

# Trabajo Fin de Máster

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

**Intensificación:** *TRATAMIENTOS DE AGUAS*

**Autor:**

*Patricio Yeste Donaire*

**Tutor:**

*Ramón Barat Baviera*

**Julio, 2017**



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA

máster en ingeniería  
hidráulica y medio ambiente  
**mihma**



## Resumen del Trabajo de Fin de Máster

### Datos del proyecto

**Título del TFM en español:** Modelación matemática del tratamiento del efluente de un Biorreactor Anaerobio de Membranas (AnMBR)

**Título del TFM en inglés:** Mathematical modeling of the treatment of an Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) effluent

**Título del TFM en Valenciano:** Modelació matemàtica del tractament de l'efluent d'un Bioreactor Anaerobi de Membranes (AnMBR)

**Alumno:** Patricio Yeste Donaire

**Tutor:** Dr. Ramón Barat Baviera

**Cotutor/es:**

**Director experimental:**

**Fecha de Lectura:** Julio, 2017

### Resumen

#### En español (máximo 5000 caracteres)

Las aguas residuales, que tradicionalmente han sido concebidas como un residuo con un elevado impacto sobre la salud pública y el medio ambiente, han comenzado a ser consideradas en gran parte del mundo como un recurso tanto desde un punto de vista energético como para la producción de fertilizantes y de un efluente listo para su reutilización. Este cambio de paradigma hace necesario que el objetivo de las plantas de tratamiento vaya más allá de la simple eliminación de los contaminantes presentes en el agua residual. Ahora, a este propósito se añade el de la mejora de su sostenibilidad global mediante la recuperación de recursos y el incremento de la eficiencia energética.

En este contexto, los tratamientos anaerobios representan una opción muy interesante para el tratamiento de aguas residuales que ha captado la atención de la comunidad científica debido a sus ventajas con respecto a los tratamientos aerobios convencionales. Por lo general, este tipo de tratamientos se aplican en aguas residuales con una elevada carga orgánica, siendo la digestión de fangos y el tratamiento de aguas residuales industriales las aplicaciones más típicas. Entre las tecnologías que permiten aplicar un tratamiento anaerobio, los Biorreactores Anaerobios de Membranas (AnMBR) constituyen una alternativa prometedora para ser aplicada en la línea de aguas de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas.

El efluente de un reactor AnMBR se caracteriza por una alta concentración de nutrientes, una concentración moderada de ácidos grasos volátiles y metano disuelto, y una concentración de sulfuro elevada. Esto hace que en muchos casos el efluente de este tipo de reactores no pueda ser vertido a un medio receptor o reutilizado, siendo necesario aplicar un tratamiento posterior adecuado con el que también se eviten las emisiones de metano y ácido sulfhídrico a la atmósfera.

La modelación matemática del tratamiento de aguas residuales supone una herramienta muy potente que permite entender el comportamiento del sistema y facilita el diseño de plantas de tratamiento y de experimentos. Así, el objetivo principal de este trabajo ha consistido en la modelación matemática de los procesos físicos, químicos y biológicos que permiten eliminar los contaminantes presentes en el efluente de un reactor AnMBR. El desarrollo del modelo matemático se ha articulado atendiendo a la eliminación de materia orgánica y nutrientes, la eliminación de sulfuro y la eliminación de metano, y ha sido implementado en el software MatLab.

El modelo matemático para la eliminación de materia orgánica y nutrientes se ha elaborado a partir del modelo BNRM2 (Barat et al., 2013) desarrollado por el grupo CALAGUA de la Universidad Politécnica de Valencia. Se han tenido en cuenta los procesos propios de los microorganismos heterótrofos, los microorganismos amonio-oxidantes, los microorganismos nitrito-oxidantes y los microorganismos acumuladores de polifosfatos. Igualmente se han considerado los procesos de desabsorción de gases y los procesos de equilibrio químico que permiten evaluar el efecto del pH.

Por su parte, los modelos para la eliminación de sulfuro y la eliminación de metano han sido desarrollados a partir de los modelos planteados sobre esta temática en la bibliografía (Mora et al., 2015a, 2015b, 2016; Nielsen et al., 2006; Chen et al., 2015). La eliminación biológica de sulfuro se fundamenta en la actividad de los microorganismos sulfuro-oxidantes y en la de los microorganismos autótrofos desnitrificantes, mientras que la vía físico-química está constituida por la desabsorción del ácido sulfhídrico y la oxidación química del sulfuro. En el caso de la eliminación de metano, los efectos de la actividad de los microorganismos metanotróficos y de la desabsorción del metano han sido estudiados.

Una vez desarrollado el modelo se realizó un análisis de sensibilidad aplicando el método de los coeficientes de regresión estandarizados (Sin et al., 2011). Para ello se ha llevado a cabo un análisis de Montecarlo empleando como técnica de muestreo el Hipercubo Latino. Seguidamente se ajustó un modelo de regresión lineal múltiple que ha permitido evaluar la sensibilidad del modelo a los distintos parámetros que lo definen.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que el modelo matemático desarrollado reproduce adecuadamente los datos experimentales consultados en la literatura, lo que le confiere una capacidad de predicción suficiente como para ser aplicado en el diseño de ensayos de laboratorio, el dimensionamiento de plantas piloto o incluso de plantas de tratamiento a mayor escala. Además, los resultados ponen de relieve las limitaciones de los modelos consultados para la eliminación de sulfuro y de metano, lo que sugiere que debe realizarse una mayor investigación al respecto antes de su incorporación a un modelo global.

### **En valenciano (máximo 5000 caracteres)**

Les aigües residuals, que tradicionalment han sigut concebudes com un residu amb un elevat impacte sobre la salut pública i el medi ambient, han començat a ser considerades en gran part del món com un recurs tant des d'un punt de vista energètic com per a la producció de fertilitzants i d'un efluente llest per a la seua reutilització. Este canvi de paradigma fa necessari que l'objectiu de les plantes de tractament vaja més enllà de la simple eliminació dels contaminants presents en l'aigua residual. Ara, a este propòsit s'afeg el de la millora de la seua sostenibilitat global per mitjà de la recuperació de recursos i l'increment de l'eficiència energètica.

En este context, els tractaments anaerobis representen una opció molt interessant per al tractament d'aigües residuals que ha captat l'atenció de la comunitat científica degut als seus avantatges respecte als tractaments aerobis convencionals. Generalment, este tipus de tractaments s'apliquen en aigües residuals amb una elevada càrrega orgànica, sent la digestió de fangs i el tractament d'aigües residuals industrials les aplicacions més típiques. Entre les tecnologies que permeten aplicar un tractament anaerobi, els Bioreactors Anaerobis de Membranes (AnMBR) constitueixen una alternativa prometedora per

a ser aplicada en la línia d'aigües de les plantes de tractament d'aigües residuals urbanes.

L'efluent d'un reactor AnMBR es caracteritza per una alta concentració de nutrients, una concentració moderada d'àcids grassos volàtils i metà dissolt, i una concentració de sulfur elevada. Açò fa que en molts casos l'efluent d'este tipus de reactors no puga ser abocat a un mitjà receptor o reutilitzat, sent necessari aplicar un tractament posterior adequat amb el que també s'eviten les emissions de metà i àcid sulfhídric a l'atmosfera.

La modelació matemàtica del tractament d'aigües residuals suposa una ferramenta molt potent que permet entendre el comportament del sistema i facilita el disseny de plantes de tractament i d'experiments. Així, l'objectiu principal d'este treball ha consistit en la modelació matemàtica dels processos físics, químics i biològics que permeten eliminar els contaminants presents en l'efluent d'un reactor AnMBR. El desenrotllament del model matemàtic s'ha articulat atenent a l'eliminació de matèria orgànica i nutrients, l'eliminació de sulfur i l'eliminació de metà, i ha sigut implementat en el software MatLab.

El model matemàtic per a l'eliminació de matèria orgànica i nutrients s'ha elaborat a partir del model BNRM2 (Barat et al., 2013) desenrotllat pel grup CALAGUA de la Universitat Politècnica de València. S'han tingut en compte els processos propis dels microorganismes heteròtrofs, els microorganismes amoni-oxidants, els microorganismes nitrit-oxidants i els microorganismes acumuladors de polifosfats. Igualment s'han considerat els processos de desabsorció de gasos i els processos d'equilibri químic que permeten avaluar l'efecte del pH.

Per la seua banda, els models per a l'eliminació de sulfur i l'eliminació de metà han sigut desenrotllats a partir dels models plantejats sobre esta temàtica en la bibliografia (Mora et al., 2015a, 2015b, 2016; Nielsen et al., 2006; Chen et al. 2015). L'eliminació biològica de sulfur es fonamenta en l'activitat dels microorganismes sulfur-oxidants i en la dels microorganismes autòtrofs desnitrificantes, mentres que la via fisicoquímica està constituïda per la desabsorció de l'àcid sulfhídric i l'oxidació química del sulfur. En el cas de l'eliminació de metà, els efectes de l'activitat dels microorganismes metanotròfics i de la desabsorció del metà han sigut estudiats.

Una vegada desenrotllat el model es va realitzar una anàlisi de sensibilitat aplicant el mètode dels coeficients de regressió estandarditzats (Sin et al., 2011). Per a això s'ha dut a terme una anàlisi de Montecarlo emprant com a tècnica de mostratge el "Hipercubo Latino". A continuació es va ajustar un model de regressió lineal múltiple que ha permés avaluar la sensibilitat del model als distints paràmetres que ho definixen.

Els resultats obtinguts en este treball demostren que el model matemàtic desenrotllat reproduïx adequadament les dades experimentals consultats en la literatura, la qual cosa li conferix una capacitat de predicció suficient com per a ser aplicat en el disseny d'assajos de laboratori, el dimensionamiento de plantes pilot o inclús de plantes de tractament a major escala. A més, els resultats posen en relleu les limitacions dels models consultats per a l'eliminació de sulfur i de metà, la qual cosa suggerix que ha de realitzar-se una major investigació respecte d'això abans de la seua incorporació a un model global.

### **En inglés (máximo 5000 caracteres)**

Wastewaters, which traditionally have been conceived as a waste with a high impact on public health and environment, begin to be considered in much of the world as a resource from a energetic point of view and for producing fertilizers and effluents ready to be reused. This change of paradigm implies that the objective of wastewater treatment plants needs to go beyond the simple elimination of wastewater pollutants. Now, the improvement of their overall sustainability through resource recovery and energy efficiency enhancement is added to this purpose.

In this context, anaerobic treatments represent a very interesting option for wastewater treatment that have captured the attention of the scientific community due to their advantages compared to conventional aerobic treatments. In general, this type of treatments are applied to high-loaded

wastewaters, being sludge digestion and industrial wastewater treatments the main applications. Between the technologies that allow the development of an anaerobic treatment, Anaerobic Membrane Bioreactors (AnMBR) constitute a promising alternative for being applied in the main stream of urban wastewater treatment plants.

The effluent of a AnMBR is characterised by a high concentration of nutrients, a moderate concentration of volatile fatty acids and dissolved methane, and a high concentration of sulphide. In many cases this effluent cannot be discharged or reused, and it is necessary to apply an adequate post-treatment which also avoids methane and hydrogen sulphide emissions to the atmosphere.

Mathematical modelling of wastewater treatment is shown to be a powerful tool that permits to understand the behaviour of the system and facilitates the design of wastewater treatment plants and lab-scale experiments. Thus, the main objective of this work has been the mathematical modelling of the physical, chemical and biological processes that eliminate the pollutants of a AnMBR effluent. The development of the mathematical model has taken into account the elimination of organic matter and nutrients, the elimination of sulphur and the elimination of methane. It has been implemented in software MatLab.

The mathematical model of the elimination of organic matter and nutrients is based on the model BNRM2 (Barat et al., 2013) developed by CALAGUA research group of the Polytechnic University of Valencia (UPV). The model includes the processes of heterotrophic microorganisms, ammonium-oxidizing microorganisms, nitrite-oxidizing microorganisms and polyphosphate accumulating microorganisms. It also includes stripping of gases and chemical equilibrium processes in order to evaluate the effect of pH.

