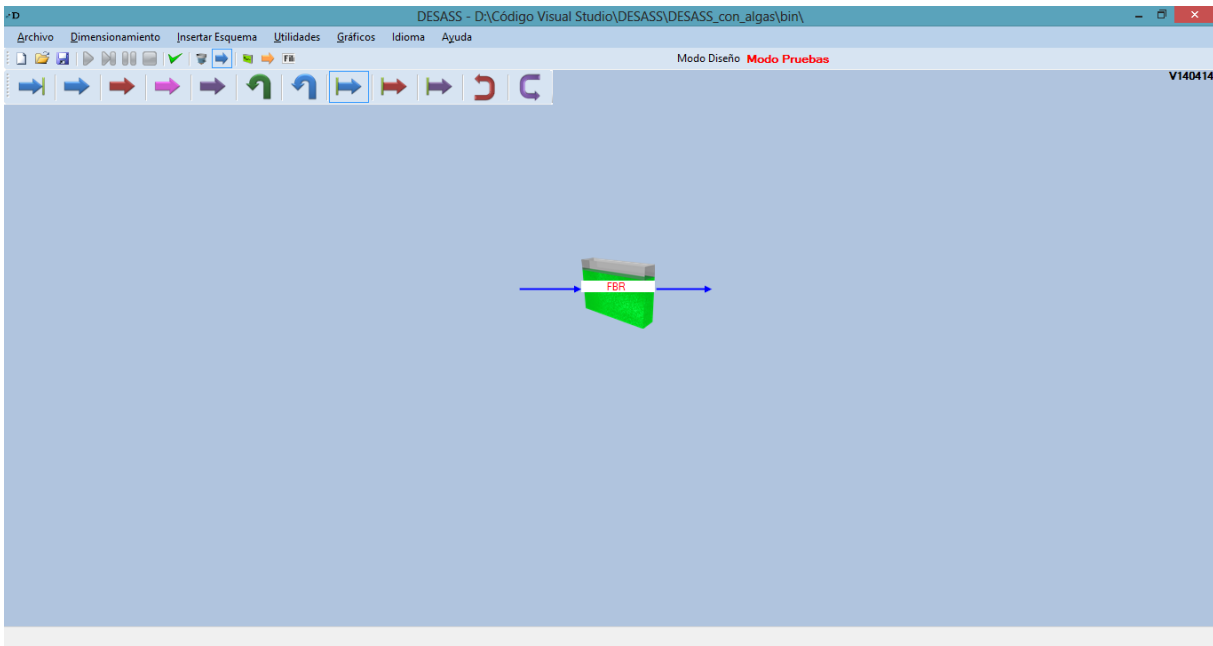


Figura 24. Esquema de tratamiento implementado en DESASS con el fotobiorreactor.

La ventana de diseño, en la que el usuario puede introducir los principales parámetros de diseño es la que se muestra en la Figura 25 y la Figura 26.

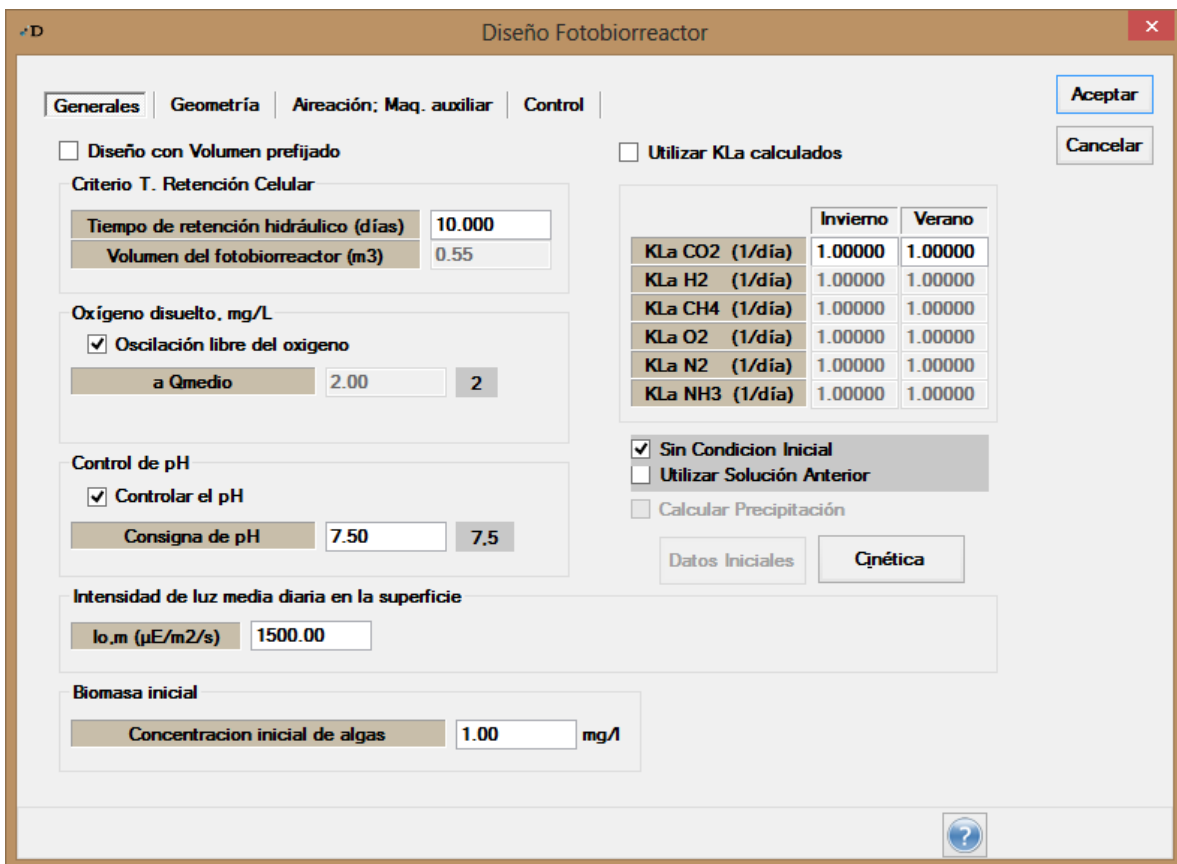


Figura 25. Ventana de diseño del fotobiorreactor en DESASS. Pestaña “Generales”.

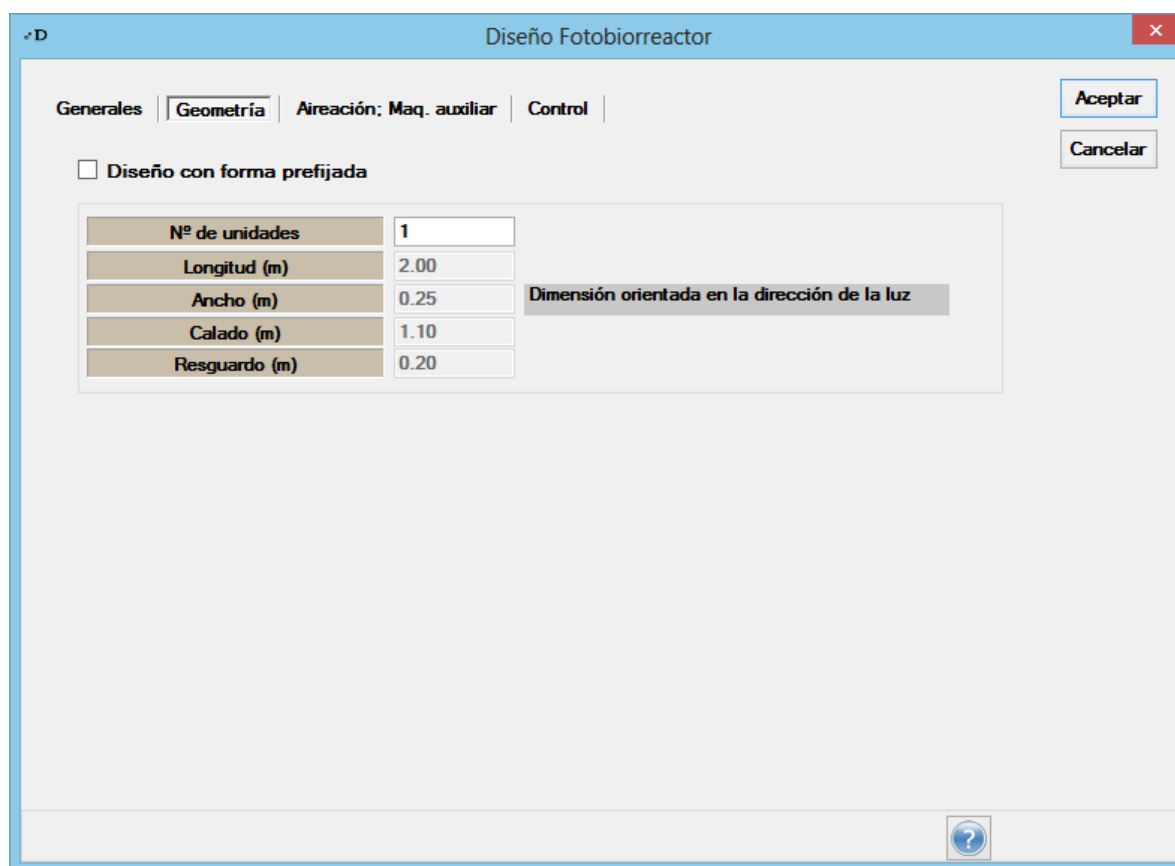


Figura 26. Ventana de diseño del fotobiorreactor en DESASS. Pestaña “Geometría”.

A continuación se detallan los aspectos del diseño más importantes que se han introducido en el *software* DESASS.

3.3.1.1 *Tiempo de retención hidráulico y tiempo de retención celular*

El tiempo de retención hidráulico (TRH) se define como el tiempo medio que permanece el agua que se precisa tratar en el sistema. Se trabajará con un TRH = TRC (Tiempo de Retención Celular). El TRC se define como el tiempo medio que permanece la biomasa en el sistema y resulta uno de los criterios más importantes en el diseño de sistemas biológicos para el tratamiento de agua residual. Altos tiempos de retención celular implican un mayor crecimiento de la biomasa, pero también un mayor volumen (V) de reacción para tratar un mismo caudal (Q).

Las expresiones de TRH y TRC, para este caso concreto, son:

$$TRH = TRC = \frac{V}{Q}$$

Donde:

V : volumen del fotobiorreactor [L].

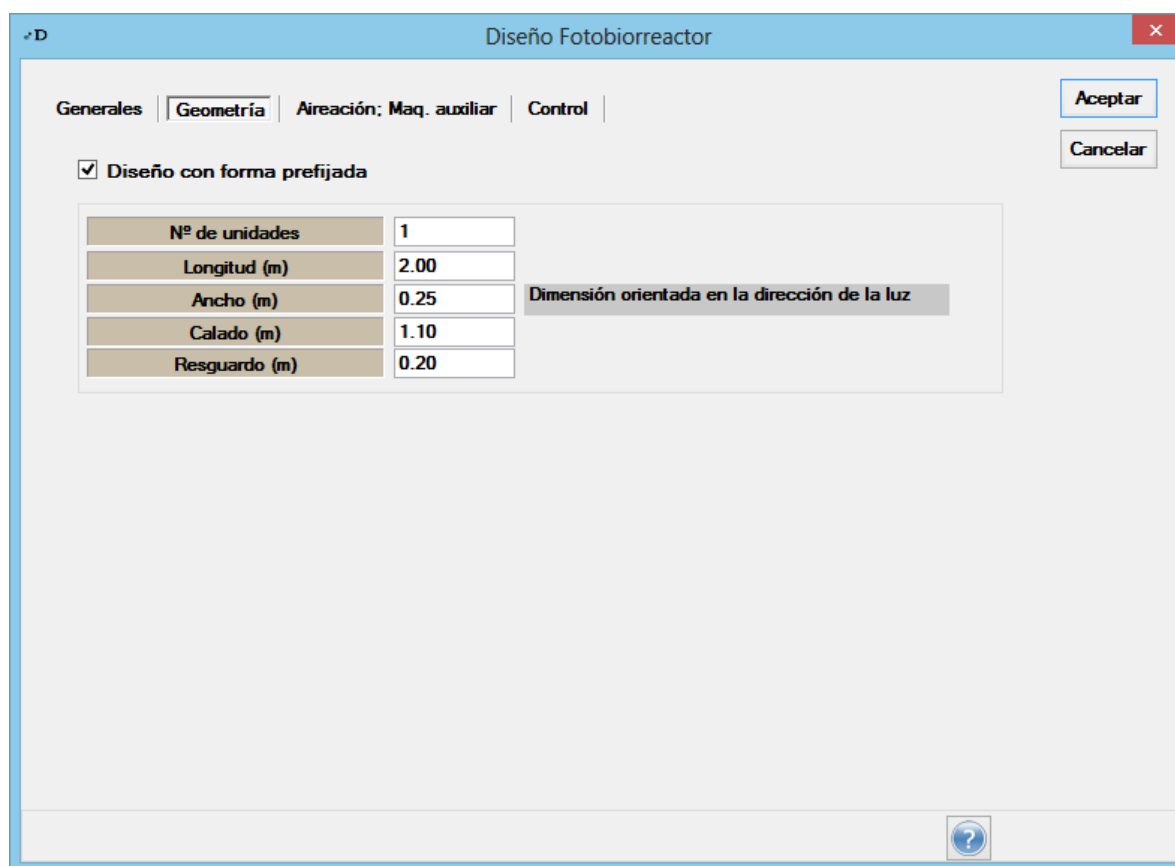
Q : caudal de tratamiento [$L^3 t^{-1}$].

En la ventana de diseño del fotobiorreactor (Figura 25) se ha introducido la posibilidad de realizar el diseño a partir del TRH, si no se activa la opción de “Diseño con Volumen prefijado”.

3.3.1.2 Volumen

Para la implementación del fotobiorreactor en DESASS, se ha incluido la posibilidad de llevar a cabo el diseño fijando un volumen en litros o definiendo las dimensiones exactas del reactor. Como se deduce de la ecuación del TRH, si el caudal de tratamiento es constante, también es posible realizar el diseño del fotobiorreactor fijando el volumen (altura x longitud x ancho).

De esta forma, si se escoge la opción de “Diseño con volumen prefijado” en la pestaña “Generales”, la simulación se realiza con el volumen que el usuario introduzca, obteniéndose como resultado el TRH. Adicionalmente, si se pretende diseñar con un volumen dado, en la pestaña “Geometría” el usuario puede elegir la opción “Diseño con forma prefijada” e introducir las dimensiones del fotobiorreactor o fotobiorreactores que definen el volumen de reacción (ver Figura 27).



**Figura 27. Ventana de diseño del fotobiorreactor en DESASS.
Pestaña “Geometría”, “Diseño con forma prefijada”.**

3.3.1.3 Control de pH

Cuando se realiza una simulación con el software DESASS, en cada iteración del cálculo se hace una llamada al programa MINTEQA2 para calcular la concentración de todas las especies del modelo (incluido el pH) asumiendo el equilibrio químico instantáneo. El valor de pH calculado varía durante el desarrollo de la simulación que se está ejecutando hasta estabilizarse, afectando de forma directa a:

- La especiación de los diferentes componentes del modelo.
- Los procesos biológicos, ya que cada tipo de microorganismo tiene su rango de pH óptimo.

Los cultivos de microalgas fotoautótrofas necesitan una fuente inorgánica de carbono para poder generar biomasa. De esta forma, las microalgas son capaces de asimilar el CO_2 disuelto en el agua para suplir las necesidades de carbono inorgánico para su crecimiento. Dicho proceso supone un aumento del pH debido a la acumulación de OH^- . Como ya se ha comentado, las microalgas tienen un rango óptimo de pH, fuera del cual el crecimiento se ve inhibido.

En los fotobiorreactores cerrados, para controlar que el pH no aumente de manera considerable mientras las microalgas realizan la fotosíntesis se suele introducir una corriente de CO₂ a través del sistema de aireación para abastecer de carbono inorgánico a los microorganismos. Para contemplar esto, en la pantalla de diseño del fotobiorreactor en DESASS, el usuario podrá marcar la opción de trabajar a un pH fijo durante la simulación. A continuación se describe el control de pH que se ha implementado para poder trabajar a una consigna de pH:

1. Los procesos de crecimiento de las microalgas consumen el componente "S_{totc}" que representa el carbono inorgánico disuelto en el agua. Dicho consumo lleva asociado una disminución de protones en el medio y, por tanto, un aumento del pH.
2. En cada iteración se evaluará si el pH que calcula MINTEQA2 está por encima del valor consigna. Si es así, se irá añadiendo CO₂ (aumentando la concentración de los componentes "S_{totc}" y "S_{toth}") hasta que el pH calculado en MINTEQA2 sea igual al pH fijado.
3. Para el cálculo del equilibrio químico y el efecto del pH sobre los procesos biológicos se utilizará el valor de la consigna de pH introducida si el pH calculado ha resultado ser mayor que el de consigna.

En la Figura 28 aparece una gráfica en la que se observa el funcionamiento del control de pH que se ha implementado en el programa DESASS. En este caso, la consigna de pH en el fotobiorreactor se fijó en 7,5 (± 0,01). Una vez se supera dicho valor de consigna, se produce una adición de CO₂ que es proporcional a la diferencia entre el pH simulado y el pH de consigna. De este modo, cuando el programa llega a una solución próxima al estado estacionario se consigue un pH estable.

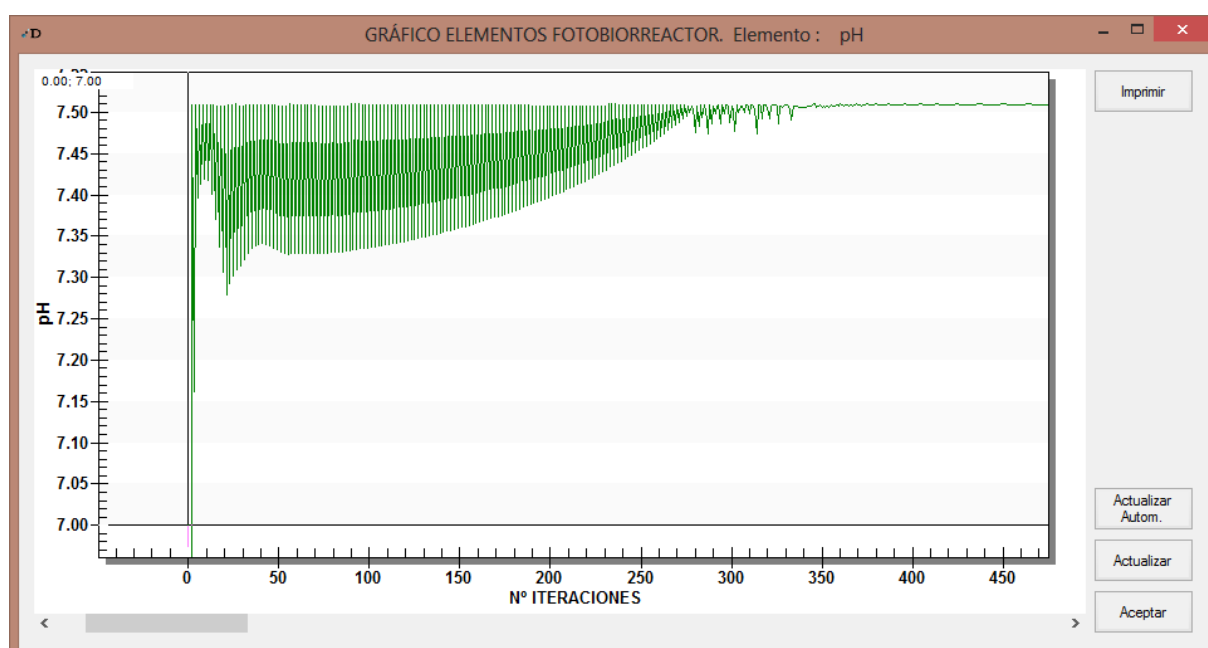


Figura 28. Gráfica de evolución del pH en el elemento fotobiorreactor.

El CO₂ añadido es el carbono inorgánico que es necesario transferir al agua del fotobiorreactor para evitar que el pH suba por encima del valor consigna. En la pantalla de resultados del elemento fotobiorreactor se muestra el valor de CO₂ (en moles de C por día) que es necesario transferir al agua, si se da el caso, para bajar el pH calculado hasta el valor de consigna.

3.3.1.4 Intensidad de luz media diaria en la superficie

Como se ya se ha comentado en la Introducción, la intensidad de luz que recibe el fotobiorreactor es un parámetro que influye en el crecimiento de las microalgas, apareciendo en las ecuaciones cinéticas del modelo correspondientes a la formación de GAP y de clorofila.

Para el diseño del fotobiorreactor que se pretende simular, el usuario podrá introducir el valor de la intensidad de luz media en la superficie del fotobiorreactor (valor que permanecerá constante durante el desarrollo de la simulación en modo "Diseño"). Por otro lado, en modo "Simulación" podrá llevarse a cabo el cálculo con un valor constante de la intensidad de luz, o bien mediante la introducción de una curva de datos (pulsando el botón "Datos curva" en la pantalla de diseño que se muestra en la Figura 29) en una hoja Excel en la que la intensidad " $I_{0,s}$ " sea variable a lo largo del tiempo.

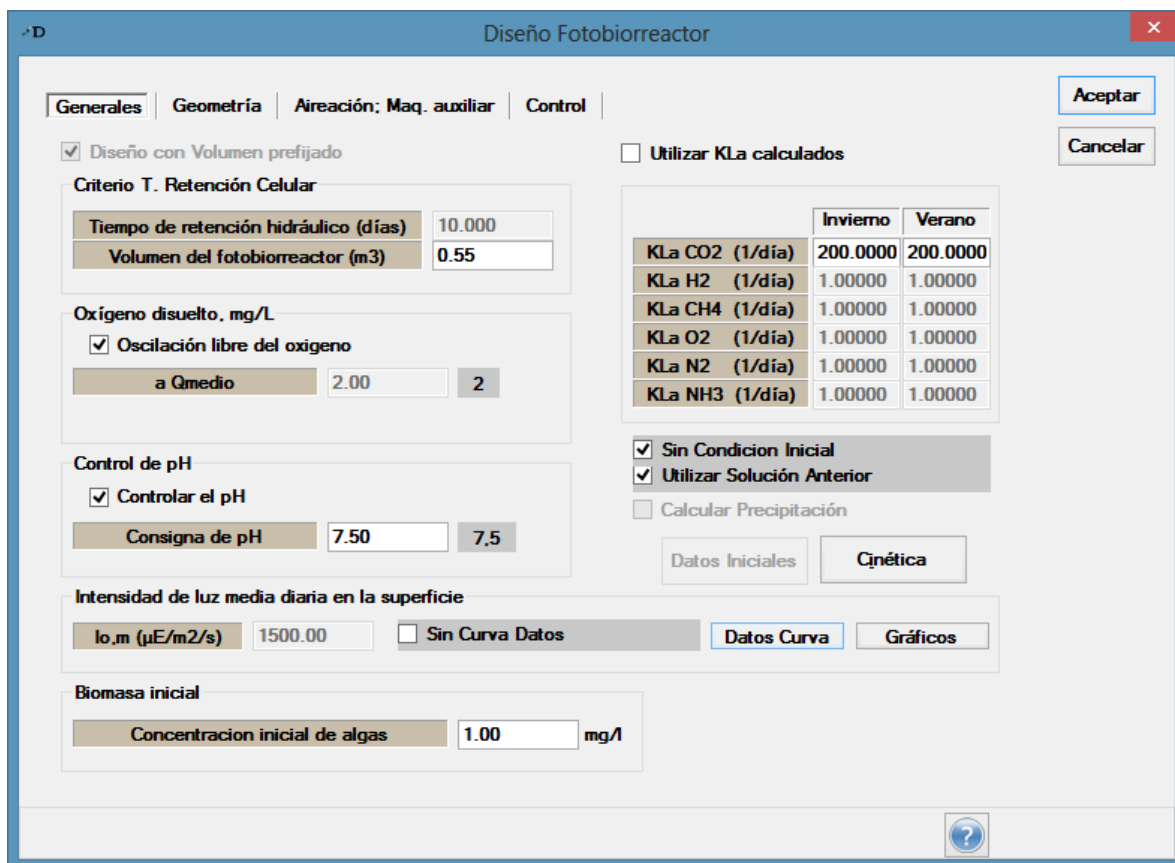


Figura 29. Ventana de diseño del fotobiorreactor en DESASS. Pestaña “Generales” en modo Simulación y con curva de datos para la intensidad de luz.

3.3.1.5 Concentración inicial de microalgas en el sistema

DESASS es un programa que obtiene un resultado de funcionamiento en estado estacionario de un esquema de tratamiento de EDAR a partir de las características del agua de entrada y de los parámetros (estequiométricos, cinéticos, de diseño, etc.) de cada elemento que se ha introducido. Para ello, DESASS utiliza el modelo matemático BNRM2 ampliado, incluido el modelo de crecimiento de microalgas, iterando hasta que se llega a una solución (concentraciones de los diferentes componentes) del agua de salida de cada elemento que no varía entre una iteración y la siguiente.

La solución final que obtiene DESASS es independiente de los valores iniciales de concentración de los componentes que se consideren en cada elemento, pero se llegará más rápido o más lento a ella cuanto más cerca se encuentren los valores iniciales a la solución final.

En este sentido, se ha dejado la posibilidad de que el usuario pueda introducir un valor de concentración inicial del componente “ X_{ALG} ” de forma que se pueda llegar más rápido (desde

el punto de vista de tiempo de computación) a la solución final de la simulación si ya conoce el valor aproximado que ésta tendrá.

3.3.1.6 Coeficientes estequiométricos y cinéticos

En la Figura 30 se muestra la ventana que aparece si el usuario pulsa el botón “Cinética” en la pantalla de diseño del fotobiorreactor. En particular, dicha figura muestra la pestaña de introducción de coeficientes estequiométricos y cinéticos del modelo que se ha introducido

Parámetros Cinéticos del Fotobiorreactor

Ctes. Heterótrofas | Ctes. PAO | Ctes. Autótrofas | Ctes. Hidrólisis |
 Ctes. Precipitación ASM2 | Ctes. Acetogénicas | Ctes. Acidogénicas |
 Ctes. Met. Acetotróficas | Ctes. Met. Hidrogenotróficas | Ctes. SRB-H |
 Ctes. SRB-A | Ctes. Precipitación | **Ctes. ALGAS**

Constantes Microalgas | Constantes de Temperatura | Coeficientes de Luz

Yalg_nh4	0.90000	μalg	3.00000	Kpp_gap	0.00100
Yalg_no2	0.80000	Qgap	6.00000	Kpp_alg	0.00100
Yalg_no3	0.75000	Qlip	3.00000	Kpp_xpp	0.02000
Ylip	0.90000	Qchl	6.00000	Kk	0.00100
Ychl_nh4	0.90000	Qpp	6.00000	Klip_lip	0.01000
Ychl_no2	0.85000	Balg1	0.10000	Klip_alg	0.10000
Ychl_no3	0.80000	Balg2	0.10000	Klip_chl	1.00000
Ypp	0.90000	ηno2	0.70000	Klip_xpp	0.15000
Fxi	0.70000	ηno3	0.70000	Kchl	0.10000
		Kco2	0.00001	Kmaxgap	1.00000
		Ko2	0.20000	Kmaxlip	1.00000
		Kgap	0.10000	Kminlip	0.00600
		Knh4	0.27000	Kmaxchl	0.40000
		Kno2	0.10000	Kmaxpp	0.04000
		Kno3	0.10000	Kh	0.00001
		Kmg	1.00000	Kih	0.00063
		Kpo4	3.00000		

Asignar a todos los elementos

Factores de conversión

Figura 30. Ventana para introducción de los coeficientes estequiométricos y cinéticos del modelo de crecimiento de microalgas.

En la Figura 31 se presenta la ventana para la introducción de los parámetros de la ecuación de Ratkousky para considerar el efecto de la temperatura en los procesos biológicos del modelo de microalgas. Como se puede ver, dichos parámetros pueden ser distintos según el proceso considerado.

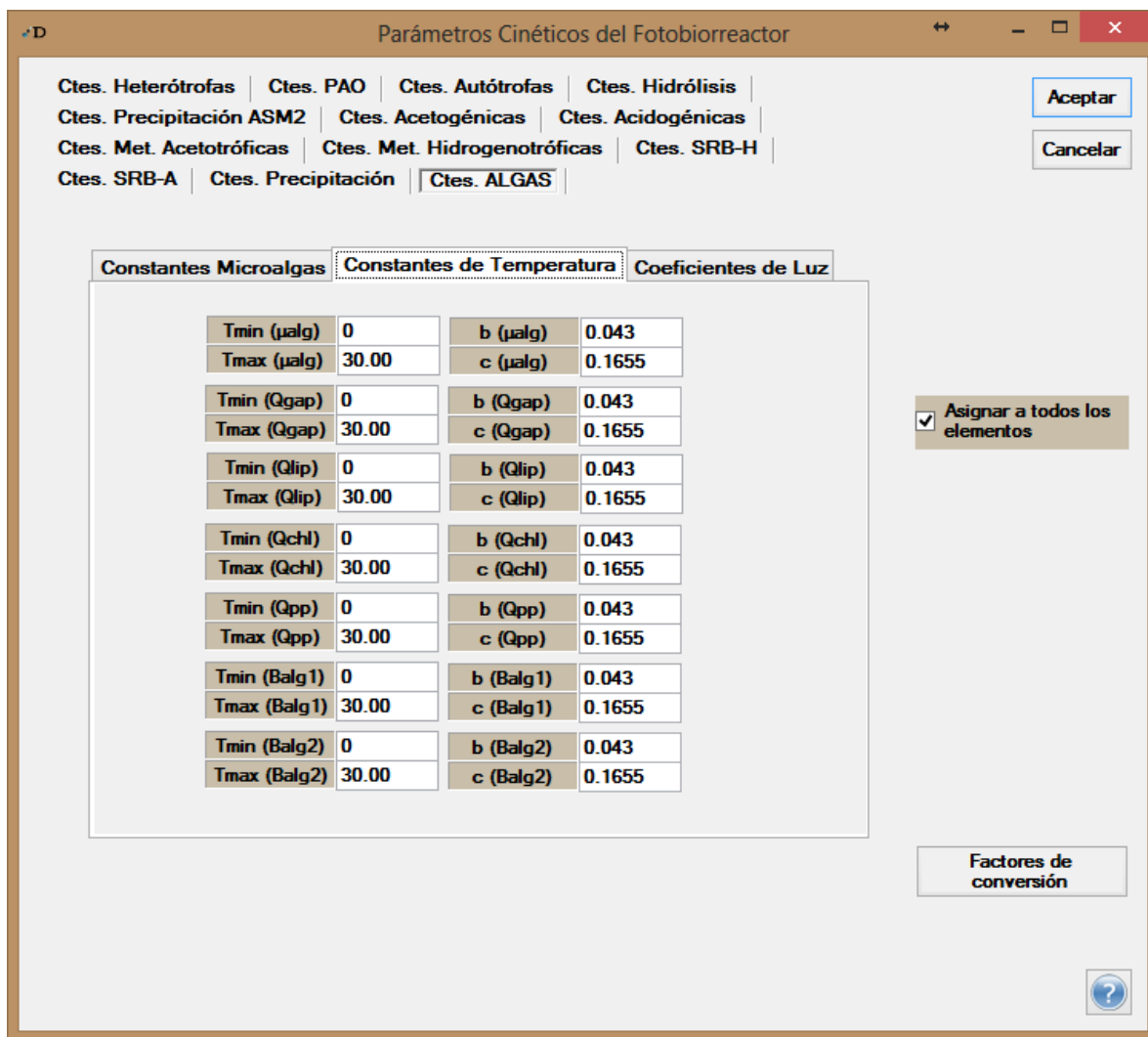


Figura 31. Ventana para introducción de los parámetros de la ecuación de Ratkowsky.