On the other hand, the models of the elimination of sulphur and methane have been developed from existing models in the bibliography (Mora et al., 2015a, 2015b, 2016; Nielsen et al., 2006; Chen et al., 2015). The biological elimination of sulphur is based on the activity of sulphide-oxidizing microorganisms and autotrophic denitrifying microorganisms, while the physical and chemical eliminations consist on hydrogen sulphide stripping and chemical oxidation of sulphide, respectively. For methane, the effects of the activity of methanotrophic microorganisms and methane stripping have been studied.

Once the model has been developed, a sensitivity analysis applying the standardized regression coefficients method (Sin et al., 2011) was carried out. A Montecarlo analysis with the Latin-Hypercube-Sampling method was conducted, and a multiple linear regression model was adjusted in order to evaluate the sensitivity of the model to its parameters.

The results obtained in this work show that the mathematical model developed reproduces adequately the experimental data of the bibliography. This means that the model has enough capacity of prediction to be applied in the design of lab-scale experiments, pilot plants or even large-scale treatment plants. Furthermore, the results highlight the limitations of the models of the elimination of sulphur and methane, suggesting that a deeper investigation is needed before their incorporation to a global model.

**Palabras clave español (máximo 5):** AnMBR, Modelación matemática, Sulfuro, Metano, Sensibilidad

**Palabras clave valenciano (máximo 5):** AnMBR, Modelació matemàtica, Sulfur, Metà, Sensibilitat

**Palabras clave inglés (máximo 5):** AnMBR, Mathematical modeling, Sulphide, Methane, Sensitivity

# ÍNDICE

<b>Índice .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. Tratamientos de aguas residuales .....	1
1.1.1. Calidad y contaminación de aguas .....	1
1.1.2. Métodos para la eliminación de contaminantes .....	4
1.1.3. Tratamientos biológicos de aguas residuales .....	5
1.1.4. Legislación ambiental.....	11
1.2. Perspectivas futuras: hacia un nuevo paradigma .....	13
1.3. Tratamientos anaerobios de aguas residuales .....	14
1.3.1. Reacciones de los procesos anaerobios .....	15
1.3.2. Condicionantes de los tratamientos anaerobios.....	19
1.3.3. Clasificación de los reactores anaerobios.....	20
1.3.3.1. Reactores Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB).....	21
1.3.3.2. Biorreactores Anaerobios de Membranas (AnMBR) .....	22
1.3.4. Aplicación en la línea de aguas de una EDAR.....	24
1.3.5. Efluentes anaerobios .....	25
1.3.5.1. Características físico-químicas de los efluentes anaerobios.....	26
1.4. Post-tratamiento de efluentes anaerobios .....	27
1.4.1. Eliminación de materia orgánica y nutrientes.....	28
1.4.2. Eliminación de sulfuro .....	29
1.4.3. Eliminación de metano .....	31
1.5. Modelación matemática en el tratamiento de aguas residuales .....	32
1.5.1. Introducción.....	32
1.5.2. Modelación matemática de los procesos biológicos.....	35
1.5.2.1. Cinética del crecimiento microbiano.....	35
1.5.2.2. Formato y notación de los modelos.....	38
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>41</b>
<b>3. Desarrollo del modelo matemático .....</b>	<b>42</b>
3.1. Nomenclatura .....	42
3.1.1. Componentes.....	42

---

3.1.2. Estequiometría.....	44
3.1.3. Matriz de composición.....	44
3.1.4. Cinéticas.....	45
3.2. Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes.....	47
3.2.1. Microorganismos heterótrofos.....	47
3.2.2. Microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes.....	48
3.2.3. Microorganismos PAO.....	49
3.3. Oxidación biológica del sulfuro.....	59
3.3.1. Microorganismos sulfuro-oxidantes.....	59
3.3.1.1. Metabolismo de los microorganismos sulfuro-oxidantes.....	59
3.3.1.2. Estequiometría y cinéticas.....	61
3.3.1.3. Estudio comparativo de los modelos.....	61
3.3.2. Microorganismos autótrofos desnitrificantes.....	65
3.3.2.1. Metabolismo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes.....	65
3.3.2.2. Estequiometría y cinéticas.....	69
3.3.2.3. Estudio comparativo de los modelos.....	69
3.4. Eliminación biológica de metano.....	80
3.4.1. Microorganismos DAMO.....	80
3.4.1.1. Metabolismo de los microorganismos DAMO.....	80
3.4.1.2. Estequiometría y cinéticas.....	82
3.4.1.3. Estudio comparativo de los modelos.....	82
3.5. Procesos físico-químicos.....	89
3.5.1. Oxidación química del sulfuro.....	89
3.5.1.1. Selección del modelo.....	90
3.5.1.2. Estequiometría y cinéticas.....	92
3.5.2. Procesos de desabsorción de gases.....	94
3.5.2.1. Ley de Henry.....	94
3.5.2.2. Estequiometría y cinéticas.....	94
3.5.2.3. Cálculo de las constantes cinéticas.....	95
3.6. Equilibrio químico.....	100
3.6.1. Ecuaciones de equilibrio químico.....	101
3.6.1.1. Componente $S_A$ .....	101
3.6.1.2. Componente $S_{NH_x}$ .....	101

3.6.1.3.	Componente $S_{NO2}$ .....	102
3.6.1.4.	Componente $S_{PO4}$ .....	102
3.6.1.5.	Componente $S_{Cl}$ .....	103
3.6.1.6.	Componente $S_{S2}$ .....	103
3.6.1.7.	Componente $S_{TS}$ .....	104
3.6.1.8.	Componente $S_{SO4}$ .....	105
3.6.2.	Constantes de equilibrio químico.....	105
3.7.	Modelo global.....	109
<b>4.</b>	<b>Implementación del modelo matemático .....</b>	<b>110</b>
4.1.	Balance de materia.....	111
4.1.1.	Balance de materia en un Reactor RCTA .....	111
4.1.2.	Balance de materia en un Reactor SBR.....	112
4.1.3.	Balance de materia en un Sedimentador .....	112
4.2.	Método numérico .....	114
4.3.	Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes.....	115
4.3.1.	Desarrollo de un caso práctico .....	115
4.3.2.	Análisis de los resultados obtenidos .....	117
4.4.	Oxidación biológica del sulfuro.....	119
4.4.1.	Microorganismos sulfuro-oxidantes .....	119
4.4.2.	Microorganismos autótrofos desnitrificantes .....	121
4.4.2.1.	Calibración nº1 .....	121
4.4.2.2.	Calibración nº2 .....	123
4.4.2.3.	Calibración nº3 .....	123
4.5.	Equilibrio químico.....	125
<b>5.</b>	<b>Análisis de sensibilidad .....</b>	<b>127</b>
5.1.	Descripción del método .....	127
5.1.1.	Análisis de Monte-Carlo .....	127
5.1.2.	Método de los coeficientes de regresión estandarizados.....	129
5.2.	Microorganismos sulfuro-oxidantes.....	130
5.2.1.	Análisis de Monte-Carlo .....	130
5.2.2.	Coefficientes de regresión estandarizados.....	131
5.3.	Microorganismos autótrofos desnitrificantes.....	133
5.3.1.	Ensayo nº1.....	133

5.3.1.1.	Análisis de Monte-Carlo .....	133
5.3.1.2.	Coeficientes de regresión estandarizados.....	134
5.3.2.	Ensayo nº2.....	136
5.3.2.1.	Análisis de Monte-Carlo .....	136
5.3.2.1.	Coeficientes de regresión estandarizados.....	136
5.3.1.	Ensayo nº3.....	138
5.3.1.1.	Análisis de Monte-Carlo .....	138
5.3.1.2.	Coeficientes de regresión estandarizados.....	139
<b>6.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>141</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>145</b>
<b>Anexos</b>	<b>.....</b>	<b>150</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Tratamientos de aguas residuales

En este apartado se va a estudiar la problemática asociada a las aguas residuales. Para ello, en primer lugar se explorarán los conceptos de *calidad del agua* y *contaminación del agua*. Ambos permitirán entender las consecuencias que se derivarían de un vertido de aguas residuales a un determinado medio receptor. Seguidamente se expondrán los distintos métodos comúnmente empleados para la eliminación de contaminantes, haciendo especial hincapié en los tratamientos biológicos. Finalmente, se expondrá la normativa existente a nivel europeo y a nivel estatal para el control del vertido de aguas residuales, así como la relativa a la gestión de lodos de depuradora y a la calidad del agua en el medio natural.

### 1.1.1. Calidad y contaminación de aguas

La *calidad del agua* viene dada por su contenido de impurezas, y éste se debe a las propiedades del agua como disolvente y a su capacidad de transportar partículas (von Sperling, 2007). De un modo general se puede afirmar que la calidad del agua es una función de los usos del suelo a nivel de cuenca, y es el resultado tanto de fenómenos de origen natural como de origen antropogénico. En condiciones naturales se producirá el arrastre de partículas de suelo en forma de sólidos suspendidos, y se incorporarán iones en el seno del agua como consecuencia de la disolución de las rocas. Así, en estas condiciones las propiedades del suelo tienen una gran influencia. Por su parte, las actividades humanas afectan a la calidad del agua al introducir compuestos que modifican su composición. Esta introducción puede ser puntual, como ocurre con los vertidos de aguas residuales urbanas, o difusa, siendo este el caso de la contaminación de origen agrícola por la aplicación de fertilizantes y pesticidas.

Por *contaminación del agua* se entiende la adición de sustancias o energía que, directa o indirectamente, alteran la naturaleza de la masa de agua de tal modo que los usos a los que se destina se ven afectados negativamente (von Sperling, 2007). Esta definición puede estar sujeta a controversia, pues es esencialmente práctica y relaciona la contaminación con “alteraciones negativas” y con “usos del agua”, estando ambos

conceptos elaborados desde una perspectiva exclusivamente humana. En línea con lo dicho anteriormente, Hawkes (1963) definió la contaminación del agua como el acto por el que las cualidades naturales del agua se ven modificadas, e igualmente señaló el carácter controvertido de la definición al considerar que aquello que se entiende por “cualidades naturales” depende de un conjunto de intereses. De este modo, si existe un interés por la pesca, la calidad del agua debe ser tal que permita la vida de los peces. Pero esa misma masa de agua, aun cumpliendo con los requisitos de calidad para la pesca, desde el punto de vista de la salud pública podría ser catalogada como contaminada por la existencia de organismos patógenos.

En este contexto, el objetivo del tratamiento de aguas residuales consiste en prevenir la contaminación de la masa de agua receptora, y para ello es esencial conocer en qué medida su naturaleza se ve afectada por el efluente de una planta de tratamiento (Hawkes, 1963).



**Figura 1.** Imagen de un vertido ilegal

(fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente)

Asociado al vertido de un agua residual se puede hablar generalmente de los siguientes tipos de contaminación:

- Contaminación por materia orgánica.
- Contaminación por microorganismos patógenos.
- Eutrofización.

Estos tipos de contaminación están relacionados con las aguas residuales domésticas. También pueden encontrarse relacionados en mayor o en menor grado con las aguas residuales industriales, aunque dependerá del tipo de industria. Existen otros

tipos, como la contaminación por metales pesados y la contaminación por compuestos orgánicos tóxicos, pero no suelen acompañar al vertido de aguas residuales domésticas, y son más propios de aguas residuales industriales.

Cuando se produce un vertido de un agua residual en el medio natural, la materia orgánica es transformada en compuestos inertes por parte de los microorganismos heterótrofos presentes en el medio acuático, que emplean el oxígeno disuelto como aceptor de electrones para degradar los compuestos orgánicos biodegradables. Por lo tanto, la introducción de materia orgánica en un cuerpo de agua conlleva una reducción de los niveles de oxígeno, pudiendo alcanzarse incluso condiciones anóxicas. Las consecuencias de esta disminución en la concentración de oxígeno disuelto son numerosas. Por citar algunos ejemplos: mortandad de peces; posible aparición de olores, y problemas estéticos. De ahí que, desde un punto de vista ecológico, el impacto más significativo de la contaminación por materia orgánica sea el descenso de la concentración de oxígeno disuelto, extendiéndose los efectos a toda la comunidad acuática (von Sperling, 2007).