La Figura 32 muestra la ventana de introducción de los parámetros de la ecuación de Steele para considerar el efecto de la luz en el proceso de formación de GAP y formación de clorofila.

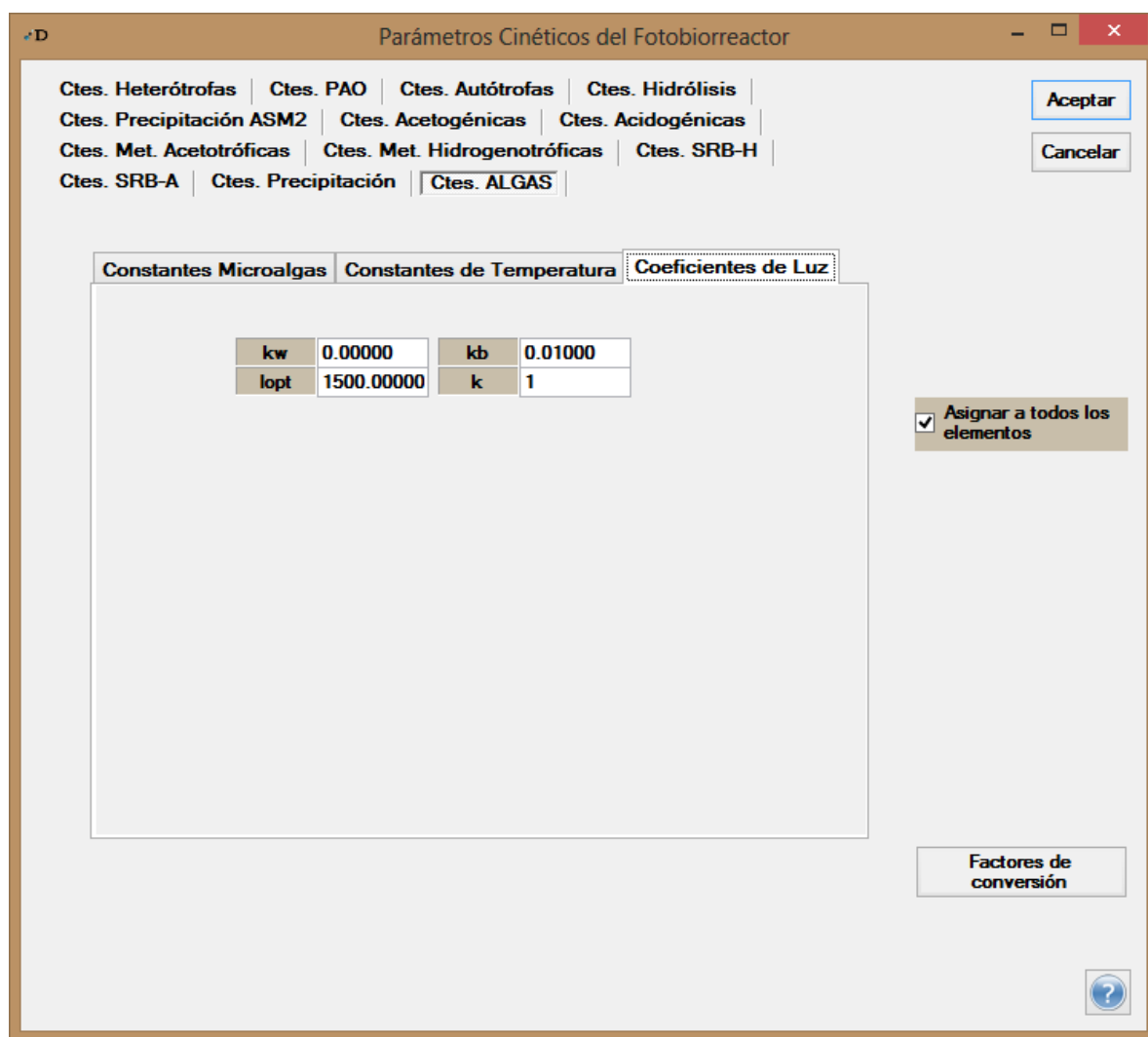


Figura 32. Ventana para introducción de los parámetros de la ecuación de Steele.

3.3.2 Pantalla de resultados del elemento fotobiorreactor

Los resultados que ofrece el programa DESASS tras finalizar la simulación de un esquema es la calidad del agua que se obtiene en cada elemento y en cada corriente, es decir, las concentraciones de todos los componentes del modelo BNRM2 ampliado (incluyendo el modelo de algas), tanto componentes solubles como suspendidos. Además, para cada elemento, en modo “Diseño”, el programa ofrece resultados como TRC, volumen de reacción, número de unidades necesarias, etc.

En el caso del fotobiorreactor, la pantalla de resultados que se ha implementado es la que se muestra en la Figura 33 y Figura 34.

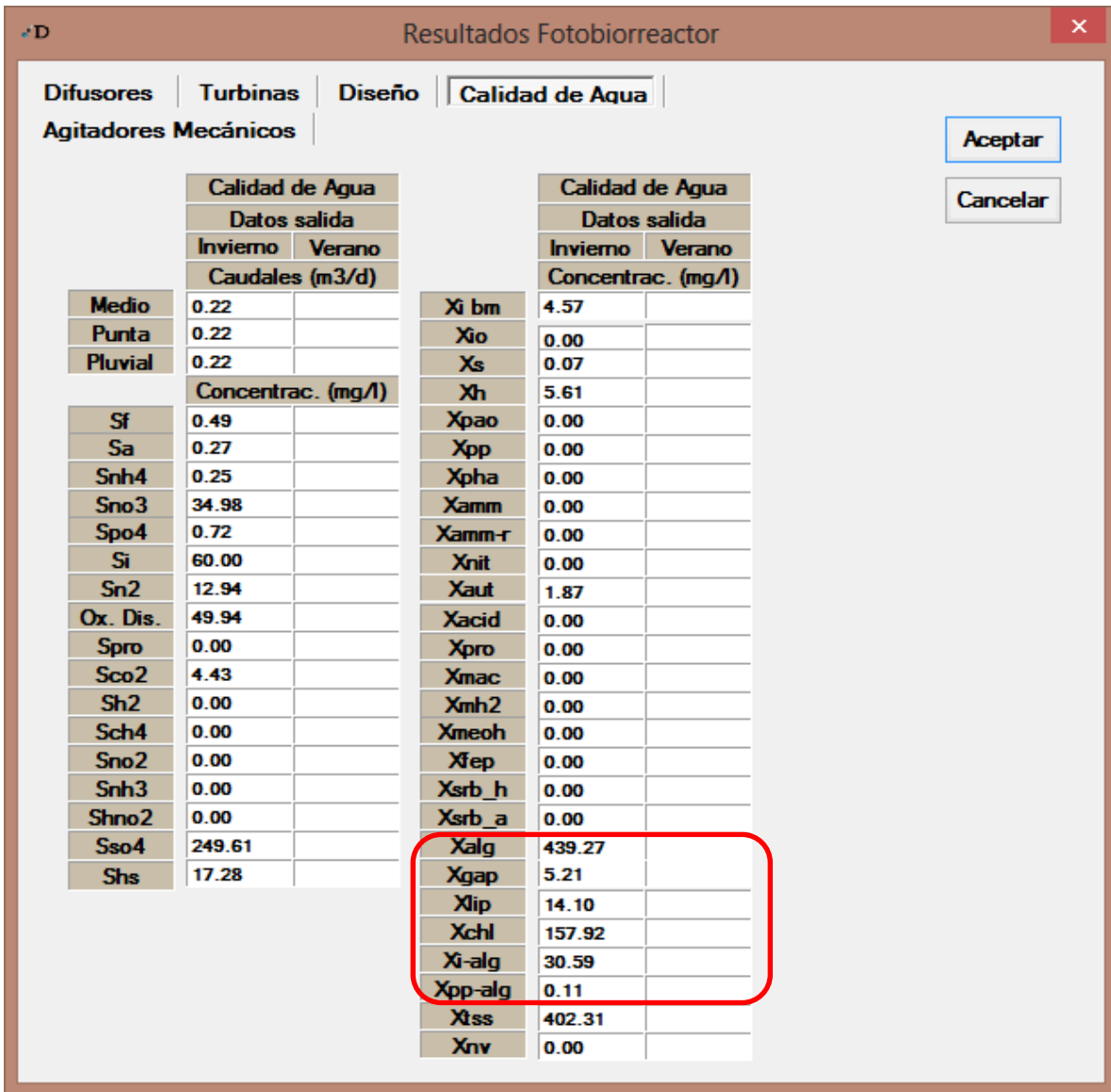


Figura 33. Ventana de resultados del fotobiorreactor. Pestaña "Calidad de agua".

Como se puede observar en la Figura 33, han sido añadidos seis componentes que son necesarios para simular el crecimiento de las microalgas. En cualquier formulario de resultados del resto de elementos que permite simular DESASS (decantador primario, decantador secundario, espesador, etc.) también ha sido introducida esta modificación para poder visualizar esos mismos seis componentes.

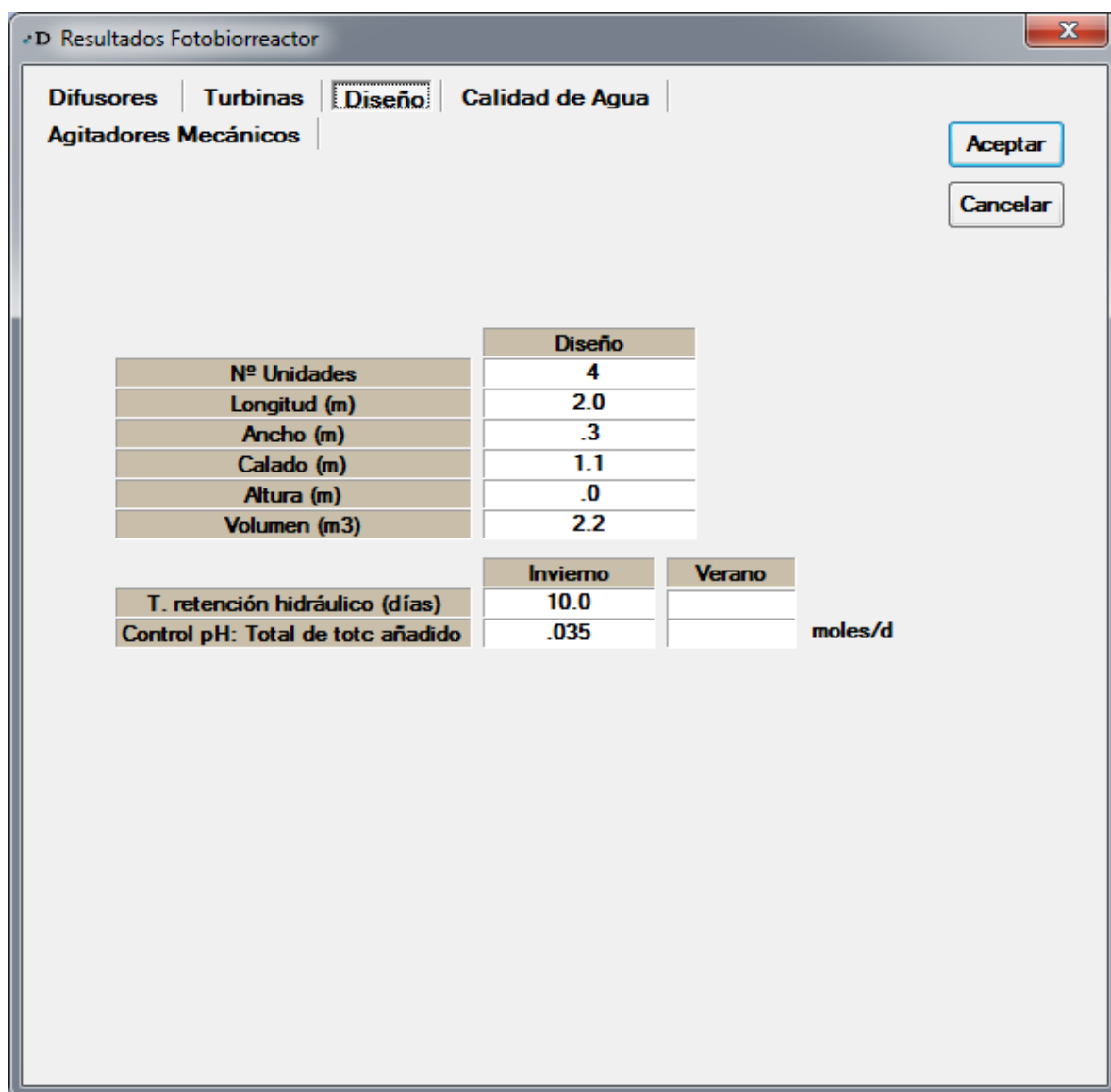


Figura 34. Ventana de resultados del fotobiorreactor. Pestaña "Diseño".

Por otro lado, la Figura 34 muestra algunos resultados del diseño del fotobiorreactor que se obtienen tras una simulación. En ella podemos encontrar algunos valores importantes como son:

- Volumen del fotobiorreactor, y el número de unidades necesarias según las dimensiones que se introdujeron en la ventana de diseño.
- Tiempo de retención hidráulico (que es equivalente al tiempo de retención celular).
- Moles de CO₂ por día que es necesario transferir al agua para mantener la consigna de pH que se haya fijado.

3.3.3 Pantalla de resultados de las flechas

Al igual que se ha introducido la visualización de los seis componentes que permite obtener el modelo de crecimiento de microalgas introducido en DESASS (X_{ALG} , X_{GAP} , X_{LIP} , X_{CHL} , X_{ALG} , X_{I-ALG} y X_{PP-ALG}) en cualquier elemento del esquema de una EDAR que se pretenda simular, también se han modificado el formulario de presentación de concentraciones de componentes en las corrientes que los unen. Por ejemplo, en la Figura 35 se muestra la calidad de los componentes suspendidos del agua de la línea de salida del fotobiorreactor obtenidos para una simulación determinada.