La contaminación por microorganismos patógenos es uno de los aspectos más importantes desde el punto de vista de la salud pública. Cuando se produce el vertido de un agua residual, los microorganismos patógenos pueden afectar negativamente a algunos usos del agua, como puede ser el abastecimiento o el uso para riego. El potencial de transmisión de enfermedades está asociado a la presencia de microorganismos patógenos, y el mejor modo de controlar la contaminación del agua en estos casos es eliminarlos en la EDAR (von Sperling, 2007).

El proceso de eutrofización se refiere al enriquecimiento en nutrientes de un ecosistema acuático, y sus efectos han sido descritos sobradamente en la bibliografía: la proliferación de algas, la pérdida de transparencia o la ocurrencia de períodos de anoxia constituyen algunos ejemplos. Así, el control de los vertidos de aguas residuales es fundamental, pues si no se eliminan nutrientes en las EDAR, las cargas de nitrógeno y fósforo al medio receptor pueden dar lugar a este problema. Conviene señalar que normalmente se otorga una mayor prioridad al control del fósforo, pues suele ser el nutriente limitante (von Sperling, 2007).



**Figura 2.** L'Albufera de Valencia

(fuente: diapositivas de la asignatura Modelos de Calidad de Aguas Superficiales)

### **1.1.2. Métodos para la eliminación de contaminantes**

La problemática asociada a las aguas residuales da pie a que sea necesario tratarlas antes de su vertido, para de este modo reducir la concentración de los contaminantes que forman parte de su composición. Los métodos aplicados para conseguir modificar la calidad del agua se clasifican en operaciones unitarias físicas, químicas y biológicas (Ferrer y Seco, 1992), y con ellos se busca cumplir con los requisitos de vertido establecidos en la legislación.

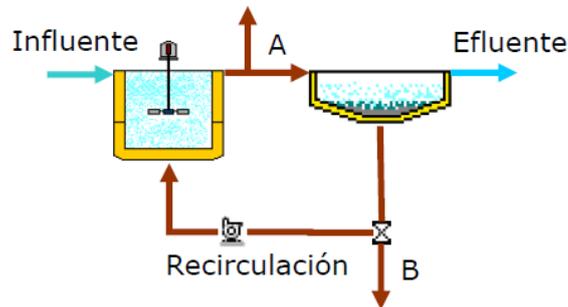
Las operaciones unitarias físicas se fundamentan en la aplicación de fuerzas físicas, y las más comunes en una EDAR son: enrejados, sedimentación, flotación, mezclado, floculación y filtración.

La adición de productos químicos y las reacciones químicas constituyen la base de las operaciones unitarias químicas, siendo las más aplicadas en una EDAR las siguientes: adsorción precipitación química, coagulación y desinfección.

Por último, las operaciones unitarias biológicas emplean microorganismos que, por medio de reacciones bioquímicas, consiguen cambiar la calidad del agua. Este tipo de operaciones serán descritas en el siguiente apartado.

Sin duda, el proceso más empleado para la depuración de aguas residuales en la actualidad es el sistema de fangos activados. Se trata de un tratamiento biológico de cultivo en suspensión consistente en un reactor aerobio seguido de un decantador secundario, con una recirculación del fango para mantener una determinada

concentración de sólidos en el reactor. El esquema del sistema convencional de fangos activados es el que se recoge en la siguiente figura:



**Figura 3.** Sistema convencional de fangos activados

(fuente: diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

### 1.1.3. Tratamientos biológicos de aguas residuales

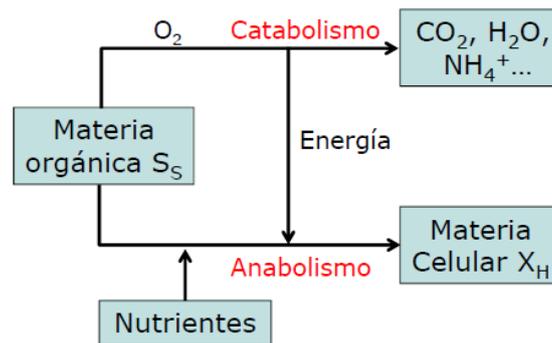
En todo tratamiento biológico los microorganismos emplean los contaminantes presentes en el agua como fuente de carbono y/o fuente de energía para su metabolismo (Ferrer y Seco, 2007). Las especies microbianas presentes en los procesos biológicos dependen de las características del agua residual, del diseño y de la operación de tales procesos, perteneciendo la mayor parte de la biomasa al dominio Bacteria (Sánchez, 2016).

El objetivo principal de los tratamientos biológicos consiste en la eliminación de materia orgánica y nutrientes, procesos que serán descritos a continuación.

#### A) Eliminación biológica de materia orgánica

La materia orgánica es empleada como fuente de carbono y energía por los microorganismos heterótrofos. La forma más común de eliminación de materia orgánica es la llevada a cabo por los microorganismos heterótrofos aerobios. Por su parte, la eliminación de materia orgánica vía anóxica es la realizada por los microorganismos desnitrificantes, y será estudiada al hablar sobre eliminación biológica de nitrógeno. También existe la posibilidad de eliminar materia orgánica a partir de las reacciones bioquímicas propias de los microorganismos anaerobios, como se explicará más adelante

En la siguiente figura se muestran las transformaciones que tienen lugar en el metabolismo de los microorganismos heterótrofos aerobios:



**Figura 4.** Metabolismo de los microorganismos heterótrofos aerobios  
(fuente: diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

En primer lugar, la materia orgánica particulada es transformada en materia orgánica fácilmente biodegradable mediante un proceso de hidrólisis. Parte de esta materia orgánica es transformada empleando el oxígeno como aceptor de electrones en productos finales, liberando energía para el resto de funciones celulares. Este proceso recibe el nombre de catabolismo. La parte restante, junto con los nutrientes y la energía liberada en el catabolismo, son empleados para la síntesis de tejido celular a través de un proceso llamado anabolismo. Finalmente, en el proceso de desaparición de la biomasa, la materia celular se divide en dos fracciones: una fracción biodegradable disponible para el resto de microorganismos y una fracción inerte que queda como residuo y que se denomina debrís.

### B) Eliminación biológica de nitrógeno

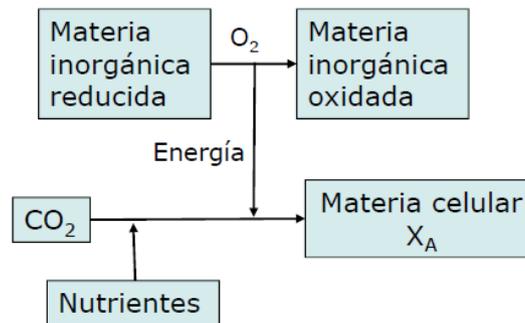
La eliminación de nitrógeno en una EDAR puede llevarse a cabo en varias etapas (Sánchez, 2016): en la decantación primaria se consigue eliminar entre un 5 y un 10% del nitrógeno total; en el proceso biológico es empleado entre un 10 y un 30% para cubrir las necesidades de nutrientes de los microorganismos, y el restante es eliminado mediante la aplicación de otros tratamientos biológicos.

Según Ferrer y Seco (2007), el método más adecuado para la eliminación de nitrógeno consiste en la combinación de los procesos de nitrificación y desnitrificación. El fundamento de estos procesos es el siguiente:

#### Nitrificación

La nitrificación consiste en la oxidación biológica del nitrógeno amoniacal a nitrato. Se trata de un proceso aerobio llevado a cabo por microorganismos autótrofos, y

tiene lugar en dos etapas: una primera etapa en la que el nitrógeno amoniacal es oxidado a nitrito, realizada por los denominados microorganismos amonio-oxidantes; y una segunda etapa en la que el nitrito es oxidado a nitrato, y que es realizada por los llamados microorganismos nitrito-oxidantes. Las siguiente figura muestra un esquema del metabolismo de un microorganismo autótrofo:



**Figura 5.** Metabolismo de los microorganismos autótrofos

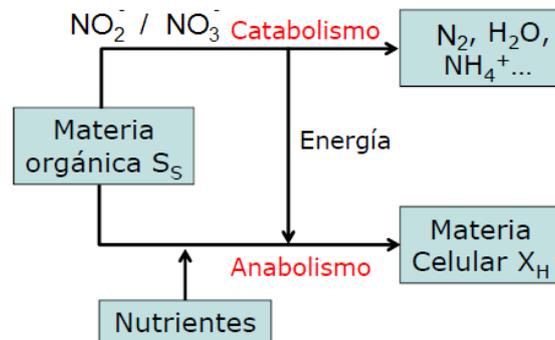
(fuente: diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

La velocidad de crecimiento de los microorganismos nitrito-oxidantes es mayor que la de los microorganismos amonio-oxidantes a temperatura ambiente; de ahí que la oxidación de amonio a nitrito sea la fase limitante del proceso de nitrificación (Ferrer y Seco, 2007). En comparación con los microorganismos heterótrofos encargados de la degradación de la materia orgánica, la velocidad de crecimiento de los microorganismos nitrificantes es menor, siendo necesarios tiempos de retención celular elevados para que se desarrollen. Además del tiempo de retención celular, otros parámetros que influyen el proceso de nitrificación son la temperatura, la alcalinidad, el pH, la concentración de oxígeno disuelto y la presencia de sustancias inhibidoras. La temperatura constituye uno de los factores que más afecta a la velocidad de nitrificación (Sánchez, 2016), que se ve dificultada a temperaturas bajas.

### Desnitrificación

El proceso de desnitrificación consiste en la reducción de nitrato a nitrógeno gas por medio de reacciones bioquímicas. La mayoría de microorganismos que emplean el nitrato como aceptor de electrones son microorganismos heterótrofos facultativos, aunque también existen algunos microorganismos autótrofos capaces de hacerlo (Ferrer y Seco, 2007). En este apartado será analizada la desnitrificación heterotrófica, que es el proceso más empleado en los tratamientos convencionales de aguas residuales, y se

dejará el estudio de la vía autotrófica para más adelante. En la siguiente figura se esquematiza el metabolismo de los microorganismos heterótrofos facultativos que emplean el nitrato o el nitrito como aceptor de electrones:



**Figura 6.** Metabolismo de los microorganismos heterótrofos desnitrificantes  
(fuente: adaptado de las diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

Entre las ventajas propias del proceso de desnitrificación heterotrófica cabe destacar las dos siguientes: por un lado, se consigue eliminar materia orgánica sin necesidad de aportar oxígeno, lo que conlleva un menor coste; por otro lado, se produce un consumo de protones libres. Esto supone un aumento de la alcalinidad, compensando el descenso producido como consecuencia del proceso de nitrificación.

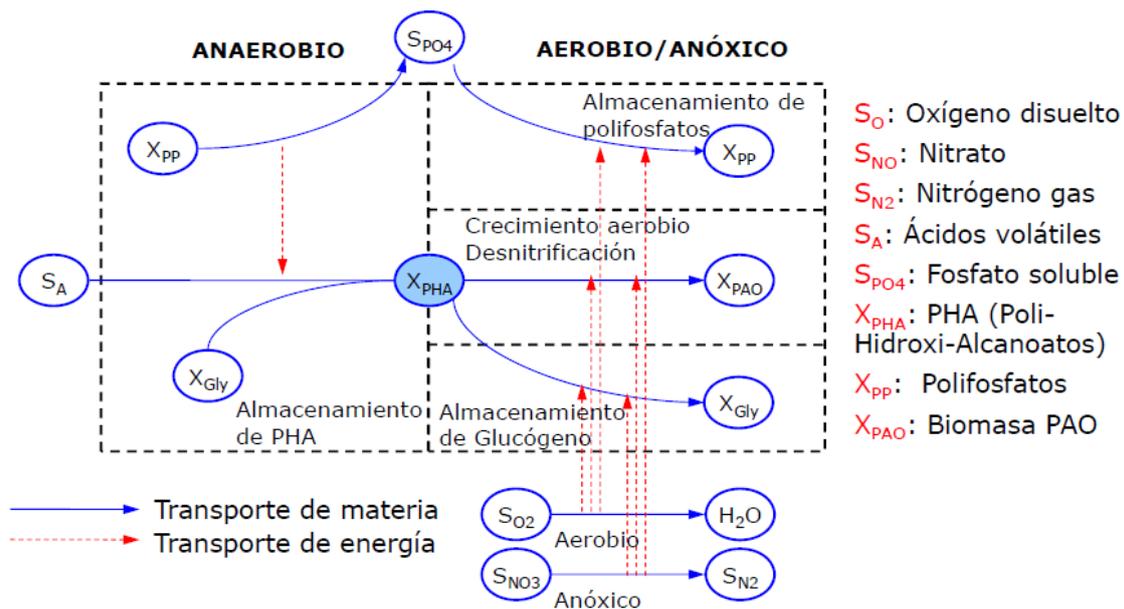
### C) Eliminación biológica de fósforo

En todas las EDAR se produce una eliminación de fósforo como consecuencia de su uso como nutriente por parte de los distintos microorganismos que intervienen en el tratamiento biológico, pero la reducción conseguida no es suficiente para cumplir con los límites de vertido fijados por la directiva europea en el caso de que el vertido se realice a una zona sensible. Se ha observado que los microorganismos acumuladores de polifosfatos o microorganismos PAO son capaces de almacenar fósforo intracelularmente en forma de gránulos de polifosfato, pudiendo dar lugar a una eliminación neta de fósforo si las condiciones son las adecuadas (Ferrer y Seco, 2007). También se puede recurrir a una precipitación química para eliminar fósforo añadiendo sales de hierro, aluminio o cal. Sin embargo, la eliminación biológica de fósforo presenta las siguientes ventajas con respecto a la precipitación química:

- No hay costes de reactivos.

- Menor producción de fangos.
- No se producen elevadas concentraciones de hierro y aluminio en el efluente.
- Se obtiene un fango con un elevado contenido de fósforo, favoreciendo su uso en agricultura o permitiendo su recuperación como estruvita.

El metabolismo de los microorganismos PAO es el que se indica en la siguiente figura:



**Figura 7.** Metabolismo de los microorganismos PAO

(fuente: diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

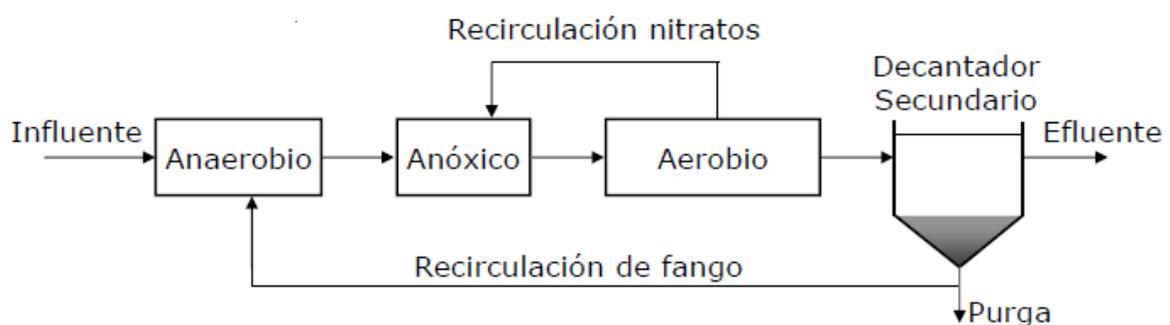
En condiciones anaerobias la materia orgánica fácilmente biodegradable es descompuesta por los microorganismos acidogénicos —serán estudiadas al describir los tratamientos anaerobios— en ácidos grasos volátiles, principalmente ácido acético. Los ácidos grasos volátiles son absorbidos por los microorganismos PAO en forma de poli-hidroxi-alcanoatos (PHA). La energía necesaria para este proceso es obtenida de la descomposición del polifosfato almacenado intracelularmente, liberándose fosfato al medio. Es importante indicar que la toma de ácidos grasos volátiles es independiente del aceptor de electrones, por lo que no es un proceso estrictamente anaerobio. El problema es que en condiciones aerobias o anóxicas otros microorganismos heterótrofos podrían metabolizar los ácidos grasos volátiles, reduciendo la cantidad disponible para los microorganismos PAO, y por tanto disminuyendo la eliminación de fósforo.

En condiciones aerobias o anóxicas los microorganismos PAO emplean el PHA almacenado como sustrato para su crecimiento. También emplean parte de este sustrato para almacenar polifosfato intracelularmente a partir del fosfato presente en el medio. El resultado de todo este proceso es una eliminación neta de fosfato, pues el fosfato es absorbido en cantidades mayores que la descarga que se produce al descomponer el polifosfato. El fósforo es extraído del sistema a través de la purga del fango.

#### D) Eliminación conjunta de materia orgánica y nutrientes

Para eliminar simultáneamente materia orgánica y nutrientes es necesario combinar adecuadamente tres etapas: anaerobia, anóxica y aerobia. En la etapa anaerobia tendría lugar la acumulación de PHA, en la anóxica se produciría la desnitrificación y en la aerobia la eliminación de materia orgánica, la nitrificación y la acumulación de polifosfato. Existen multitud de variantes del sistema convencional de fangos activados para tal fin, siendo los esquemas A<sup>2</sup>/O y UCT los más empleados (Sánchez, 2016).

El esquema A<sup>2</sup>/O consiste en un reactor anaerobio seguido de un reactor anóxico y finalmente un reactor aerobio, desde el que se recirculan los nitratos resultantes de la nitrificación al reactor anóxico. La siguiente figura muestra este tipo de configuración:

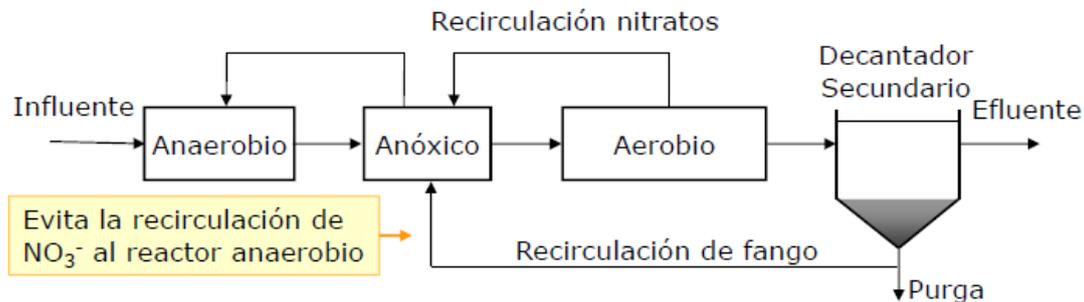


**Figura 8.** Esquema A<sup>2</sup>/O

(fuente: diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

Por su parte, el esquema UCT (University of Cape Town) pretende evitar el problema de la recirculación de nitratos al reactor anaerobio que puede producirse en el esquema anterior a través de la recirculación del fango. Para ello la recirculación del

fango es realizada al reactor anóxico, y desde éste se realiza una recirculación interna hacia el reactor anaerobio. La siguiente figura recoge la configuración descrita:

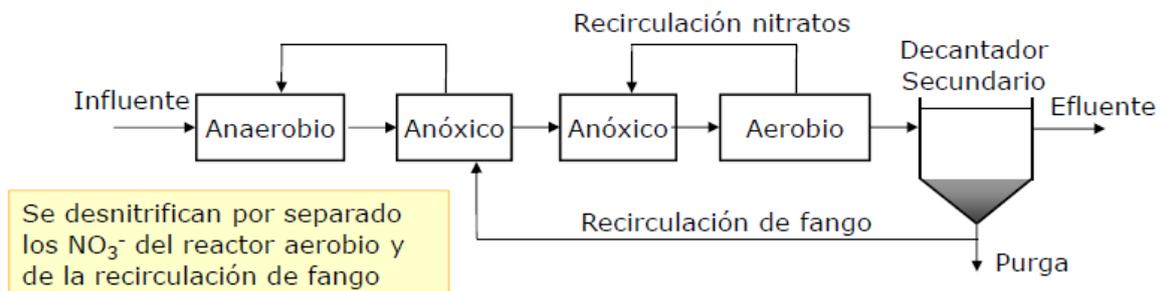


**Figura 9.** Esquema UCT

(fuente:

diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

Existe una modificación del esquema UCT que consiste en compartimentar el reactor anóxico (Figura 10). De este modo se desnitrifican por separado los nitratos procedentes del reactor aerobio y los procedentes de la recirculación del fango.



**Figura 10.** Esquema UCT modificado

(fuente: diapositivas de la asignatura Tratamientos biológicos de aguas residuales)

#### 1.1.4. Legislación ambiental

A continuación se va a exponer el marco jurídico a nivel europeo y a nivel estatal en relación con las siguientes materias: aguas residuales, lodos de depuradora y calidad de aguas en el medio natural.

##### A) Aguas residuales

La directiva 91/271/CEE tiene como objeto proteger al medio ambiente de los efectos negativos de los vertidos de aguas residuales. Para ello se fijan una serie de requisitos a cumplir por las aguas tratadas de cara a su vertido. En el caso de que el

vertido se realice a una zona sensible, con motivo de prevenir la eutrofización, también se fijan unos requisitos a cumplir para las concentraciones de nutrientes. Las siguientes tablas recogen las condiciones establecidas en esta directiva:

**Tabla 1.** Límites de vertido fijados por la directiva 91/271/CEE

Parámetro	Concentración	% Reducción
DBO <sub>5</sub>	25 mg O <sub>2</sub> /l	70 - 90 %
DQO	125 mg O <sub>2</sub> /l	75 %
SS	35 mg/l (>10000 he)	90 %
	60 mg/l (2000 - 10000 he)	70%

**Tabla 2.** Límites de vertido a zonas sensibles fijados por la directiva 91/271/CEE

Parámetro	Concentración	% Reducción
P <sub>T</sub>	2 mg P/l (10000 - 100000 he)	80 %
	1 mg P/l (>100000 he)	
N <sub>T</sub>	15 mg N/l (10000 - 100000 he)	70 - 80 %
	10 mg/l (>100000 he)	

La transposición al ordenamiento jurídico español de la directiva anterior fue realizada a través del Real Decreto-Ley 11/1995. Por otro lado, el Real Decreto 1620/2007 fija los criterios para la reutilización de aguas depuradas. Los usos contemplados son urbanos, agrícolas, industriales, recreativos y ambientales, y en cada caso se establecen unos valores máximos admisibles para un conjunto de parámetros — nemátodos intestinales y *Escherichia Coli* entre otros—.

### B) Lodos de depuradora

En relación a la gestión de lodos de depuradora, la directiva 86/278/CEE tiene como objeto regular la utilización del fango en agricultura para no contaminar los suelos

y evitar los posibles efectos nocivos sobre el medio ambiente. De este modo se fijan valores límite para los siguientes parámetros:

- Concentración de metales pesados en los suelos.
- Concentración de metales pesados en los lodos.
- Cantidades anuales de metales pesados que se podrán introducir en las tierras cultivadas basándose en una media de 10 años.

En caso de que el lodo sea gestionado como un residuo, la normativa de aplicación será la Ley 22/2011 de gestión de residuos y suelos contaminados.

### C) Calidad del agua en el medio natural

La directiva 2000/60/CE, o Directiva Marco de Aguas, tiene como objetivo conseguir el buen estado ecológico y químico de todas las masas de agua de los estados de la Comunidad Europea. El horizonte temporal fijado para conseguir dicho objetivo fue el año 2015. Esta directiva, por lo tanto, constituye el marco de actuación de todas las políticas llevadas a cabo en materia de aguas. Por su parte, la directiva 2008/105/CE establece las normas de calidad ambiental que deben cumplir las masas de agua superficial para garantizar su buen estado químico. De este modo, las concentraciones de las sustancias prioritarias y los contaminantes contemplados por esta directiva no pueden superar los valores allí recogidos.

La transposición de esta última directiva al ordenamiento jurídico español se realizó mediante el Real Decreto 60/2011, que quedó derogado con la entrada en vigor del Real Decreto 817/2015, en el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

## **1.2. Perspectivas futuras: hacia un nuevo paradigma**

Las aguas residuales, que tradicionalmente han sido concebidas como un residuo con un elevado impacto sobre la salud pública y el medio ambiente, han comenzado a ser consideradas en gran parte del mundo como un recurso tanto desde un punto de vista energético como para la producción de fertilizantes y de un efluente listo para su reutilización (Mei et al., 2016). En el caso de la obtención de fertilizantes, las dificultades existentes a la hora de encontrar fuentes naturales de nitrógeno y fósforo hace que la recuperación de nutrientes en las depuradoras esté cobrando cada vez mayor

importancia frente a la eliminación de nutrientes convencional. De ahí que el proceso de precipitación de estruvita se presente como una vía a tener en cuenta para aguas residuales con un elevado contenido de nutrientes.