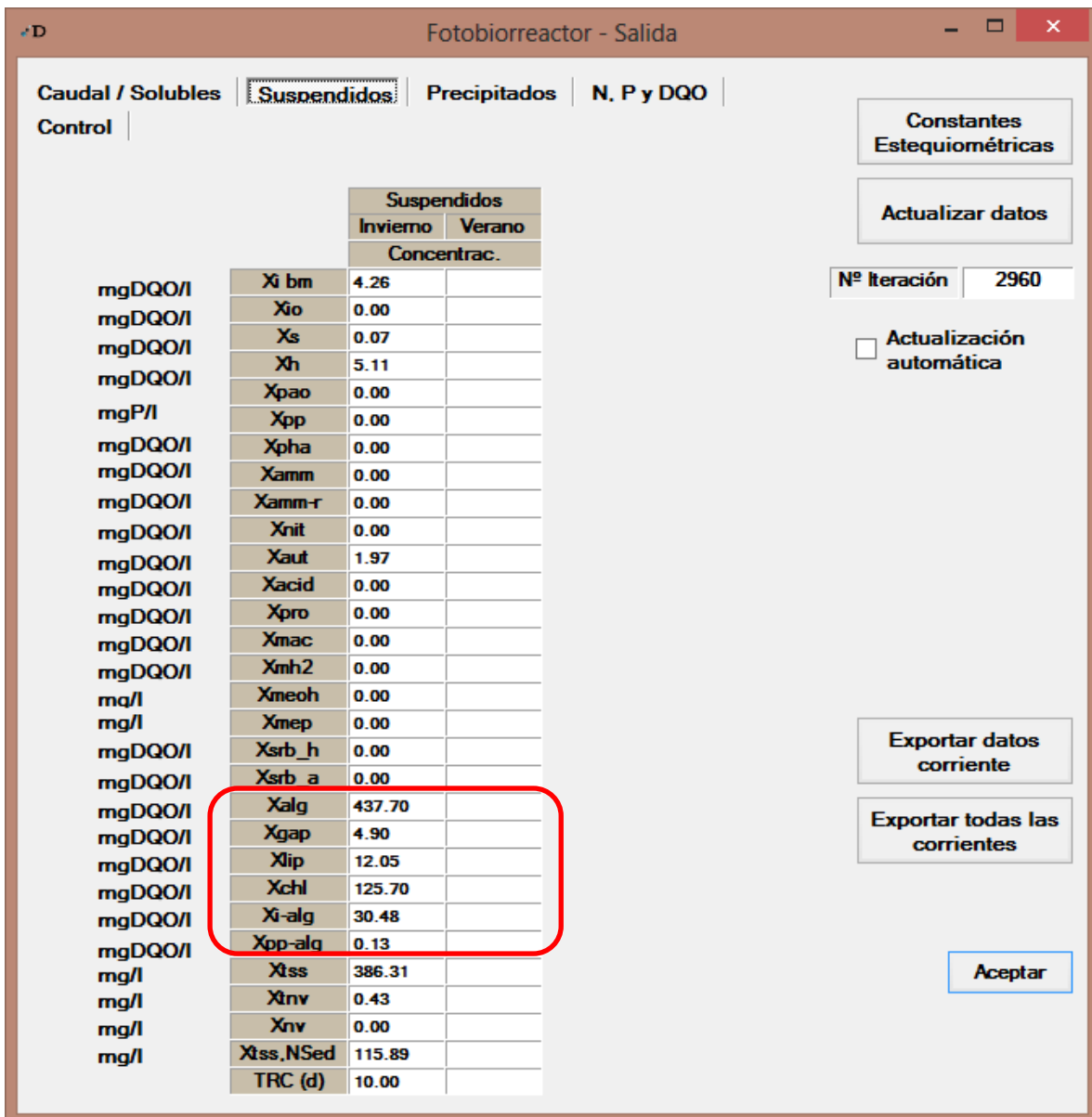


Figura 35. Ventana de resultados de la flecha de salida del fotobiorreactor. Pestaña “Suspendidos”.

3.3.4 Representación gráfica de resultados del fotobiorreactor

Al igual que en el resto de elementos implementados en DESASS, se ha modificado el código para poder visualizar de forma gráfica los resultados que se obtienen durante cualquier simulación en curso o ya finalizada.

La Figura 36 muestra una gráfica en la que aparecen representados las concentraciones de los componentes del modelo de crecimiento de microalgas que se han calculado en el elemento fotobiorreactor a lo largo de una simulación. La gráfica muestra las concentraciones de X_{ALG} , X_{GAP} , X_{LIP} , X_{CHL} , X_{ALG} , X_{I-ALG} y X_{PP-ALG} a lo largo de las iteraciones que se han llevado a cabo.

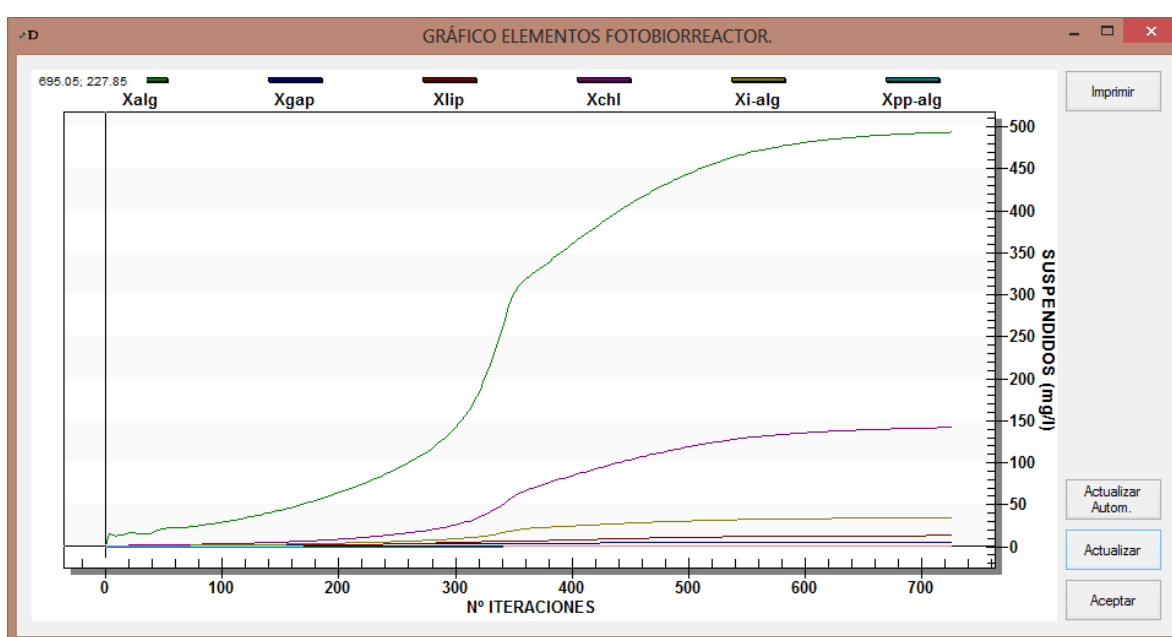


Figura 36. Gráfica de visualización de los componentes del modelo en el fotobiorreactor.

3.4 Simulación del proceso de crecimiento de microalgas

Una vez implementado el modelo y el elemento fotobiorreactor en DESASS se han realizado distintas simulaciones con el fotobiorreactor para corroborar que el modelo global resultante de la acoplamiento del modelo de crecimiento de microalgas al modelo BNRM2 ampliado (Durán, 2013) es capaz de representar el crecimiento de estos microorganismos en consonancia con el resto de bacterias que pueden tomar parte en la depuración de aguas residuales en una EDAR.

3.4.1 Datos y esquema de partida de las simulaciones

Para todas las simulaciones realizadas con DESASS se ha utilizado el mismo esquema de tratamiento, formado por un fotobiorreactor, una corriente de entrada y una corriente de salida (Figura 24).

Las características del agua de entrada que se van a simular son las que aparecen en la Figura 40 y Figura 41 (sólo se simulará el caso de invierno). Estas son las características de un agua residual con alta carga de nutrientes ($70 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{L}^{-1}$ y $7 \text{ mg P-PO}_4\cdot\text{L}^{-1}$) y libre de sólidos (tras un proceso de filtrado con membranas de ultrafiltración), como la que se obtiene en el efluente de la planta piloto SANMBR (*Submerged Anaerobic Membrane BioReactor*) que aparece descrita en Giménez *et al.* (2011). El caudal de tratamiento es de $0,22 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, con una pH del agua de entrada de 7.

Los valores de partida del diseño del fotobiorreactor se introducirán en la ventana de diseño (ver Figura 25). En ella definiremos las siguientes características:

- **TRH** en días.
- **Consigna de pH** del fotobiorreactor.
- **Intensidad de luz media diaria** que recibe la superficie del fotobiorreactor en $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.
- **Biomasa inicial** en el fotobiorreactor. Se tomará un valor de $1 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ de X_{ALG} .
- **Valores de KLa** (en días^{-1}) de los diferentes gases para el cálculo de la transferencia de materia en la interfaz gas-líquido. En principio se fijará el valor del KLa para el CO_2 en 1 d^{-1} y los del resto de gases los calculará DESASS teniendo en cuenta las concentraciones de saturación y la temperatura.

En principio, los parámetros del modelo no se modificarán para que todas las simulaciones sean coherentes entre sí.

Los valores de los coeficientes estequiométricos y cinéticos son los que se muestran en la Figura 30. Algunos valores se han cogido de bibliografía y otros simplemente se han tomado valores similares a los de bacterias nitrificantes que se encuentran introducidos en DESASS. Las constantes cinéticas relativas al pH definen la siguiente función (combinación de la cinética de Monod y la de inhibición no competitiva):

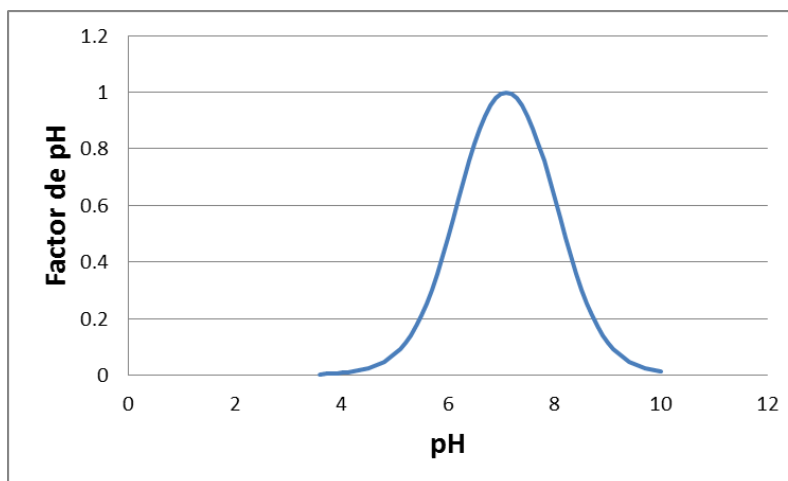


Figura 37. Función introducida en el modelo para modelar el efecto del pH.

Las constantes de temperatura de la función de Ratkousky que se han introducido son las que aparecen en la Figura 31. Con ellas se pretende introducir en el modelo de las microalgas el efecto de la temperatura según la curva de la Figura 38, en la que se observa una temperatura óptima de 30 °C e inhibición del proceso por debajo de 5 °C y por encima de 35 °C.

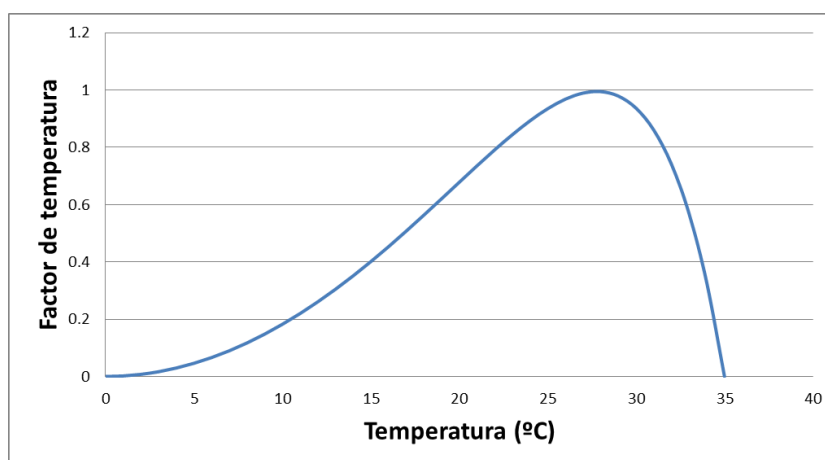


Figura 38. Función de Ratkousky para la temperatura introducida en el modelo.

Las constantes de luz que se han introducido en la ecuación de Steele para simular el efecto de la luz en el cultivo son los que se muestran en la Figura 32. Se ha anulado el valor del coeficiente de atenuación de la luz, algo muy común en agua sin turbidez. El valor de la intensidad óptima elegido ha sido $350 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

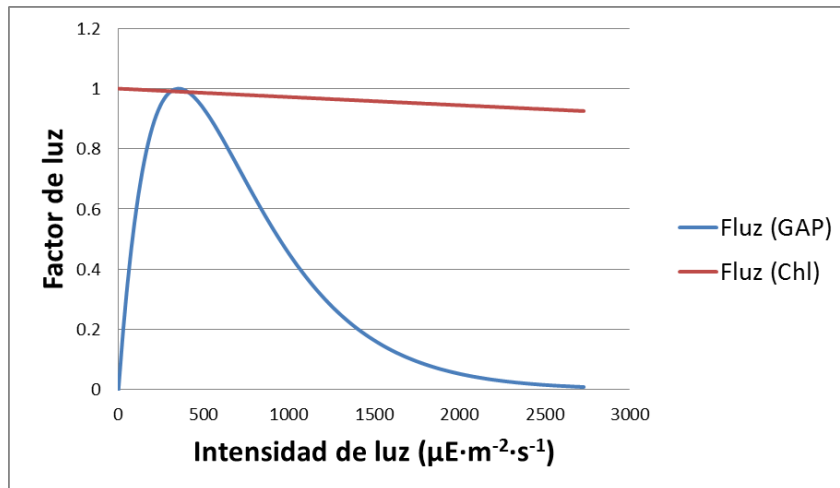


Figura 39. Función de Steele para la luz introducida en el modelo.

Entrada Fotobiorreactor

Dotaciones y Temperatura | **Cargas** | Sedimentabilidad | Precipitados

Aceptar
Cancelar

	Soluble (mg/l)				Suspendida (mg/l)		
	Invierno	Verano			Invierno	Verano	
So2	7.50	7.50	mgDQO/l	Xi bm			mgDQO/l
Sf			mgDQO/l	Xio	0.10		mgDQO/l
Sa			mgDQO/l	Xs	0.10		mgDQO/l
Snh4	70.00	70.00	mgN/l	Xh			mgDQO/l
Sno3			mgN/l	Xpao			mgDQO/l
Sno2			mgN/l	Xpp			mgP/l
Spo4	7.00	7.00	mgP/l	Xpha			mgDQO/l
Si	60.00	60.00	mgDQO/l	Xamm			mgDQO/l
Salk	750.00	750.00	mgCaCO3/l	Xamm-r			mgDQO/l
Sn2	12.59	14.61	mgN/l	Xnit			mgDQO/l
Spro			mgDQO/l	Xaut			mgDQO/l
Sh2			mgDQO/l	Xacid			mgDQO/l
Sch4			mgDQO/l	Xpro			mgDQO/l
Sco2	2.75	3.11	mgDQO/l	Xmac			mgDQO/l
Sca	100.00	100.00	mg/l	Xmh2			mgDQO/l
Smg	60.00	60.00	mg/l	Xmeoh			mg/l
Sk	30.00	30.00	mg/l	Xnep			mg/l
Sfe			mg/l	Xsrb-h			mgDQO/l
Sal			mg/l	Xsrb-a			mgDQO/l
Sso4	50.00	50.00	mgS/l	Xalg			mgDQO/l
Shs	50.00	50.00	mgS/l	Xgap			mgDQO/l
				Xlip			mgDQO/l
				Xchl			mgDQO/l
				Xi-alg			mgDQO/l
				Xpp-alg			mgDQO/l
				Xtss	0.14		mg/l
				Xnv			mg/l

Sin Curva de Datos

Agua Residual Doméstica

Con Datos Analíticos

Caracterización

Datos Curva Gráficos

Constantes Estequiométricas

Verano = Invierno

?