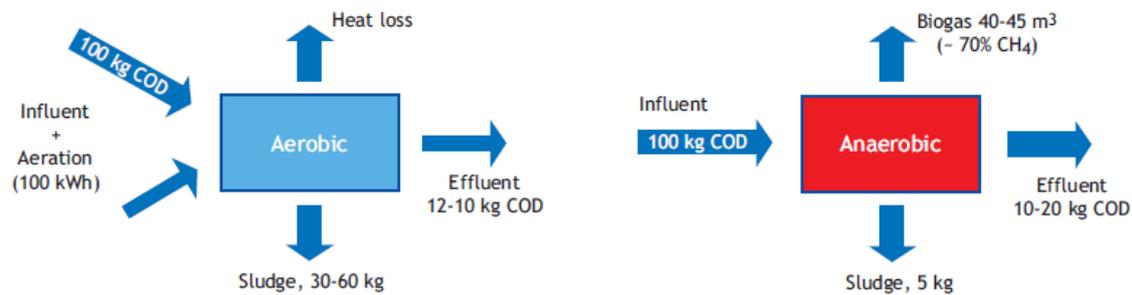
Este cambio de paradigma, por el que se ha pasado de una filosofía de gestión de residuos a una filosofía de gestión de recursos, hace necesario que el objetivo de las plantas de tratamiento vaya más allá de la simple eliminación de los contaminantes en el agua residual. Ahora, a este propósito se añade el de la mejora de su sostenibilidad global mediante la recuperación de recursos y el incremento de la eficiencia energética (Mo y Zhang, 2013).

En este contexto, los tratamientos anaerobios representan una opción muy interesante que ha captado la atención de la comunidad científica debido a sus ventajas con respecto a los tratamientos aerobios convencionales (Henze et al., 2008; Giménez et al., 2011). Por lo general, este tipo de tratamientos se aplican en aguas residuales con una elevada carga orgánica, siendo la digestión de fangos y el tratamiento de aguas residuales industriales las aplicaciones más típicas. Entre las tecnologías que permiten aplicar un tratamiento anaerobio a las aguas residuales, los Biorreactores Anaerobios de Membranas (AnMBR) constituyen una alternativa prometedora para ser aplicada en la línea de aguas de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas (Giménez et al., 2011).

### **1.3. Tratamientos anaerobios de aguas residuales**

Los digestores anaerobios han sido ampliamente empleados para el tratamiento tanto de los fangos de una EDAR como de los residuos de origen agrícola y ganadero, y se estima que millones de digestores anaerobios han sido construidos en todo el mundo para tal fin (Chernicharo, 2007). También han sido aplicados para el tratamiento de aguas residuales industriales procedentes de industrias agroalimentarias. En comparación con los procesos aerobios, los procesos anaerobios suponen un menor consumo energético, generan biogás y la producción de fangos es del orden de 10 veces menor. Esta menor producción de fangos es debida al bajo rendimiento de los microorganismos anaerobios, es decir, los gramos de biomasa producidos por gramo de sustrato consumido son menores que en el caso de los microorganismos aerobios (Ferrer et al., 2015). En la siguiente figura se muestra la comparación de las

transformaciones sufridas por la materia orgánica en un sistema aerobio y en un sistema anaerobio:



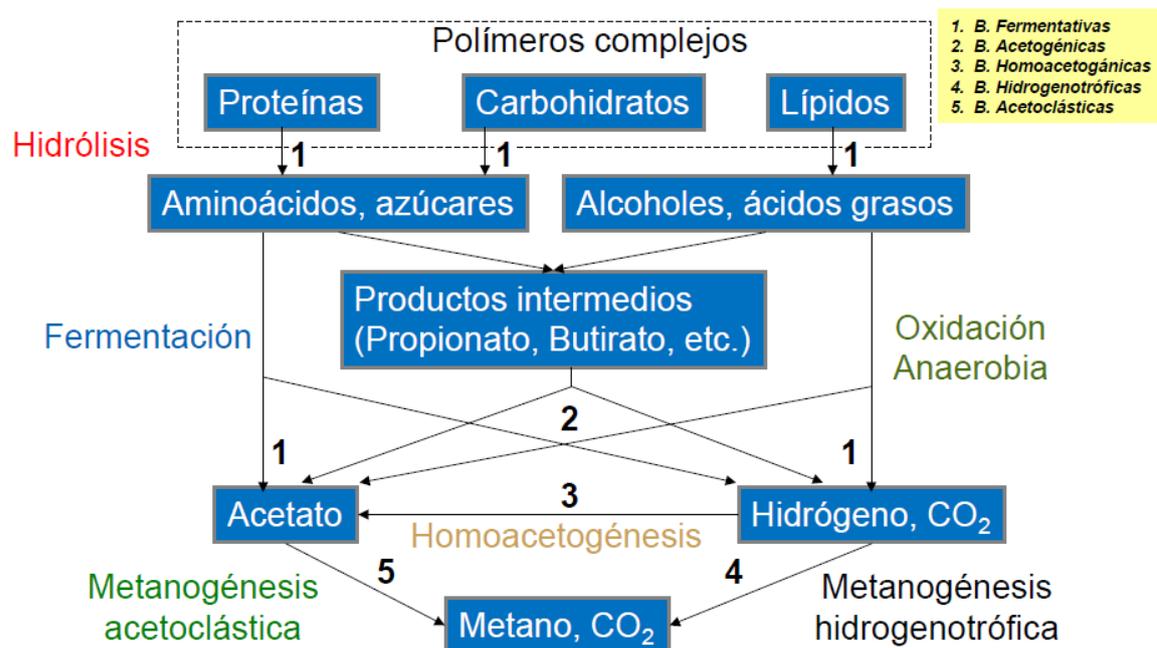
**Figura 11.** Transformaciones de la materia orgánica en sistemas aerobios y anaerobios (fuente: Henze et al. (2008))

Pero la tecnología anaerobia no ha quedado relegada únicamente a la digestión de los fangos de una depuradora, y cada vez con mayor profusión se aplica en la línea de agua de algunas EDARs situadas en las denominadas regiones o zonas cálidas del planeta, constituyendo un sistema de especial interés para los países caracterizados por un clima tropical o subtropical. El motivo es que los procesos anaerobios, como se verá al exponer los condicionantes de este tipo de tratamientos, se ven muy influidos por la temperatura del agua residual que se vaya a tratar, pues por debajo de los 20°C los microorganismos anaerobios ven muy reducida su actividad (Chernicharo, 2007). Para aquellas zonas en las que la temperatura del agua no sea suficiente, será necesario aplicar calor al sistema para mantener una determinada temperatura (Sánchez, 2016), y esto podría conseguirse mediante la combustión del propio biogás generado durante el proceso.

Antes de proseguir con la descripción de los condicionantes de este tipo de tratamientos serán estudiadas las reacciones propias de los procesos anaerobios.

### 1.3.1. Reacciones de los procesos anaerobios

La degradación de materia orgánica por vía anaerobia consiste en un conjunto de reacciones que tienen lugar en cuatro etapas sucesivas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Henze et al., 2008). La siguiente figura recoge un esquema de las reacciones que tienen lugar en los procesos anaerobios:



**Figura 12.** Etapas de los procesos anaerobios

(fuente: diapositivas de la asignatura Simulación y diseño de EDARs)

### A) Hidrólisis

La hidrólisis consiste en la obtención de materia orgánica fácilmente biodegradable a partir de materia orgánica particulada que no puede ser empleada directamente por los microorganismos. Se trata de un proceso de superficie en el que las partículas poliméricas son degradadas por enzimas extracelulares, produciéndose moléculas más pequeñas que pueden atravesar la membrana celular. Así, las proteínas son hidrolizadas a aminoácidos, los polisacáridos a azúcares sencillos y los lípidos a ácidos grasos de cadena larga. Este proceso es llevado a cabo por los llamados microorganismos acidogénicos, que en una etapa posterior emplearán los productos de la hidrólisis para su metabolismo.

### B) Acidogénesis

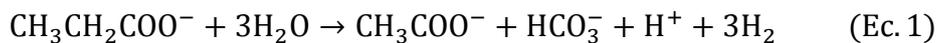
Una vez los compuestos fácilmente biodegradables pasan al interior de la células de los microorganismos son degradados en lo que se conoce como etapa de acidogénesis, llevada a cabo por los microorganismos mencionados anteriormente. La etapa de acidogénesis incluye el proceso de fermentación, por el cual los aminoácidos y los azúcares son degradados, y el proceso de oxidación anaerobia de los ácidos grasos de

cadena larga. Los productos de la acidogénesis son principalmente ácidos grasos de cadena corta, como el ácido acético, el propiónico y el butírico, hidrógeno gas y dióxido de carbono.

Durante esta etapa tiene lugar un consumo de la alcalinidad como consecuencia de la producción de ácidos, y es posible que se produzcan descensos bruscos del pH que inhiban las etapas posteriores. La importancia de controlar la alcalinidad y el pH será tratada al exponer los condicionantes de los tratamientos anaerobios.

### C) Acetogénesis

El ácido propiónico —y el resto de ácidos que figuran como compuestos intermedios de la acidogénesis— generado durante la etapa de acidogénesis es convertido en ácido acético, hidrógeno gas y dióxido de carbono por los llamados microorganismos acetogénicos. Asumiendo un pH neutro, una temperatura de 25°C y una presión de 1 atm, la estequiometría de la transformación de ácido propiónico en ácido acético vendría dada por la siguiente ecuación (Henze et al, 2008):



Existe otra vía denominada homoacetogénesis en la que el hidrógeno gas y el dióxido de carbono son transformados en ácido acético, aunque en el proceso global su importancia es mínima. Las especies que llevan a cabo la homoacetogénesis son especies no dominantes debido a las elevadas concentraciones de hidrógeno que necesitan para su desarrollo, y no suelen ser tenidas en cuenta de cara a la modelación matemática del proceso de digestión anaerobia.

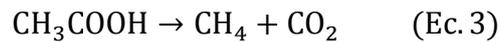
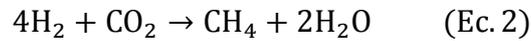
### D) Metanogénesis

La metanogénesis constituye la última etapa de la degradación anaerobia de la materia orgánica, y es realizada por los microorganismos metanogénicos. Estos microorganismos se caracterizan por una reducida velocidad de crecimiento en comparación con el resto de microorganismos anaerobios. Desde un punto de vista ingenieril los microorganismos metanogénicos pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- Microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos: a partir de hidrógeno gas generan metano empleando como fuente de carbono el dióxido de carbono.

- Microorganismos metanogénicos acetoclásticos: la generación de metano tiene lugar a partir del ácido acético procedente de las etapas anteriores.

Las reacciones de formación de metano por vía hidrogenotrófica y por vía acetoclástica son, respectivamente, las que se indican a continuación:

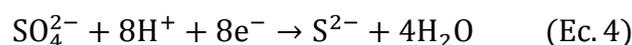


Generalmente el 70% del metano producido se obtiene a partir de ácido acético, y el resto se origina principalmente a partir de hidrógeno gas y dióxido de carbono (Henze et al., 2008).

#### E) Presencia de otros aceptores de electrones

Dentro de las comunidades microbianas propias de un los procesos anaerobios existen microorganismos que compiten con los metanogénicos por el mismo sustrato y que emplean diferentes aceptores de electrones. Tal es el caso de los microorganismos facultativos, que emplean oxígeno, los microorganismos desnitrificantes, que emplean nitrito y/o nitrato, y los microorganismos sulfato-reductores, que emplean sulfato. Es por ello que la presencia de oxígeno, nitrito, nitrato y sulfato puede reducir drásticamente la eficacia de este tipo de tratamientos.

En cuanto a la presencia de sulfato, los microorganismos sulfato-reductores son capaces de emplear varios de los productos intermedios de la degradación anaerobia de la materia orgánica, reduciendo el sulfato a sulfuro. Estos microorganismos poseen una velocidad de crecimiento superior a la de los microorganismos metanogénicos, de manera que, al estar sometidos a las mismas condiciones ambientales, van a consumir el sustrato más rápido. El resultado de esta competencia dependerá de las cantidades relativas de DQO y sulfato que existan en el agua a tratar, concretamente del ratio DQO/sulfato. La siguiente ecuación representa la semi-reacción de reducción de sulfato a sulfuro:



De acuerdo con la ecuación anterior, 1 mol de sulfato es capaz de aceptar 8 moles de electrones. Sabiendo que 1 mol de oxígeno molecular es capaz de aceptar 4 moles de electrones, y asignando en consecuencia a cada mol de electrones una DQO de 8 gramos,

se tiene que 1 mol de sulfato es capaz de oxidar 64 gramos de DQO. Dicho de otro modo: si el ratio DQO/sulfato es inferior a 2 g DQO / g S-SO<sub>4</sub>, la materia orgánica será degradada por los microorganismos sulfato-reductores y no se producirá metano. Cuando el ratio es superior a ese valor entonces, además de la reducción del sulfato, tendrá lugar la metanogénesis. Así, desde el punto de vista de la generación de biogás, se podría decir que los microorganismos sulfato-reductores son unos microorganismos “no deseados”.

La producción de sulfuro como consecuencia de la reducción del sulfato conlleva numerosos problemas para los tratamientos que se apliquen posteriormente. Estos aspectos serán estudiados en detalle más adelante.

### **1.3.2. Condicionantes de los tratamientos anaerobios**

En este apartado se estudiará el modo en el que los procesos anaerobios se ven afectados por la temperatura, el pH y la alcalinidad y el tiempo de retención celular.

#### A) Temperatura

Existen tres rangos de temperatura en relación con el crecimiento de los microorganismos anaerobios:

- Rango criofílico: entre 4 y aproximadamente 15°C.
- Rango mesofílico: entre 20 y aproximadamente 40°C.
- Rango termofílico: entre 45 y 70°C, y temperaturas superiores.

La baja velocidad de crecimiento de los microorganismos anaerobios hace que sea necesario un tiempo de retención celular elevado para que se desarrollen, y salvo que se independice del tiempo de retención hidráulico, supondrá un volumen de reacción muy grande. Por lo tanto, incrementar la temperatura del sistema puede llevar a un menor coste para este tipo de tratamientos, pues de este modo los microorganismos anaerobios presentarían una mayor velocidad de crecimiento.

#### B) pH y alcalinidad

Los microorganismos metanogénicos son muy sensibles al pH —especialmente a valores bajos—, estando el rango adecuado para la generación de metano entre los valores 6 y 8. Por otro lado, los microorganismos acidogénicos son mucho menos

sensibles al pH, y pueden permanecer activos incluso a valores de 4.5 (Chernicharo, 2007). Esto significa que en un reactor la producción de ácidos puede tener lugar mientras que la producción de metano se ve interrumpida debido al reducido valor del pH, observándose durante la operación un descenso significativo en la producción de dicho gas. La recuperación del funcionamiento normal del sistema dependerá de lo brusco que haya sido el cambio de pH.

El descenso del pH debido a la acidogénesis será mayor cuanto menor sea la alcalinidad del agua (Ferrer y Seco, 2007), siendo el monitoreo de la alcalinidad más importante que el del propio pH en un reactor anaerobio (Chernicharo, 2007). Por lo tanto, es deseable desde el punto de vista operacional mantener valores elevados de alcalinidad, y en caso de ser necesario aumentarla mediante la adición de algún producto químico, la viabilidad de este último será evaluada desde una perspectiva económica y teniendo en cuenta los posibles problemas que puedan surgir al añadirlo, como pueden ser una baja solubilidad o la formación de precipitados.

### C) Tiempo de retención celular

La necesidad de desacoplar el tiempo de retención celular del tiempo de retención hidráulico viene dada, como ya se ha explicado, por la baja velocidad de crecimiento de los microorganismos anaerobios. Para incrementar el tiempo de retención celular sin aumentar el tiempo de retención hidráulico existen dos opciones (Ferrer y Seco, 2007):

- Recirculación: se separa la biomasa del efluente y se reincorpora al sistema.
- Retención de la biomasa en el sistema: esto puede conseguirse tanto en reactores de cultivo en suspensión como en reactores de soporte sólido. Ambos tipos serán estudiados a continuación.

### **1.3.3. Clasificación de los reactores anaerobios**

Según el medio que los microorganismos empleen para su crecimiento, los reactores anaerobios —y en general los procesos biológicos— se pueden clasificar como sigue:

- Sistemas de soporte sólido: la biomasa se encuentra fijada sobre un soporte formando una capa denominada biopelícula.

- Sistemas de cultivo en suspensión: los microorganismos se agrupan formando flocos o gránulos que permanecen suspendidos en el seno del licor mezcla.

Dentro de los sistemas de soporte sólido se encuentran los filtros anaerobios, los reactores de lecho en película, los de lecho fluidizado y los denominados reactores UASB, que serán descritos en breve.

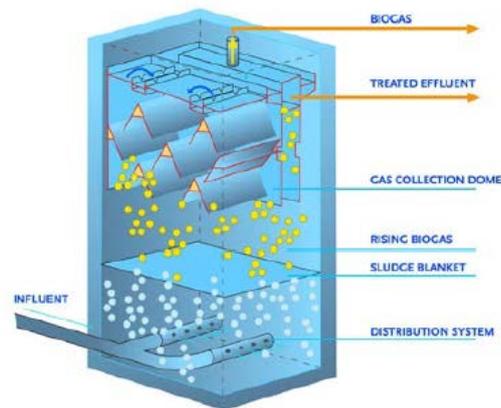
En el caso de los sistemas de cultivo en suspensión se encuentran los digestores mono-etapa, los procesos de contacto y los reactores AnMBR.

### **1.3.3.1. Reactores Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)**

El éxito experimentado por los tratamientos anaerobios en los países de clima tropical viene dado principalmente por la aplicación de reactores de lecho de lodos o reactores UASB. En estos países es prioritaria la eliminación de la materia orgánica del agua residual, y esta tecnología representa un modo eficaz de reducir los contaminantes orgánicos (Sánchez, 2016). Sin embargo, la calidad del efluente de estos reactores no cumple con la mayoría de los estándares de calidad fijados por algunas agencias medioambientales, siendo necesario un post-tratamiento del mismo (Chernicharo, 2007).

Con el reactor UASB se ha demostrado que los propios microorganismos pueden actuar como medio filtrante (Ferrer y Seco, 2007). Éstos se agrupan formando gránulos de entre 1 y 5 mm que se acumulan dando lugar a un lecho de fangos en el fondo del reactor. En él tienen lugar la filtración y retención de la biomasa, así como la degradación de la materia orgánica. Todas estas etapas son posibles gracias a la reducida velocidad del flujo ascendente. El esquema de un reactor de este tipo es el que se presenta en la Figura 13 (página siguiente).

Cuando existe un exceso de fangos, ya sea por la muerte de la biomasa o simplemente por una elevada de cantidad de sólidos en el lecho, se procede con la purga del fango. Justo por encima del lecho de fangos existe una zona en la que el fango se encuentra más disperso y no tan concentrado, y recibe el nombre de manto de fangos. El fango es arrastrado junto con el flujo ascendente de las burbujas de biogás hacia la parte superior del reactor, donde se sitúa un separador de gases, líquidos y sólidos. Este separador trifásico permite lo siguiente:



**Figura 13.** Esquema de un reactor UASB (fuente: Henze et al. (2008))

- Extraer el biogás producido en los procesos anaerobios.
- Desviar el fango hacia el compartimento de sedimentación, donde las partículas más pesadas sedimentan y vuelven al fondo del reactor. Al producirse un retorno del fango se consigue independizar el tiempo de retención celular del tiempo de retención hidráulico, hasta el punto de que normalmente la edad del fango en un reactor UASB es superior a los 30 días (Chernicharo, 2007).
- Obtener un efluente con el que únicamente escapan las partículas de fango más ligeras que no han conseguido sedimentar.

Este tipo de reactores han obtenido excelentes resultados al tratar las aguas residuales procedentes de la industria agroalimentaria, concretamente en el caso de las industrias azucareras (Ferrer y Seco, 2007). Además, son los reactores empleados en la etapa anaerobia del llamado proceso SANI, que será estudiado al abordar el tratamiento de los efluentes anaerobios. Por último, indicar que, a diferencia de otros reactores anaerobios, los reactores UASB se caracterizan por su sencillez constructiva y por los reducidos costes de operación (Chernicharo, 2007).

### 1.3.3.2. Biorreactores Anaerobios de Membranas (AnMBR)

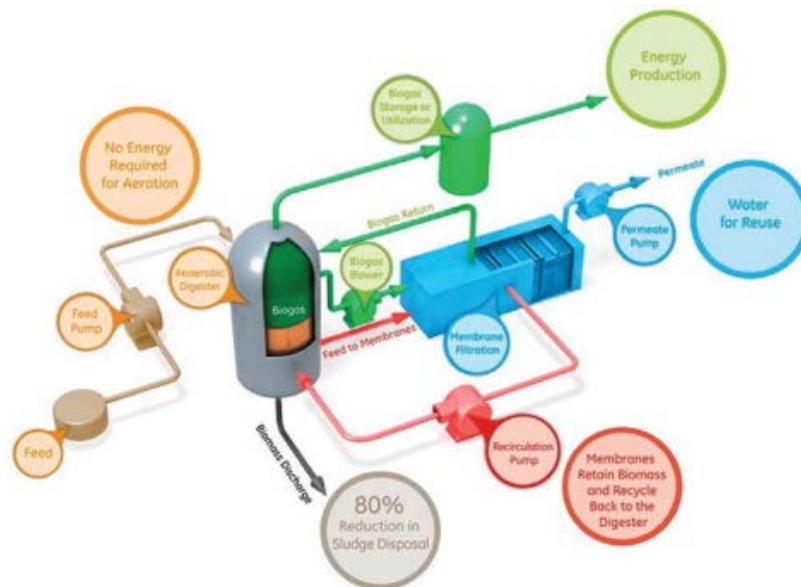
La combinación la tecnología de membranas y de los tratamientos anaerobios da como resultado el sistema que da título a este apartado, el reactor AnMBR. Con esta tecnología se pueden conseguir reducciones de la producción de fangos de hasta un 90%, y si las condiciones de operación son las adecuadas, el fango puede llegar a

estabilizarse en el propio reactor sin necesidad de una etapa de digestión posterior (Ferrer et al., 2015).

Al igual que sucede con los reactores UASB, los reactores AnMBR permiten desacoplar el tiempo de retención celular del tiempo de retención hidráulico, siendo posible aumentar el primero sin necesidad de un mayor volumen. La principal diferencia entre ambos consiste en el método de separación empleado, pues mientras en el primero consistía en la sedimentación del fango, ahora se emplean membranas para obtener un efluente libre de sólidos suspendidos. De este modo se eliminan los problemas de sedimentabilidad del fango. Además, con un reactor UASB la permanencia de los microorganismos en el sistema no queda garantizada, pues como se ha dicho, con el efluente escapan aquellas partículas que no han conseguido sedimentar. En cambio, un reactor AnMBR permite un control perfecto de la permanencia de los mismos en el reactor, quedando retenidas tanto aquellas especies con una velocidad de crecimiento más reducida como aquellas que no son capaces de formar flóculos. Otra diferencia importante es que los reactores AnMBR permiten la obtención de un efluente libre de microorganismos patógenos, mientras que esto no sucede en un reactor UASB.

Los reactores AnMBR aún no han sido empleados en una EDAR urbana, aunque existe un creciente interés en esta tecnología. El principal reto al que deben enfrentarse estos sistemas antes de extender su uso al tratamiento de aguas residuales urbanas consiste en una optimización de la configuración y la operación de las membranas (Ferrer et al., 2015). Esto es debido a que el elevado tiempo de retención celular hace que la concentración de sólidos suspendidos en el reactor sea muy alta, contribuyendo de este modo al fouling de las membranas.