Figura 40. Cargas de componentes solubles y suspendidas del agua de entrada.

Entrada Fotobiorreactor

Dotaciones y Temperatura | Cargas | Sedimentabilidad | Precipitados

Aceptar
Cancelar

Temperatura (°C)		
Invierno	Verano	
30.0	20.0	
Caudales		
Invierno	Verano	
Caudal(m3/día)	0.22	0.22
Qpunta/Qmedio	1.00	1.00
Qpluvial/Qpunta	1.00	1.00
Contaminación Punta	1.5	1.5
pH	7.00	7.00

Verano = Invierno

Datos Iniciales: Invierno Verano

Solución a utilizar: Última Estacionaria

?

Figura 41. Características de caudales, pH y temperatura del agua de entrada.

3.4.2 Descripción de las simulaciones

La manera que se va a proceder en la realización de las simulaciones es la siguiente:

1. En primer lugar se analizará el efecto del TRC realizando simulaciones del fotobiorreactor para distintos valores de este parámetro. Analizando los resultados se escogerá un TRC óptimo, es decir, aquél para el cual se no se produzca una mejora significativa del proceso de recuperación de nutrientes por parte de las microalgas (las variables que se analizarán será la producción de biomasa algal y la eliminación de nutrientes). El resto de simulaciones se realizarán con ese valor del TRC.
2. En segundo lugar, se realizarán una batería de simulaciones en los que se irán variando distintos parámetros que afectan directamente a las microalgas, como son la temperatura, la luz incidente y el pH:
 - 2.1. Con el TRC elegido se hará un barrido de temperaturas para estudiar su efecto.
 - 2.2. Elegidos un TRC y una temperatura, se probarán diversos valores de pH a fin de evaluar cómo afecta este parámetro al proceso
 - 2.3. Fijados el TRC, temperatura y pH, se llevará a cabo un barrido de intensidades de luz, y así evaluar el efecto de este parámetro.

3.4.3 Resultados obtenidos

a) Estudio del TRC:

En el primer grupo de simulaciones se ha variado el TRC entre 2 y 20 días, dejando el resto de parámetros fijos: 30 °C de temperatura, pH de 7,5 e intensidad media de luz de $350 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Los resultados de volumen de reactor, biomasa algal producida, eliminación de nitrógeno y fósforo, concentración de bacterias y autótrofas, amonio, nitratos y CO_2 añadido se muestran en la Tabla 14a y Tabla 14b.

TRC (d)	Volumen (m ³)	Biomasa algal (mg DQO·L ⁻¹)	% Elim. N total soluble	% Elim. P total soluble
2	0.44	0.02	2.45	0.22
4	0.88	0.01	5.65	0.38
6	1.32	140.09	19.16	56.47
8	1.76	183.02	26.06	65.67
10	2.2	208.83	31.35	73.80
12	2.64	219.42	34.65	77.82
14	3.08	222.96	36.91	80.21
16	3.52	222.86	38.59	81.79
18	3.96	220.71	39.88	82.91
20	4.4	217.43	40.92	83.76

Tabla 14a. Resultados obtenidos en las simulaciones variando el TRC.

TRC (d)	Biomasa algal (mg DQO·L ⁻¹)	Biomasa Xaut (mg DQO·L ⁻¹)	Amonio Snh4 (mg N·L ⁻¹)	Nitratos Sno3 (mg N·L ⁻¹)	CO ₂ añadido (moles C·d ⁻¹)
2	0.02	0.69	62.90	5.37	0.000
4	0.01	0.81	56.83	9.18	0.001
6	140.09	4.17	0.30	56.16	6.002
8	183.02	3.32	0.25	51.34	7.505
10	208.83	2.76	0.24	47.61	9.853
12	219.42	2.38	0.23	45.29	15.814
14	222.96	2.11	0.22	43.70	18.528
16	222.86	1.90	0.22	42.53	20.764
18	220.71	1.73	0.21	41.62	22.667
20	217.43	1.59	0.21	40.89	24.334

Tabla 15b. Resultados obtenidos en las simulaciones variando el TRC.

Los resultados muestran que en el fotobiorreactor no sólo hay crecimiento de microalgas, sino que también las bacterias autótrofas encuentran un ambiente favorable para su crecimiento.

Hasta que no alcanzamos un TRC de 6 días prácticamente no se ve un crecimiento apreciable de los microorganismos presentes en el fotobiorreactor. Después, el crecimiento de bacterias y microalgas se ve aumentado conforme aumenta el TRC. De este modo, la concentración de autótrofas es máxima para TRC de 6 días, habiendo transformando gran parte del amonio de entrada en nitratos, lo que provoca que exista menos amonio disponible para las microalgas.

En la Figura 42a aparecen graficados los valores de X_{ALG} y los porcentajes de eliminación de nitrógeno total soluble y fósforo total soluble en función del TRC.

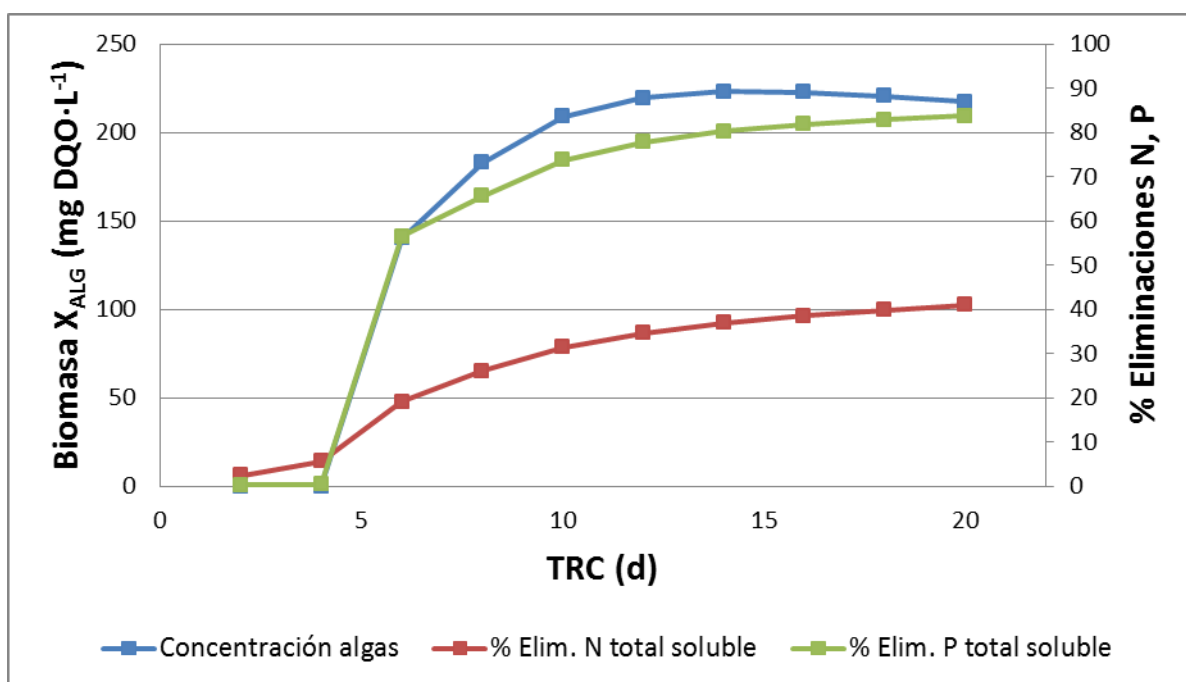


Figura 42. Resultados gráficos de las simulaciones variando el TRC.

Se puede observar como a partir de un TRC 10 días la biomasa algal no presenta un aumento significativo por más que se aumente el valor del TRC. Incluso se observa un pequeño decrecimiento de la biomasa para TRC superiores a 14 días, debido a que los procesos de desaparición superan a los de crecimiento. La eliminación de fósforo total soluble para TRC 10 días es de 73,8%, mientras que la de nitrógeno total soluble es de 31,35%, no observándose grandes mejoras en el rendimiento de eliminación a partir de dicho valor de TRC.

En la Figura 43 se ha representado, en función del TRC, la concentración de biomasa algal y el valor de CO₂ que es necesario transferir al agua para permitir el crecimiento de las microalgas.

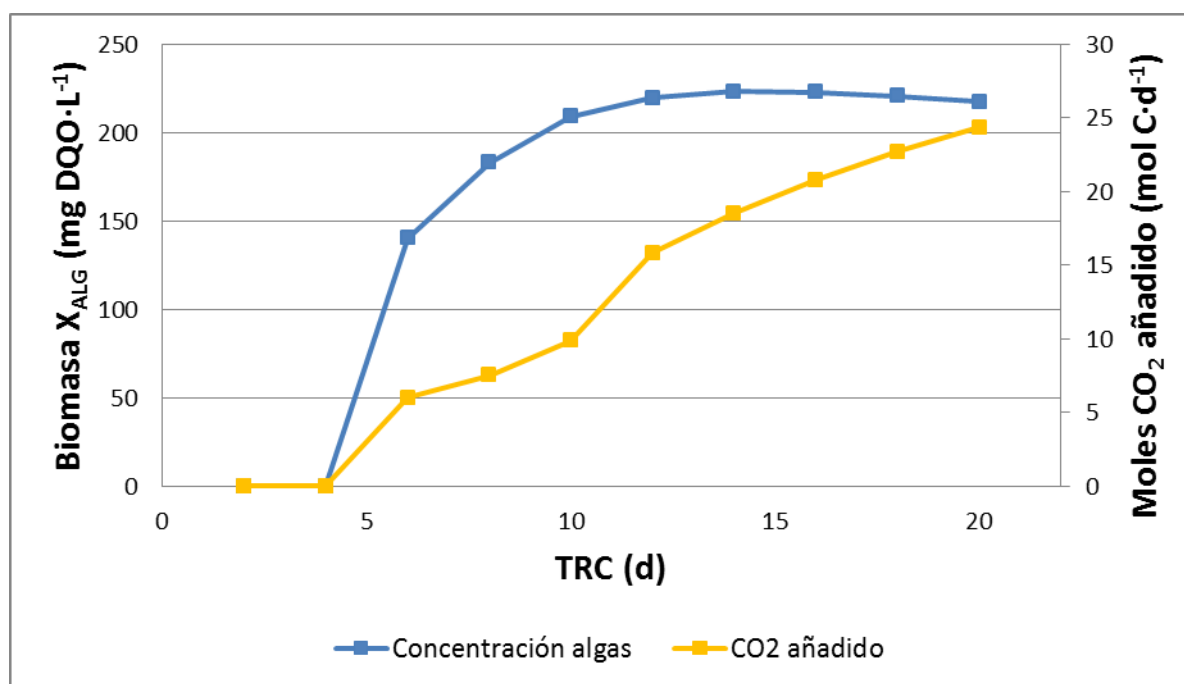


Figura 43. Resultados gráficos de las simulaciones variando el TRC.

Desde que las algas empiezan a crecer a partir de un TRC de 2 días es necesario añadir CO₂ disuelto al agua para mantener el pH en el valor de consigna. Se observa como para TRC superiores a 10 días es necesario transferir bastante más carbono inorgánico al agua, pese a que la concentración de microalgas no aumenta de manera notable.

Parece adecuado elegir un TRC de 10 días como el óptimo puesto que no se ven mejoras significativas en la eliminación de nutrientes y producción de biomasa algal a partir de este valor de TRC pero, sin embargo, sí que aparece un importante aumento de moles de C por día a añadir. Además, para mayores TRC se requiere un mayor volumen de fotobiorreactor. Para un estudio más riguroso, sería necesario realizar un estudio económico para elegir el TRC óptimo.

Para este TRC de 10 días y un caudal de tratamiento de 0,22 m³·d⁻¹, el volumen de fotobiorreactor necesario es de 2,2 m³.

b) Estudio de la temperatura:

En este caso, las simulaciones se realizan manteniendo un TRC de 10 días, un pH de 7,5 y una luz incidente al fotobiorreactor de 350 μE·m⁻²·s⁻¹, siendo el parámetro ambiental a variar la temperatura del agua, entre 16 y 35 °C. Los resultados numéricos de estas simulaciones se muestran en la Tabla 16a y Tabla 16b.

Temperatura (°C)	Biomasa algal (mg DQO·L ⁻¹)	% Elim. N total soluble	% Elim. P total soluble
16	1.06	5.56	1.38
18	118.41	16.48	46.55
20	149.79	21.16	56.99
22	177.97	25.80	65.29
24	194.12	28.85	70.35
26	202.75	30.62	72.99
28	206.91	31.25	73.69
30	208.83	31.35	73.80
31	192.13	27.56	68.79
33	3.21	3.56	4.51
35	0.00	0.42	0.73

Tabla 16a. Resultados obtenidos en las simulaciones variando la temperatura.

Temperatura (°C)	Biomasa Xaut (mg DQO·L ⁻¹)	Amonio Snh4 (mg N·L ⁻¹)	Nitratos Sno3 (mg N·L ⁻¹)	CO ₂ añadido (moles C·d ⁻¹)
16	3.16	40.24	25.81	0.000
18	6.74	0.44	57.90	6.011
20	5.87	0.36	54.68	7.498
22	5.07	0.32	51.46	8.507
24	4.38	0.29	49.33	9.492
26	3.78	0.27	48.10	10.318
28	3.24	0.25	47.67	10.510
30	2.76	0.24	47.61	9.853
31	2.56	0.23	50.29	8.003
33	0.73	38.50	20.34	0.001
35	0.55	39.16	19.09	0.000

Tabla 17b. Resultados obtenidos en las simulaciones variando la temperatura.

Puede verse que para una temperatura baja de 16 °C las microalgas no son capaces de crecer, mientras que sí lo hacen las bacterias autótrofas. Para una temperatura de 18 °C ya han conseguido nitrificar gran parte del amonio del agua afluente, llevando los nitratos hasta un valor de 57,90 mg N-NO₃·L⁻¹. Para una temperatura de 18 °C y superiores es cuando empieza a observarse el crecimiento de las microalgas, alcanzando concentraciones en las que pueden competir con las bacterias autótrofas por el amonio disponible.

En la Figura 44 aparecen graficados los valores de X_{ALG} y la eliminación de nitrógeno total soluble y fósforo total soluble en función de la temperatura.