En la Figura 14 se muestra el esquema de un reactor AnMBR. El sistema consta de un reactor anaerobio de tanque agitado y un dispositivo separado donde tiene lugar el proceso de filtración realizado por las membranas. El permeado es conducido al tratamiento posterior, mientras que el rechazo, que consiste en una corriente de fango concentrado, es devuelto al reactor. El biogás es extraído del reactor mediante un compresor. Parte de la corriente se recircula a la zona inferior del reactor con objeto de que el burbujeo lo mantenga agitado, y otra es directamente almacenada.



**Figura 14.** Esquema de un reactor AnMBR (fuente: Membrane Technology, 2015)

#### 1.3.4. Aplicación en la línea de aguas de una EDAR

Son principalmente tres los aspectos a tener en cuenta a la hora de plantearse aplicar un tratamiento anaerobio en la línea de aguas de una EDAR: la temperatura del agua a tratar, el tiempo de retención celular del reactor anaerobio y la presencia de sulfato en el agua residual.

La importancia de la temperatura y del tiempo de retención celular ha sido suficientemente justificada anteriormente, aunque conviene aclarar unos cuantos puntos que hacen que la aplicación de un tratamiento anaerobio en la línea de aguas sea diferente de su aplicación en la línea de fangos en un típico proceso de digestión anaerobia. Aunque existen diversos tipos de digestores anaerobios, es normal que uno de los criterios de diseño consista en igualar el tiempo de retención celular y el tiempo de retención hidráulico, sin desacoplarlos (Ferrer y Seco, 2007). Esto es posible gracias a que el caudal de fangos es mucho menor que el caudal de entrada a la depuradora, y aunque este criterio de diseño lleve a volúmenes de reacción grandes, el reducido caudal de fangos hace que este volumen no sea desmesurado. Sin embargo, cuando el tratamiento anaerobio va a aplicarse en la línea de aguas es imprescindible desacoplar el tiempo de retención celular del tiempo de retención hidráulico, pues ahora el caudal a tratar es mucho mayor. Ya se ha visto que tanto los reactores UASB como los reactores

AnMBR permiten independizar el uno del otro, de modo que ambas configuraciones se presentan como válidas en estos casos.

El otro aspecto a considerar es la presencia de sulfato en el agua a tratar. Como se ha visto, si el ratio DQO/sulfato no es superior a los 2 g DQO / 2 g S-SO<sub>4</sub>, la materia orgánica será eliminada por los microorganismos sulfato-reductores sin producirse metano. Este ratio no supone ningún problema cuando el tratamiento es llevado a cabo en la línea de fangos, pues mientras que el sulfato es un componente soluble y presenta la misma concentración tanto en la línea de aguas como en la línea de fangos, la materia orgánica presentará una mayor concentración en la línea de fangos debido a los procesos de sedimentación que han tenido lugar en los decantadores y en el espesado previo al digestor anaerobio. Pero cuando el tratamiento anaerobio es aplicado en la línea de aguas no siempre está garantizado que se pueda generar metano, pues ahora la concentración de materia orgánica es la de la entrada a la depuradora, que es inferior a la de la línea de fangos, y el ratio puede estar por debajo de ese umbral.

#### **1.3.5. Efluentes anaerobios**

Como ya se ha mencionado, el efluente de un tratamiento anaerobio aplicado en la línea de aguas no cumple con los límites de vertido fijados por varias agencias medioambientales, como es el caso de Europa. Estos efluentes se caracterizan generalmente por un elevado contenido de nutrientes y de patógenos, y en ocasiones la eliminación de materia orgánica no es suficiente —es lo que sucede a bajas temperaturas, por ejemplo—, siendo necesario un post-tratamiento del mismo. Sin embargo, los tratamientos anaerobios pueden ser aplicados como una primera etapa para la eliminación de la materia orgánica.

El diseño del esquema de post-tratamiento va a depender de la valorización del agua residual en términos de recuperación y reutilización de productos, sin concebir su tratamiento como un proceso de eliminación de contaminantes exclusivamente. Para ello es fundamental conocer las características físico-químicas de los efluentes anaerobios.

### 1.3.5.1. Características físico-químicas de los efluentes anaerobios

En Khan et al. (2011) se recopilan las características del efluente de un reactor UASB aplicado en el tratamiento de aguas residuales urbanas tras realizar una revisión de diversos estudios publicados al respecto. En principio, estas características serán muy similares a las de un reactor AnMBR, aunque sí que habrá diferencias en relación al contenido de sólidos suspendidos y de microorganismos patógenos. En la siguiente tabla se resumen las características allí recogidas:

**Tabla 3.** Características del efluente de un reactor UASB (Khan et al., 2011)

Parámetro	Concentración
DBO	60 – 150 mg DQO/l
DQO	100 – 200 mg DQO/l
SST	50 – 100 mg SST/l
N-NH <sub>4</sub>	30 – 50 mg N/l
P-PO <sub>4</sub>	10 – 17 mg P/l
S <sup>-</sup>	7 – 20 mg S <sup>-</sup> /l

El contenido de materia orgánica del efluente va a depender principalmente de las características del agua a tratar y de la temperatura, factores que conducirán a una determinada eficiencia del proceso. Este viene dado principalmente por la suma de las concentraciones de ácido acético y de materia orgánica soluble no biodegradable. En cuanto a los sólidos suspendidos, cabe esperar concentraciones bajas o incluso nulas, como ocurriría en el caso de un reactor AnMBR (Sánchez, 2016).

Por su parte, la eliminación de nutrientes en un proceso anaerobio es mínima o directamente no tiene lugar. Esto es debido a que con la degradación de la materia orgánica, el nitrógeno orgánico y el fósforo orgánico son hidrolizados y pasan a ser amonio y fosfato, que no son eliminados durante el tratamiento anaerobio y aumentan su concentración en la fase líquida (Khan et al., 2011).

El metano disuelto presente en el efluente es aproximadamente un 30 – 50% del metano producido en el reactor anaerobio (Sánchez, 2016). Su concentración dependerá de la transferencia de dicho gas entre las fases líquida y gaseosa, que viene gobernada por la concentración de saturación —esta última depende a su vez, entre otros factores,

de la temperatura—. En el caso de un reactor AnMBR, las membranas pueden estar diseñadas para recuperar todo el metano disuelto sin que escape por el efluente.

La concentración de sulfuro en el efluente depende tanto de la concentración de sulfato a la entrada como de la actividad de los microorganismos sulfato-reductores en el reactor. Este parámetro, como ya se ha dicho, debe ser tenido muy en cuenta a la hora de diseñar el post-tratamiento.

Finalmente, aunque un reactor UASB no esté diseñado específicamente para la eliminación de microorganismos patógenos, en éste se produce un descenso de los coliformes fecales de aproximadamente  $10^8$  a  $10^7$  UFC, y una eliminación de los huevos de helmintos de entre un 60 y un 90% (Khan et al., 2011). En el caso de un reactor AnMBR, la eliminación puede llegar a ser completa debido al proceso de separación realizado por las membranas.

#### **1.4. Post-tratamiento de efluentes anaerobios**

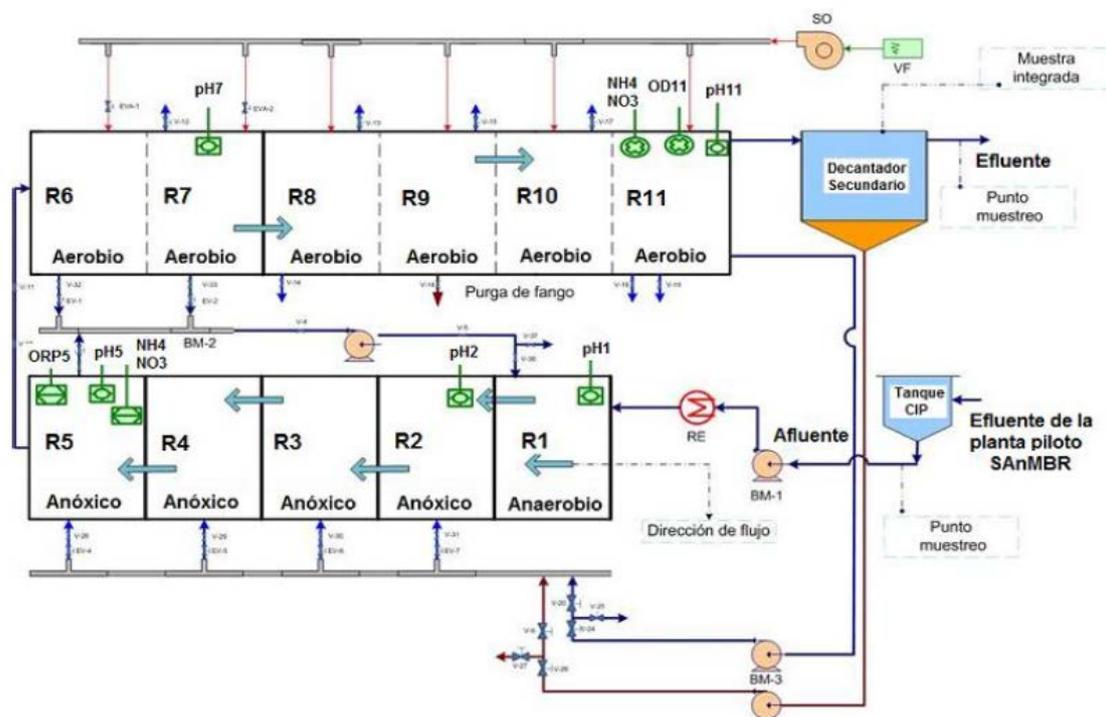
En base a lo expuesto hasta el momento, puede decirse que el objetivo del tratamiento del efluente de un reactor anaerobio —o lo que es lo mismo, el post-tratamiento del mismo— consiste en obtener una calidad final que cumpla con los límites de vertido exigidos. Así, para el ámbito europeo, sería necesario eliminar el contenido de materia orgánica residual y de nutrientes. Por otro lado, la presencia de sulfuros conlleva una serie de problemas que hacen que sea necesario plantearse la eliminación de los mismos. En cuanto al metano disuelto, existen dos posibilidades: eliminarlo, o plantearse su recuperación para emplearlo como fuente de energía.

En Khan et al. (2011) se realiza una revisión bibliográfica de los distintos esquemas de tratamiento aplicados al efluente de un reactor UASB: filtros percoladores, contactores biológicos rotativos, humedales artificiales, reactores discontinuos (SBR), coagulación-floculación, flotación por aire disuelto (DAF), lagunas de maduración, lagunas aireadas y fangos activados constituyen ejemplos de las distintas configuraciones planteadas. Incluso se ha explorado la opción de tratar el efluente de un reactor AnMBR mediante un cultivo de microalgas (Viruela et al., 2016), consiguiendo cumplir con los estándares de calidad fijados por la normativa europea para el contenido de nutrientes.

Con estos esquemas es posible eliminar la materia orgánica residual, los sólidos suspendidos, los nutrientes y los patógenos. Sin embargo, el post-tratamiento de efluentes anaerobios, hasta el momento, se ha centrado casi exclusivamente en la eliminación biológica de materia orgánica, nitrógeno y fósforo por separado (Sánchez, 2016). Por lo tanto, resulta conveniente plantear otros esquemas en los que se consideren todos los procesos para tratar un efluente anaerobio. En los siguientes apartados se estudiará un conjunto de esquemas de tratamiento desarrollados para tales fines.

#### 1.4.1. Eliminación de materia orgánica y nutrientes

En el trabajo de Sánchez (2016) se explora la opción de tratar el efluente de un reactor AnMBR mediante un sistema de fangos activados con configuración UCT en una planta piloto. El diagrama de operación es el mostrado en la siguiente figura:



**Figura 15.** Esquema de post-tratamiento empleado en Sánchez (2016)

La combinación de una etapa anaerobia con una etapa anóxica y una etapa aerobia hace posible la eliminación biológica conjunta de materia orgánica y nutrientes. En ese esquema, el efluente procedente del reactor AnMBR es bombeado a un tanque de homogeneización donde, por rebose, el agua pasa a la etapa anaerobia y posteriormente a las etapas anóxica y aerobia. La operación de la planta piloto se llevó a cabo durante 2

años en 3 fases. Esta división se realizó en base a los tiempos de experimentación y a los períodos vacacionales, modificándose el caudal de entrada, el tiempo de retención hidráulico y el tiempo de retención celular al inicio de cada una de las fases.