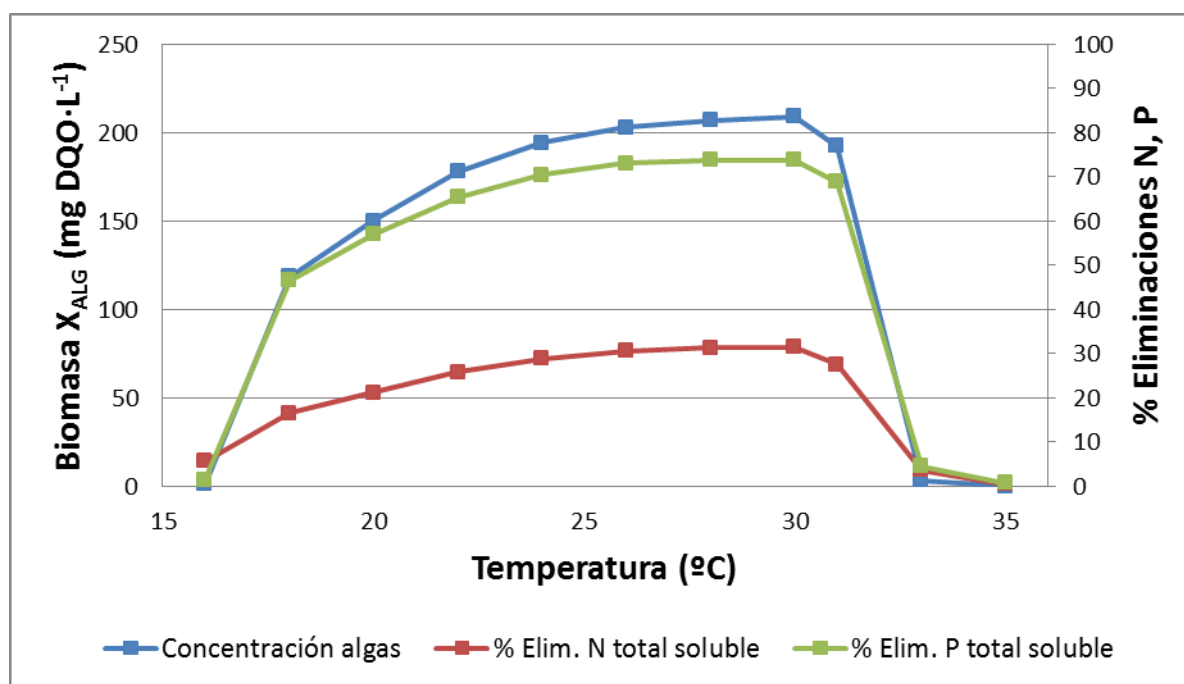


Figura 44. Resultados gráficos de las simulaciones variando la temperatura.

Las formas de las curvas que aparecen en la Figura 44 concuerdan con la ecuación de temperatura de Ratkowsky que se ha introducido en el modelo de microalgas (Figura 38), en la que el óptimo de temperatura para las algas se encuentra en 30 °C, para rápidamente decaer el crecimiento, siendo nulo a una temperatura de 35 °C.

La eliminación de fósforo total soluble y nitrógeno total soluble siguen una tendencia muy parecida a la de la concentración de microalgas en el fotobiorreactor. El máximo de eliminación de nitrógeno y fósforo (31,35% y 73,80%, respectivamente) se produce para la temperatura óptima de 30 °C. También se puede ver en la Tabla 16b como para una temperatura de 33 °C en el fotobiorreactor no crecen tampoco las bacterias autótrofas, puesto que al no haber prácticamente algas no disponen del oxígeno que estas producen para poder crecer.

En la Figura 44 se ha representado, en función de la temperatura, la concentración de microalgas y el valor de carbono inorgánico que es necesario transferir al agua para permitir su crecimiento. En ella se observa que la adición de carbono inorgánico sigue una tendencia prácticamente idéntica a la de la biomasa algal en el fotobiorreactor, y alcanza un máximo de 10,510 moles de C por día para una temperatura de 28 °C.

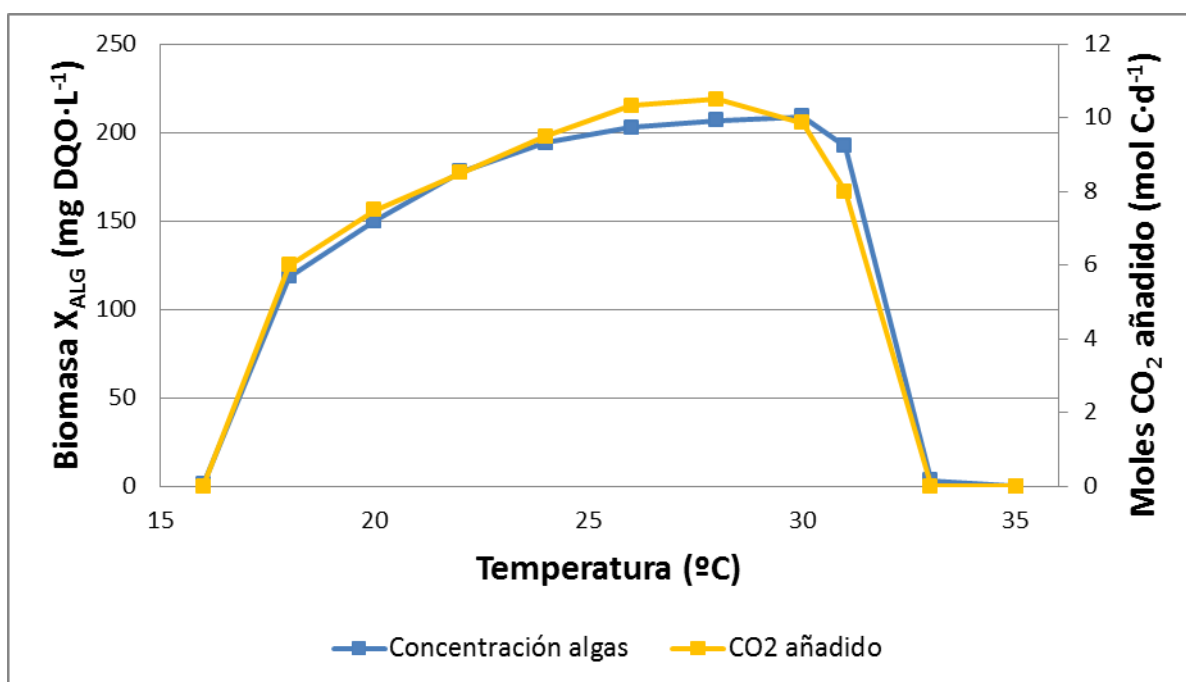


Figura 45. Resultados gráficos de las simulaciones variando la temperatura.

c) Efecto del pH:

En este grupo de simulaciones se ha variado únicamente el pH entre 6 y 9, dejando el resto de parámetros fijos: TRC 10 días, 30 °C de temperatura e intensidad media de luz de 350 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Los resultados de la biomasa algal producida, la eliminación de nitrógeno y fósforo, la concentración de bacterias autótrofas, amonio, nitrato y el CO_2 añadido se muestran en la Tabla 18a y Tabla 18b.

pH	Biomasa algal (mg DQO·L ⁻¹)	% Elim. N total soluble	% Elim. P total soluble
6	0.19	0.85	0.55
6.5	181.14	27.07	66.66
6.8	220.46	33.08	76.17
7	229.00	34.42	77.97
7.2	228.38	34.34	77.89
7.5	208.83	31.35	73.80
7.8	161.29	24.26	62.68
8	161.01	23.59	61.56
8.3	159.23	22.52	59.89
8.5	156.30	22.03	58.56
9	153.20	21.75	57.21

Tabla 18a. Resultados obtenidos en las simulaciones variando el pH.

pH	Biomasa X_{aut} (mg DQO·L ⁻¹)	Amonio $Snh4$ (mg N·L ⁻¹)	Nitratos $Sno3$ (mg N·L ⁻¹)	CO ₂ añadido (moles C·d ⁻¹)
6	0.90	49.32	20.08	2.504
6.5	2.71	0.34	50.54	24.995
6.8	2.68	0.28	46.35	22.810
7	2.69	0.26	45.43	19.837
7.2	2.71	0.25	45.50	17.034
7.5	2.76	0.24	47.61	9.853
7.8	2.84	0.24	52.62	0.000
8	2.84	0.24	52.64	0.000
8.3	2.84	0.24	52.64	0.000
8.5	2.84	0.24	52.63	0.000
9	2.84	0.24	52.64	0.000

Tabla 19b. Resultados obtenidos en las simulaciones variando el pH.

De las tablas anteriores se observa que para un pH de 6 la concentración de bacterias autotrófas y microalgas es nula. En cambio, a partir de pH 6,5 se produce un gran crecimiento de los dos grupos de microorganismos, de tal modo que las autotrófas ya han conseguido nitrificar prácticamente todo el amonio a dicho valor de pH.

En la Figura 46 aparecen graficados los valores de X_{ALG} y la eliminación de nitrógeno total soluble y fósforo total soluble en función del pH, mientras que en la Figura 47 se muestra la biomasa algal y la adición de carbono inorgánico necesario.

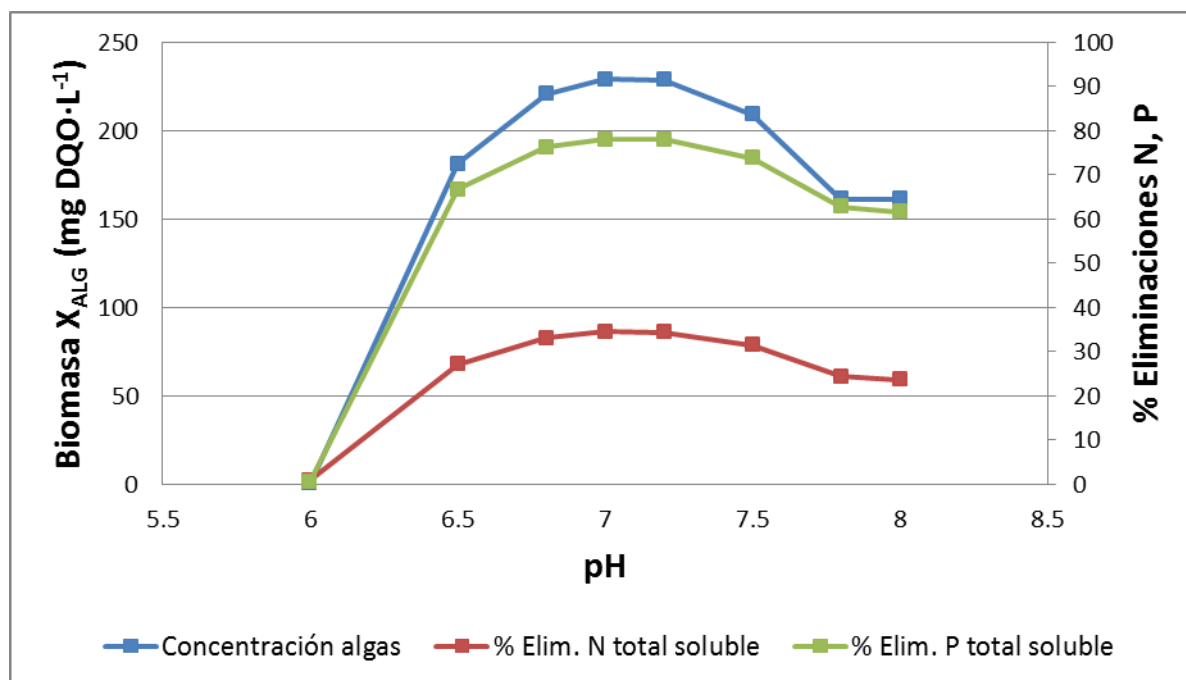


Figura 46. Resultados gráficos de las simulaciones variando el pH.

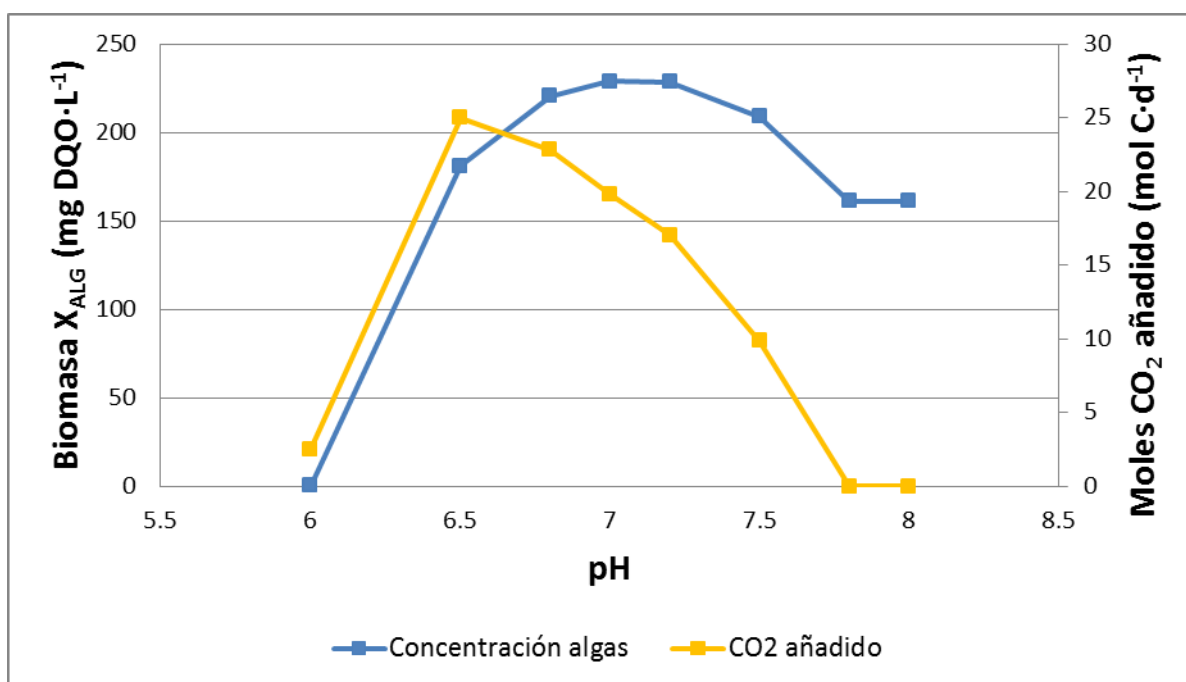


Figura 47. Resultados gráficos de las simulaciones variando el pH.

La formas de las curvas que aparecen en la Figura 47 concuerda con la ecuación de pH que se ha introducido en el modelo de microalgas (ver Figura 37), en la que el óptimo de pH para las algas se encuentra en torno a 7,2. De esta forma, para el pH óptimo se obtiene un valor de concentración de algas de 228,38 mg DQO·L⁻¹ y unos porcentajes de eliminación de nitrógeno total soluble y fósforo total soluble de 34,34% y 73,80%, respectivamente.

En las curvas de la Figura 47 y las tablas anteriores, se observa como para valores de consigna de pH en el fotobiorreactor mayores a 7,8 no se observa prácticamente variación entre los resultados. Esto se debe a que el pH de equilibrio entre los procesos cinéticos de las algas (que suben el pH) y la alcalinidad del agua de entrada (750 mg CaCO₃·L⁻¹), es de 7,74, siempre inferior a la consigna que se fija. Por tanto, aunque el pH de consigna se fijara en valores superiores a 7,74, este valor nunca se alcanzaría en el fotobiorreactor, ya que el pH de equilibrio del agua que se alcanza es de 7,74.

Si nos centramos en la Figura 47, puede observarse como para un pH de 6,5 se requiere la máxima aportación de carbono inorgánico al agua, en concreto unos 25 moles de C por día aproximadamente, ya que cuanto más bajo sea el pH de consigna, mayor aporte de CO₂ se requiere.

d) Efecto de la luz:

En el último caso de estudio, las simulaciones se llevan a cabo manteniendo un TRC de 10 días, una temperatura de 30 °C y un pH de 7,5, siendo el parámetro ambiental a variar la intensidad de luz media que recibe la superficie del fotobiorreactor, entre 100 y 4000 μE·m⁻²·s⁻¹. Los resultados de estas simulaciones se muestran en la Tabla 16a y Tabla 16b.

Luz ($\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Biomasa algal ($\text{mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Elim. N total soluble	% Elim. P total soluble
20	0.00	12.93	0.84
60	0.00	12.93	0.84
175	122.39	18.47	44.36
230	165.60	24.70	60.14
300	196.54	29.39	69.40
350	208.83	31.35	73.80
400	214.98	32.36	75.99
470	217.48	32.77	76.92
580	213.42	32.15	76.39
700	207.24	31.07	73.01
750	200.68	30.00	70.21
780	5.47	13.87	3.03
820	0.00	13.57	0.44
930	0.00	12.93	0.84

Tabla 20a. Resultados obtenidos en las simulaciones variando la luz

Luz ($\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Biomasa Xaut ($\text{mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$)	Amonio Snh4 ($\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$)	Nitratos Sno3 ($\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$)	CO ₂ añadido (moles C·d ⁻¹)
100	0.92	40.34	20.53	0.000
250	0.92	40.34	20.53	0.000
750	2.90	0.25	56.69	5.503
1000	2.84	0.24	52.31	7.489
1250	2.78	0.24	49.00	9.855
1500	2.76	0.24	47.61	11.425
1750	2.75	0.24	46.90	13.155
2000	2.74	0.24	46.61	13.496
2500	2.75	0.24	47.05	13.293
3000	2.76	0.24	47.81	11.991
3200	2.78	0.24	48.57	10.102
3350	1.05	37.91	22.28	0.000
3500	0.91	40.60	19.80	0.000
4000	0.92	40.34	20.53	0.000

Tabla 21b. Resultados obtenidos en las simulaciones variando la luz.

En los resultados numéricos se observa que hasta una intensidad de luz de $175 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ no se produce el crecimiento en las microalgas. En cambio, para esa misma intensidad sí que se produce crecimiento de bacterias autótrofas, puesto que la luz es un parámetro que sólo afecta de forma directa a las microalgas. De hecho, una biomasa de autótrofas de tan sólo $0,92 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ ya es capaz de nitrificar $20,53 \text{ mg N}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. El máximo de concentración de algas de $217,48 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ se alcanza para $470 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por otra parte, se ve que a partir de altas intensidades de luz que inhiben a las microalgas ($780 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y superiores), la concentración de bacterias autótrofas se ve reducida drásticamente pese a que la luz no las afecta directamente a ellas. Esto se debe a que, al no haber crecimiento de microalgas, no se produce oxígeno por fotosíntesis, y el oxígeno disuelto baja drásticamente hasta $0,37 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, y por tanto se ven inhibidos los procesos aerobios de las bacterias.

En la Figura 48 aparecen graficados los valores de X_{ALG} y los porcentajes de eliminación de nitrógeno total soluble y fósforo total soluble en función de la luz incidente en el fotobiorreactor, mientras que en la Figura 49 se muestra la biomasa algal y la adición del carbono inorgánico necesario.

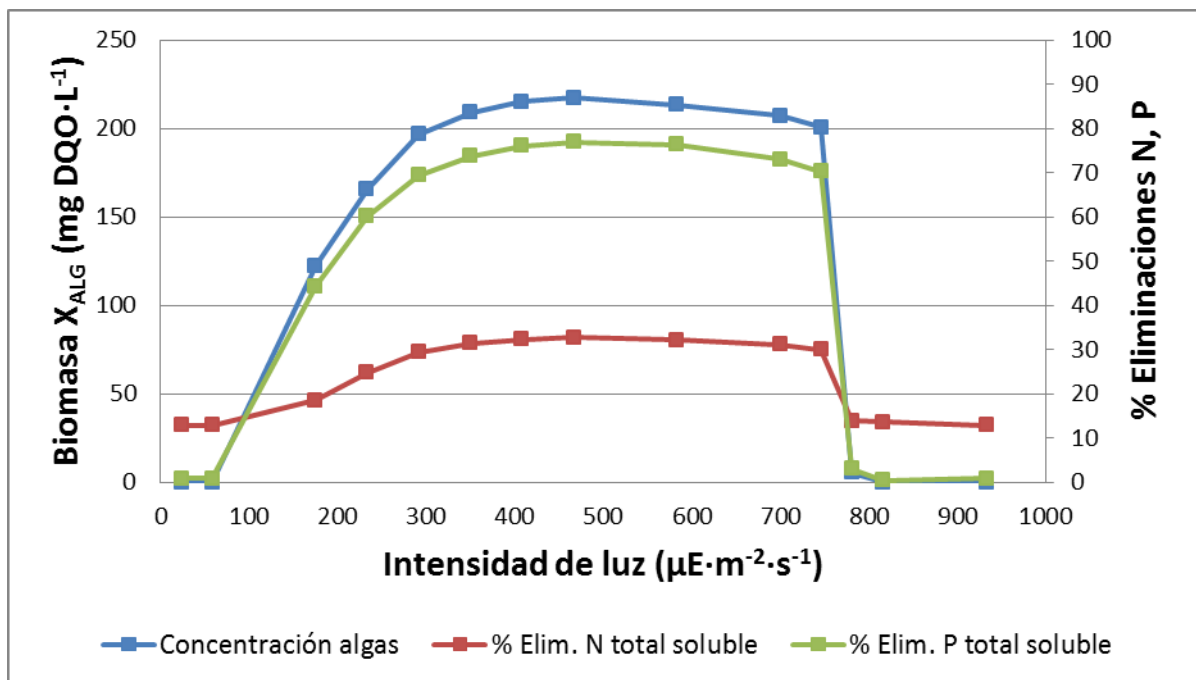


Figura 48. Resultados gráficos de las simulaciones variando la luz.

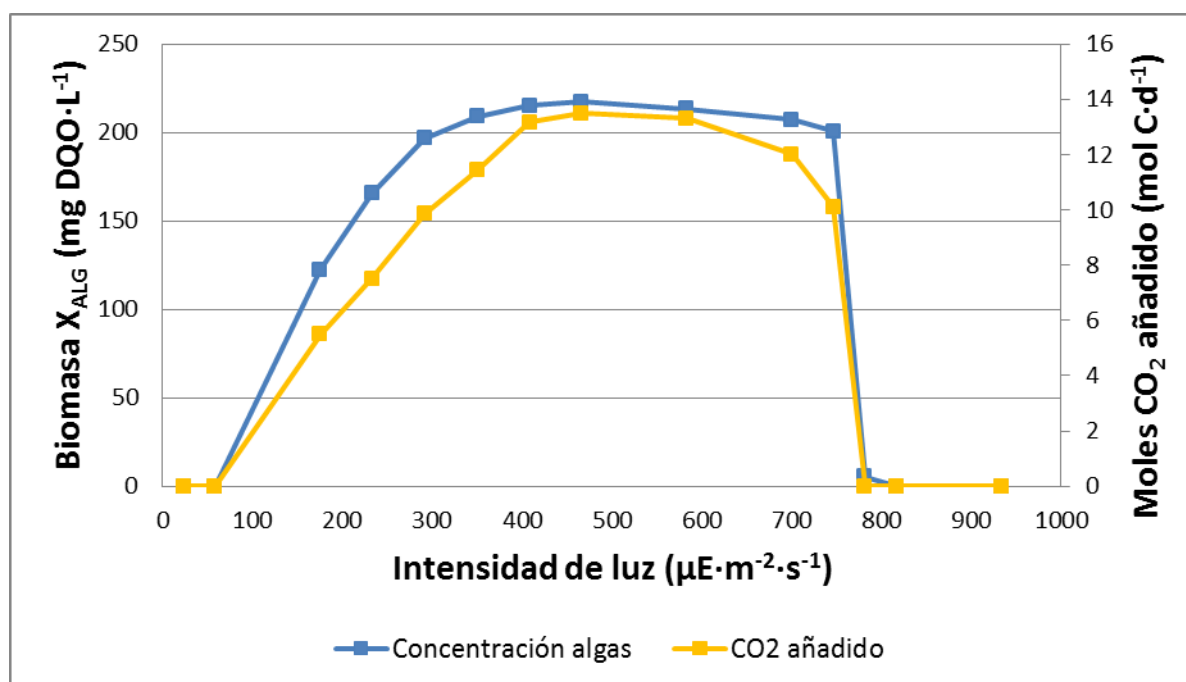


Figura 49. Resultados gráficos de las simulaciones variando la luz.

En la Figura 48 se observa que la eliminación de fósforo total soluble y nitrógeno total soluble sigue una tendencia análoga a la de la concentración de microalgas en el PBR, aunque la de nitrógeno mucho más suavizada ya que parte del amonio está siendo nitrificado por las bacterias autótrofas. El rendimiento de eliminación máximo para el nitrógeno es de 32,77% y para el fósforo del 76,92%, alcanzándose ambos para la una luz incidente de $470 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

De igual forma, el carbono inorgánico que es necesario transferir al agua sigue la tendencia de la concentración de microalgas, alcanzando el máximo de 13,496 moles de C por día para una luz de $470 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Para las intensidades de luz que inhiben a las microalgas, como no crecen las microalgas no se requiere adición de CO_2 para mantener el pH de consigna de 7,5.

CONCLUSIONES

4 Conclusiones

En este trabajo de investigación se ha implementado el modelo de microalgas desarrollado por el grupo de investigación CALAGUA en el programa informático DESASS. De este modo, es posible simular con DESASS los procesos llevados a cabo por las microalgas.

Asimismo, se ha implementado un control de pH en DESASS que funciona acorde a las expectativas planteadas, consiguiendo controlar el pH en el fotobiorreactor en un valor de consigna mediante la adición de CO₂. Además, el control permite mostrar el valor de carbono inorgánico que es necesario transferir al agua para mantener el pH de consigna, en moles de CO₂ por día, lo que supone un dato importante para el diseño real de fotobiorreactores. En general, cuanto menor sea el pH, más CO₂ es necesario transferir al agua.

Las simulaciones llevadas a cabo en el programa DESASS han permitido analizar las predicciones del modelo con respecto a distintos parámetros de operación y ambientales sobre el crecimiento de las microalgas, así como la competencia por el amonio entre éstas y las bacterias autótrofas. Las conclusiones que se deducen de las simulaciones realizadas son las siguientes:

- La producción de biomasa algal en el fotobiorreactor se ve aumentada conforme se aumenta el tiempo de retención celular (TRC), hasta un punto en el que, por más que se aumente el TRC, no se aprecian mejoras significativas en cuanto a eliminación de nutrientes y producción. En nuestro caso de estudio, el TRC óptimo resultó ser de 10 días. El consumo de carbono inorgánico por parte de las microalgas también aumenta con el TRC.
- La eliminación de fósforo sigue tendencia de la concentración de microalgas en el fotobiorreactor, puesto que éstas tienen una mayor capacidad de asimilación de fósforo que las bacterias, ya que lo almacenan internamente en forma de polifosfatos.
- Se ha podido observar la competencia entre las bacterias autótrofas y las microalgas por el nitrógeno, y cómo cuando no existe crecimiento de microalgas, el crecimiento de las autótrofas se ve inhibido porque no existe una producción de oxígeno.
- El modelo de microalgas consigue predecir el efecto de la temperatura que se esperaba, alcanzando el óptimo en la temperatura óptima que se fija en la ecuación de Ratkowsky. De este modo, la concentración de algas en el fotobiorreactor alcanza

su máximo en la temperatura óptima y desciende hasta anularse para una temperatura máxima.

- El efecto de pH sobre las microalgas ha seguido la función que se ha introducido en el modelo para este parámetro (combinación de la cinética de Monod y la de inhibición no competitiva). De este modo, para un pH muy bajo de 6 el crecimiento de las microalgas se encontraba inhibido. Conforme se aumentaba el pH se aumentaba la producción de microalgas y la eliminación de nitrógeno y fósforo, alcanzando sus máximos para un pH de 7,2.
- Al igual que pasaba con el pH y la temperatura, el modelo ha sido capaz de representar el efecto de la luz incidente según la ecuación de Steele que se ha implementado. Para intensidades bajas menores a $100 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ no se produce crecimiento de las microalgas. Conforme aumenta la intensidad de luz que recibe el fotobiorreactor, la concentración de biomasa algal y eliminación de nitrógeno y fósforo aumentan, alcanzando un máximo para una intensidad de luz de $700 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir de ahí, la producción y la eliminación de nutrientes se mantiene, hasta un valor $780 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ en la que se produce fotoinhibición y los valores decaen hasta prácticamente anularse.

PERSPECTIVAS FUTURAS

5 Perspectivas futuras

El presente trabajo representa un primer paso de cara a disponer de una herramienta informática capaz de diseñar y simular fotobiorreactores para el crecimiento de microalgas.

Una vez incorporado el modelo de crecimiento de microalgas al modelo BNRM2 ampliado e introducido en el software DESASS, las siguientes tareas a desarrollar serían:

- Calibración *off-line* de los parámetros del modelo. Para ello sería necesario definir una serie de experimentos de laboratorio en discontinuo para calibrar parámetros de elevada influencia como podrían ser la tasa de crecimiento específico de las microalgas, tasas específicas de acumulación de los distintos componentes intracelulares (lípidos, clorofila, etc.), constantes de semisaturación que actúan en las funciones de Monod de las ecuaciones cinéticas de los procesos, etc. Para la realización de dichos experimentos puede tomarse cultivos frescos de microalgas como los que se en la planta piloto *Membrane PhotoBioReactor* (MPBR).
- Simulación de los datos experimentales obtenidos en planta piloto para el ajuste matemático de los parámetros del modelo de menor influencia.
- En base a los resultados obtenidos en los ensayos de calibración en laboratorio y las simulaciones de la planta piloto, se estudiarán posibles modificaciones del modelo (variar los modelos de temperatura, luz, pH, etc.).
- Acoplamiento entre el elemento fotobiorreactor y un tanque de membranas en DESASS para contemplar el proceso de separación de la biomasa algal mediante membranas, es decir, un fotobiorreactor de membranas. De este modo podrá simularse casos de estudio en el que el tiempo de retención celular sea superior al tiempo de retención hidráulico, y no necesariamente igual.
- Optimización del control de pH implementado en DESASS para mantener el pH del cultivo de microalgas en un valor de consigna. Se ha observado que el control de pH utilizado, pese a dar buenos resultados, emplea mucho tiempo de computación. A priori, parece viable programar un ajuste de pH que sea más eficiente, en cuanto a tiempo de ejecución de refiere.

BIBLIOGRAFÍA

6 Bibliografía

- Ambrose, R.B. (2006). *Wasp7 benthic algae-model theory and users guide*. USEPA, Office of research and development. Athens, Georgia.
- Aslan, S., Kapdan, I.K. (2006) Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. *Ecological Engineering*, 28, 64-70.
- 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.
- Balmér, P. (2004). Phosphorus recovery - an overview of potentials and possibilities. *Water Science and Technology*, 49(10), 185-190.
- 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.
- Barbosa, M.J., Janssen, M., Ham, N., Tramper, J. (2003). Microalgae cultivation in air-lift reactors: modeling biomass yield and growth rate as a function of mixing frequency. *Biotechnol. Bioeng.*, 82, 170-179.
- Barrow, C., Shahidi, F. (2007). *Marine nutraceuticals and functional foods*. CRC Press, New York, USA.
- Barsanti, L., Gualtieri, P. (2006). *Algae: Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology*. Taylor & Francis, Boca Raton, USA.
- 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.
- Becker, E.W. (1994). *Microalgae: Biotechnology and Microbiology*. Cambridge Studies in Biotechnology. Cambridge University Press, Cambridge.
- Béchet, Q., Shilton, A., Guieysse, B. (2013). Modeling the effects of light and temperature on algae growth: State of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation. *Biotechnology Advances*, 31, 1648-1663.
- Benson, C.B., Rusch, K.A. (2005). Investigation of the light dynamics and their impact on algal growth rate in a hydraulically integrated serial turbidostat algal reactor (HISTAR). *Aquacultural Engineering*, 35, 122-134.
- Bernard, O. (1995). *Etude expérimentale et théorique de la croissance de Dunaliella tertiolecta (chlorophyceae) soumise à une limitation variable de nitrate: utilisation de la dynamique transitoire pour la conception et la validation des modèles*. PhD Thesis. University Pierre et Marie Curie, Paris, Francia. .
- Bouterfas, R., Belkoura, M., Dauta, A. (2002). Light and temperature effects on the growth rate of three freshwater algae isolated from a eutrophic lake. *Hydrobiologia*, 489, 207-217.
- Brennan, M., Owende, P. (2010) Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extraction of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 557-577.
- Brock, T. (1994). *Biology of microorganisms*. 7th Edition. Editorial Prentice-Hall International. Environmental Protection Agency, EPA. (1993). Manual Nitrogen Control. EPA/625/R-93/010.311.

- Broekhuizen, N., Park, J.B.K., McBride, G.B., Craggs, R.J. (2012). Modification, calibration and verification of the IWA River Water Quality Model to simulate a pilot-scale high rate algal pond. *Water Research*, 46, 2911-2926.
- Butterwick, C., Heaney, S.I., Talling, J.F. (2005). Diversity in the influence of temperature on the growth rates of freshwater algae, and its ecological relevance. *Freshwater Biology*, 50(2), 291-300.
- Cai, T., Park, S., Li, Y. (2013). Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 360-369.
- 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.
- Craggs, R.J., McAuley, P.J., Smith, V.J. (1997). Wastewater nutrient removal by marine microalgae grown on a corrugated raceway. *Water Research*, 31, 1701-1707.
- Craggs, R.J., Smith, V.J., McAuley, P.J. (1995). Wastewater nutrient removal by marine microalgae cultured under ambient conditions in mini-ponds. *Water Science and Technology*, 31, 151-160.
- Collos, Y., Berges, J.A. (2004). *Nitrogen metabolism in phytoplankton*. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Oxford: EOLSS Publishers, Oxford, UK.
- Cuaresma, M., Janssen, M., Vilchez, C., Wijffels, R.H. (2009). Productivity of *Chlorella sorokiniana* in a short light-path (SLP) panel photobioreactor under high irradiance. *Biotechnol. Bioeng.*, 104 (2), 352-359.
- Decostere, B., Janssens, N., Alvarado, A., Maere, T., Goethals, P., Van Hulle, S.W.H., Nopens, I. (2013). A combined respirometer-titrimeter for the determination of microalgae kinetics: experimental data collection and modelling. *Chemical Engineering Journal*, 222, 85-93.
- De Pawn, N., Morales, J., Persoone, G. (1984). Mass culture of microalgae in aquaculture systems: progress and constraints. *Hydrobiologia*, 116/117, 121-134.
- Droop, M.R. (1973). Some thoughts on nutrient limitation in algae. *Journal of Phycology*, 9(3), 264-272.
- Durán, F. (2013). *Modelación matemática del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas incluyendo las bacterias sulfatorreductoras. Aplicación a un biorreactor anaerobio de membranas*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Environmental Protection Agency, EPA. (1993). *Manual Nitrogen Control*. EPA/625/R-93/010.311.
- 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.
- Geider, R.J., McIntyre, H.L., Kana, T.M. (1997). A dynamic model of phytoplankton growth and acclimation: responses of the balanced growth rate and the chlorophyll a:carbon ratio to light, nutrient-limitation, and temperature. *Marine Ecology Progress Series*, 148, 187-200.
- Giménez, J.B., Robles, A., Carretero, L., Durán, F., Ruano, M.V., Gatti, M.N., Ribes, J., Ferrer, J., Seco, A. (2011). Experimental study of the anaerobic urban wastewater treatment in a submerged hollow-fibre membrane bioreactor at pilot scale. *Bioresour. Technol.*, 102, 8799-8806.

- Golueke, C., Oswald, W., Gotass, H. (1957). Anaerobic digestion of algae. *Appl. Microbiol.*, 5(1), 47-55.
- Gonzalez, L.E., Cañizarez, R.O., Baena, S. (1997). Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. *Bioresource Technology*, 60, 259-262.
- Greenburg, A.E., Levin, G., Kauffman, W.G. (1955). The effect of phosphorus removal on the activated sludge process. *Sewage and industrial wastes*, 27, 277.
- Grima, E.M., Camacho, F.G., Perez, J.A.S., Sevilla, J.M.F., Fernandez, F.G.A., Gomez, A.C. (1994). A mathematical model for microalgal growth in light-limited chemostat culture. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 61, 167-173.
- Grobbelaar, J.U. (2004). *Mineral nutrition*. In: Richmond, A. (Ed.), *Handbook of Microalgal Culture Biotechnology and Applied Phycology*. Blackwell, Oxford, pp. 97-115.
- Gudin, C., Chaumont, D. (1991). Cell fragility - The key problem of microalgae mass production in closed photobioreactors. *Bioresource Technology*, 38, 145-151.
- Guest, J.S., van Loosdrecht, M.C.M., Skerlos, S.J., Love, G.N. (2013). Lumped pathway metabolic model of organic carbon accumulation and mobilization by the alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science & Technology*, 47, 3258-3267.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., van Loosdrecht, M. (1999). Activated sludge model No. 3. *Water Science & Technology*, 39(1), 183-193.
- Hall D.O., Rao K.K. (1994). *Photosynthesis*, 5th Edition. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- 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. (2000). Activated sludge model No. 2D, ASM2d. *Water Science & Technology*, 39(1), 165-182.
- Hernandez, J.P., de-Bashan, L.E., Bashan, Y. (2006). Starvation enhances phosphorus removal from wastewater by the microalga *Chlorella* sp. co-immobilized with *Azospirillum brasilense*. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 190-198.
- Ho, S., Chen, C., Lee, D., Chang, J. (2011). Perspectives on microalgal CO₂-emission mitigation systems – A review. *Biotechnology Advances*, 29(2), 189-198.
- Hongyang, S., Yalei, Z., Chunmin, W., Xuefei, Z., Jinpeng, L. (2011). Cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in soybean processing wastewater. *Bioresource Technology*, 102, 9884-9890.
- Huesemann, M.H., Van Wagenen, J., Miller, T., Chavis, A., Hobbs, S., Crowe, B. (2013). A screening model to predict microalgae biomass growth in photobioreactors and raceway ponds. *Biotechnology and bioengineering*, 110(6), 1583-1594.
- Janssen, M., Tramper, J., Mur, L.R., Wijffels, R.H. (2003). Enclosed outdoor photobioreactors: light regime, photosynthetic efficiency, scale-up, and future prospects. *Biotechnol Bioeng.*, 81, 193-210.
- 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.

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.

Khan, M., Yoshida, N. (2008). Effect of l-glutamic acid on the growth and ammonium removal from ammonium solution and natural wastewater by *Chlorella vulgaris* NTM06. *Bioresource Technology*, 99, 575-582.

Krichnavaruk, S., Loataweesup, W., Powtongsook, S., Pavasant, P. (2005). Optimal growth conditions and the cultivation of *Chaetoceros calcitrans* in airlift photobioreactor. *Chemical Engineering Journal*, 105(3), 91-98.

Kommareddy, A., Anderson, G. (2003). *Study of light as a parameter in the growth of algae in a Photo-Bio-Reactor (PBR)*. ASAE Annual International Meeting Presentation, paper 034057. Las Vegas, USA.

Kong, Q.X., Li, L., Martinez, B., Chen, P., Ruan, R. (2010). Culture of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production. *Biochemistry and Biotechnology*, 160, 9-18.

Lavoie, A., de la Noüe, J. (1985). Hyperconcentrated cultures of *Scenedesmus obliquus*: A new approach for wastewater biological tertiary treatment? *Water Research*, 19(11), 1437-1442.

Lee, K., Lee, C.G. (2001). Effect of light/dark cycles on wastewater treatments by microalgae. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 6, 194-199.

Lee, Y.K. (2001). Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. *J. Appl. Phycol.*, 13, 307-15.

Loubiere, K., Pruvost, J., Aloui, F., Legrand, J. (2011). Investigations in an external-loop airlift photobioreactor with annular light chambers and swirling flow. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(2), 164-171.

Maestrini, S.Y., Robert, J., Leftley, J.w., Collos, Y. (1986). MaAmmonium thresholds for simultaneous uptake of ammonium and nitrate by oyster-pond algae. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 102(1), 75-98.

Markou, G., Georgakakis, D. (2011). Cultivation of filamentous cyanobacteria (bluegreen algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review. *Applied Energy*, 88(10), 3389-3401.

Mata, T.M., Martins, A.A., Caetano, N.S. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217-232.

Metcalf y Eddy, Inc. (1995). *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. 3ª Edició. McGraw-Hill, New York, USA.

Monod, J. (1942). *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*. Paris: Hermann & Cie, Paris, Francia.

Moya, M.J., Sánchez-Guardamino, M.L., Vilavella, A., Barberá, E. (1997). Growth of *Haematococcus lacustris*: A Contribution to Kinetic Modelling. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68, 303-309.

Olguin, E.J., Galicia, S., Mercado, G., Perez, T. (2003). Annual productivity of *Spirulina* (*Arthrospira*) and nutrient removal in a pig wastewater recycling process under tropical conditions. *Journal of Applied Phycology*, 15, 249-257.

- Paredes, D., Kuschik, P., Mbwette, T.S.A., Stange, F., Muller, R.A., Koser, H. (2007). New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment - a review. *Engineering of Life Sciences*, 7(1), 13-25.
- Peeters, J.C.H., Eilers, P. (1978). The relationship between light intensity and photosynthesis: a simple mathematical model. *Hydrobiol. Bull.*, 12, 134-136.
- Phang, S.M., Miah, M.S Yeoh, B.G., Hashim, M.A. (2000). *Spirulina* cultivation in digested sago starch factory wastewater. *Journal of Applied Phycology*, 12, 395-400.
- Phelps, E.B., Lackey, J.B. (1944). *Stream Sanitation*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Platt, T., Jassby, A.D. (1976). The relationship between photosynthesis and light for natural assemblages of coastal marine phytoplankton. *Journal Phycology*, 12, 421-430.
- Powell, N., Shilton, A., Chisti, Y., Pratt, S. (2009). Towards a luxury uptake process via microalgae – Defining the polyphosphate dynamics. *Water Research*, 43(17), 4207-4213.
- Quinn, J., de Winter, L., Bradley, T. (2011). Microalgae bulk growth model with application to industrial scale systems. *Bioresource Technology*, 102, 5083-5092.
- 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.
- Richards, R.G., Mullins, B.J. (2013). Using microalgae for combined lipid production and heavy metal removal from leachate. *Ecological Modelling*, 249, 59-67.
- Richmond, A. (1999). *Physiological principles and modes of cultivation in mass production of photoautotrophic microalgae*. In: Chemicals from Microalgae (ed. Z. Cohen), pp. 353–86. Taylor & Francis, London.
- Richmond, A. (2000). Microalgal biotechnology at the turn of the millennium: A personal view. *Journal of Applied Phycology*, 12, 441-451.
- Ruiz-Marin, A., Mendoza-Espinosa, L.G., Stephenson, T. (2010). Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater. *Bioresource Technology*, 101, 58-64.
- Salerno, M., Nurdogan, Y. (2009). *Biogas Production from Algae Biomass Harvested at Wastewater Treatment Ponds*. Conference presentation at 2009 Bioenergy Engineering Conference Sponsored by ASABE. Seattle, Washington, October 2009.
- Seco, A., Ribes, J., Serralta, J., Ferrer, J. (2004). Biological nutrient removal model No. 1 (BNRM1). *Water Science & Technology*, 50(6), 69-78.
- Sedlak, R. (1991). *Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principle and practice*. 2nd Edition. Lewis Publishers.
- Siegrist, H., Rengli, D., Gujer, W. (1993). Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Water Science & Technology*, 27(2), 25-36.
- 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.
- Singh, R.N., Sharma, S. (2012). Development of suitable photobioreactor for algae production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2347-2353.
- Smith, E.L. (1936). Photosynthesis in relation to light and carbon dioxide. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 22, 504.
- Steele, J.H. (1965). *Notes on some theoretical problem in production ecology*. In: Goldman, C.R. (Ed.), Primary Production in Aquatic Environments. University of California Press, Berkeley, USA.

Stephens, E., Ross, I., Mussnug, J., Wagner, L., Borowitzka, M., Posten, C., Kruse, O., Hankamer, B. (2010) Future prospects of microalgal biofuels production systems. *Trends in plant science*, 15(10), 554-564.

Sykes, R. M. (1973). Identification of limiting nutrient and specific growth rate. *Journal, Water Pollution Control Federation*, 45(5), 888-895.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel H.D. (2003). *Metcalf & Eddy, Inc.'s Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*, 4th Edition. McGraw-Hill, Inc., New York, USA. 1819 pp.

Tredici, M.R. (1999). *Photobioreactors*. In: *Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation* (ed. M.C. Flickinger & S.W. Drew), pp. 395-419. J. Wiley & Sons, New York.

Ugwu, C.U., Aoyagi, H., Uchiyana, H. (2008). Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*, 99, 4021-4028.

Wágner, D.S., Valverde-Pérez, B., Sæbø, M., Van Wageningen, J., Angelidaki, I., Smets, B.F., Plósz, B.G. An activated sludge modeling framework for micro-algal growth in photobioreactors (ASM-A). *In preparation*.

Wang, L., Li, Y., Chen, P., Min, M., Chen, Y., Zhu, J., Ruan, R.R. (2010). Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. *Bioresource Technology*, 101, 2623-2628.

WEF, ASCE. (1998). *Design of municipal wastewater treatment plants*. Volume 2. Liquid treatment processes. ASCE manuals and reports on engineering practice n° 76, WEF manual of practice n° 8, American Society of Civil Engineers and Water Environment Federation, Alexandria, Egipto.

Wolf, G., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M. (2007). Kinetic modeling of phototrophic biofilms: the PHOBIA model. *Biotechnology and bioengineering*, 97(5), 1064-1079.

Zhang., E., Wang, B., Wang, Q., Zhang, S., Zhao, B. (2008). Ammonia–nitrogen and orthophosphate removal by immobilized *Scenedesmus* sp. isolated from municipal wastewater for potential use in tertiary treatment. *Bioresource Technology*, 99(9), 3787-3793.

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.