Los resultados obtenidos en este estudio manifiestan que con el post-tratamiento del efluente de un reactor AnMBR mediante un sistema de fangos activados es posible alcanzar una eficiencia en la eliminación de nitrógeno y fósforo de un 60% y un 45%, respectivamente. En cuanto a la calidad del efluente, no se cumplen los límites de vertido a zonas sensibles por la elevada presencia de nutrientes a pesar de los porcentajes de eliminación obtenidos. Así, esta investigación supone un avance en el conocimiento del post-tratamiento de este tipo de efluentes, y sienta las bases para futuros desarrollos orientados a una mayor eficacia en la eliminación de nutrientes.

Otros aspectos observados durante la operación de la planta piloto en este trabajo fueron los elevados porcentajes de eliminación de sulfuro y metano disuelto, superiores en ambos casos al 98%. Tanto el sulfuro como el metano disuelto pueden actuar como donadores de electrones en el proceso de desnitrificación, viéndose de este modo mejorada la eliminación de nitrógeno. Los procesos de eliminación de sulfuro y metano disuelto serán estudiados con más detalle a continuación.

#### **1.4.2. Eliminación de sulfuro**

La producción de sulfuro en un tratamiento anaerobio se debe, como ya se ha mencionado, a la actividad de los microorganismos sulfato-reductores. La presencia de este componente conlleva los siguientes problemas (Henze et al., 2008):

- El ácido sulfhídrico es tóxico para los microorganismos metanogénicos, acetogénicos y sulfato-reductores. Además, al tratarse de un gas, la calidad del biogás generado se verá reducida por la presencia de este compuesto, siendo normalmente necesario eliminarlo.
- El sulfuro generado presenta problemas de malos olores y corrosión en tuberías, bombas y los distintos equipos. Por lo tanto, el coste de mantenimiento de la instalación se ve incrementado, requiriéndose una mayor inversión para evitar estos problemas.

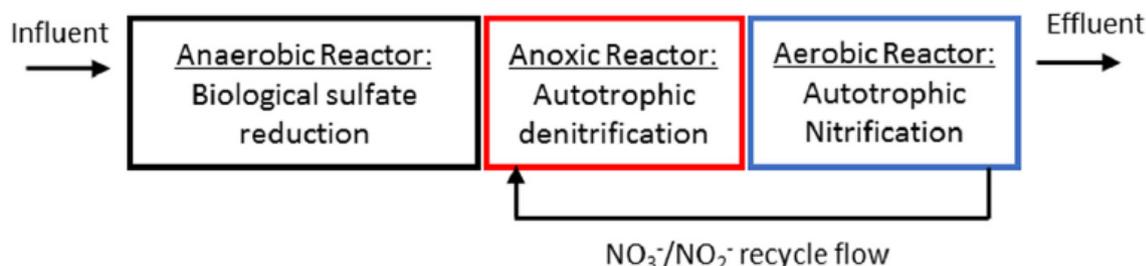
- Parte del sulfuro producido estará presente en el efluente, afectando negativamente al tratamiento posterior, y haciendo necesaria por tanto su eliminación.

La concentración de sulfuro en el efluente será mayor en aquellos casos en los que la concentración de sulfato a la entrada del reactor anaerobio sea elevada. Tal es el caso del agua residual urbana de Hong Kong, que tiene un contenido aproximado de 500 mg SO<sub>4</sub>/l, con un ratio DQO/sulfato igual a 2.4 g DQO / g S-SO<sub>4</sub> (Wang et al., 2009). Este elevado contenido de sulfato se debe al sistema de doble suministro de agua existente en la ciudad: por una parte un suministro de agua potable y por otra un suministro de agua salina procedente del mar que se emplea en las cisternas de los inodoros (Tang et al., 2007). Debido a la mínima disponibilidad de espacio en la isla de Hong Kong, el tratamiento y la gestión de los fangos de depuradora es un tema de capital importancia, siendo necesario encontrar métodos que permitan reducir la cantidad de fangos y que no requieran más espacio del ya disponible. La aplicación de un tratamiento anaerobio en la línea de aguas en el caso de Hong Kong supone una buena alternativa, pues se produciría menos fango y se requeriría menos energía que en un tratamiento aerobio convencional. Al estar por encima de los 2 g DQO / g S-SO<sub>4</sub> que marcan el inicio de la metanogénesis, es de esperar que se produzca metano en el reactor anaerobio, aunque la eliminación de materia orgánica vendría dada principalmente por la actividad de los microorganismos sulfato-reductores (Lau et al., 2006).

Es sabido que el proceso de desnitrificación puede ser llevado a cabo empleándose varios dadores de electrones (Reyes-Ávila et al., 2004). Así, además de la vía heterótrofa, existe una vía autótrofa en la que el sulfuro es empleado como dador de electrones en el metabolismo de los llamados microorganismos autótrofos desnitrificantes. El sulfuro sería finalmente oxidado a sulfato, generándose azufre elemental como compuesto intermedio, mientras que el nitrato y el nitrito se convertirían en nitrógeno gas. En comparación con la vía heterótrofa, la producción de fangos es menor cuando el sulfuro es empleado como dador de electrones debido a que el rendimiento de los microorganismos autótrofos desnitrificantes es menor que el de los heterótrofos (Lau et al., 2006).

En este contexto se ha desarrollado el novedoso proceso SANI (*Sulfate reduction, Autotrophic denitrification, Nitrification Integrated*). Este proceso consiste en la

combinación de una etapa anaerobia en la que tiene lugar la eliminación de materia orgánica por la reducción de sulfato a sulfuro, una etapa anóxica en la que se realiza la desnitrificación autotrófica empleando el sulfuro procedente de la etapa anterior, y una etapa aerobia en la que se produce la nitrificación, recirculándose el nitrito y el nitrato generados al reactor anóxico para conseguir su eliminación. El siguiente esquema muestra el proceso que se acaba de describir:



**Figura 16.** Proceso SANI (fuente: Wu et al. (2016))

Este proceso ha sido inicialmente concebido para tratar el agua residual de la ciudad de Hong Kong debido a la mínima producción de fangos asociada tanto al tratamiento anaerobio como a la desnitrificación autotrófica. Ha sido aplicado a diferentes escalas: a escala de laboratorio (Lau et al, 2006; Wang et al., 2009); en una planta piloto (Lu et al., 2011), e incluso en una planta de tratamiento diseñada para un caudal de 800-1000 m<sup>3</sup>/d (Wu et al., 2016), lo que correspondería a una población de 4000-5000 he suponiendo un caudal de aguas residuales de 200 l/(he·d). En todos los casos se obtuvo una calidad del efluente que cumplía con los límites de vertido, quedando demostrado que el proceso SANI puede ser aplicado satisfactoriamente con aguas residuales salinas en las que el contenido de sulfato sea elevado.

### 1.4.3. Eliminación de metano

Sin duda, la opción más interesante en relación con el metano disuelto presente en un efluente anaerobio consiste en plantearse su recuperación como biogás. El metano disuelto se encuentra en equilibrio con el metano presente en la fase gaseosa, y salvo que exista un sistema que permita recuperarlo de la fase líquida, este escapará con el efluente. La recuperación del metano disuelto es posible en el caso de un reactor AnMBR en el que las membranas estén diseñadas para tal fin. Si el metano disuelto escapa en el efluente del reactor anaerobio, como ocurre en el caso de los reactores UASB,

posteriormente se liberará a la atmósfera, y esto supondría la emisión de un gas de efecto invernadero. Por lo tanto, cuando la planta de tratamiento no esté diseñada para la recuperación del metano disuelto, hay que plantearse su eliminación para no contribuir a tal efecto.

Existe un conjunto de microorganismos capaces de emplear el metano como fuente de carbono y como fuente de energía denominados microorganismos metanotróficos (Hanson y Hanson, 1996). La clasificación de estos microorganismos es muy extensa, aunque de forma resumida podrían agruparse en dos clases: los microorganismos metanotróficos aerobios y los microorganismos metanotróficos desnitrificantes. Los primeros requerirían un aporte de oxígeno para conseguir eliminar el metano, lo que supondría un coste energético elevado por el empleo de soplantes. En cuanto a los microorganismos metanotróficos desnitrificantes, estos son capaces de reducir el nitrato y el nitrito a nitrógeno gas empleando el metano como fuente de energía (Ding et al., 2014). Estos microorganismos reciben el nombre de microorganismos DAMO (*Denitrifying Anaerobic Methane Oxidation*), y se caracterizan por una reducida velocidad de crecimiento, comparable a la de los microorganismos ANNAMOX (Cai et al., 2015). Las aplicaciones de este tipo de microorganismos en el campo de la ingeniería ambiental son prometedoras, y actualmente se encuentran en fase de investigación.

## **1.5. Modelación matemática en el tratamiento de aguas residuales**

Este apartado se ha elaborado con la ayuda de la información presentada en Jiménez (2010) y Durán (2013).

### **1.5.1. Introducción**

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. El desarrollo de un modelo matemático sirve para describir el comportamiento actual y previsible de un proceso mediante unas bases teóricas bien establecidas. Al realizar la modelación se lleva a cabo un gran esfuerzo por conocer, primero de forma cualitativa y después cuantitativa, el sistema, asignando un sentido físico para cada parámetro y estudiando

su efecto por separado, los cuales tendrán una interacción combinada sobre el proceso global.

Las principales aplicaciones de los modelos matemáticos, que finalmente determinan su estructura y complejidad, se pueden agrupar en:

- Investigación: para comprobar las consecuencias de los nuevos conocimientos y explicar adecuadamente los procesos observados.
- Diseño: para diseñar EDARs 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, detectar posibles anomalías y sugerir las causas.

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

- Modelos empíricos (black box): se estudia el sistema desde el punto de vista de las entradas que recibe y las salidas que genera, sin que esta relación suponga la descripción de los procesos que tienen lugar. Los modelos empíricos ajustan los datos disponibles del proceso a una función que reproduce los resultados del sistema real obtenidos experimentalmente. Se necesita un número de parámetros reducido, haciendo muy sencilla la etapa de calibración y tratamiento matemático. El uso de los modelos empíricos está limitado al intervalo de condiciones utilizado para su definición, presentándose problemas a la hora de reproducir situaciones diferentes a las utilizadas en la calibración, motivo por el que los modelos empíricos no se utilizan para el diseño de procesos.
- Modelos mecanicistas (white box): describen físicamente todos los procesos: físicos, químicos y biológicos mediante ecuaciones de balance, cinética de las reacciones, etc. lo que implica un conocimiento profundo de los procesos y requiere un elevado número de parámetros que deben ser calibrados. Los modelos mecanicistas son útiles para la mayoría de las situaciones que se puedan presentar, tanto en el sistema concreto donde se estudia como en cualquier otro.

Este tipo de modelos se emplean en tareas de diseño y optimización, principalmente.

- Modelos semiempíricos (grey box): son modelos mecanicistas simplificados, donde los procesos son agrupados, y por tanto, los parámetros que intervienen incluyen el efecto simultáneo de diversos fenómenos de difícil cuantificación individual. Aunque tienen menos parámetros que los mecanicistas el rango de valores que pueden presentar es más amplio. Son modelos cuyas características los clasifican en un estado intermedio entre los modelos empíricos y los mecanicistas, acercándose a un grupo o a otro, según el grado de descripción del proceso.

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

La evolución de una variable de estado en función del tiempo queda definida generalmente por una ecuación diferencial ordinaria del siguiente tipo:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u, t, \theta) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $f$  hace referencia a la estructura matemática del modelo,  $x$  representa cada una de las variables de estado implicadas en el sistema,  $u$  son las entradas del sistema,  $t$  es el tiempo y  $\theta$  es el conjunto de parámetros del modelo.

Independientemente de la estructura del modelo, las ecuaciones matemáticas que relacionan las entradas y salidas contienen tres tipos de constituyentes: variables, constantes y parámetros. Las variables están formadas por las entradas y salidas del

modelo y las diferentes ‘variables’ de estado, mientras que la diferencia entre constantes y parámetros es menos evidente. Generalmente se consideran constantes todos aquellos parámetros que nunca cambian su valor en todas las posibles aplicaciones del modelo. Parámetros son, por lo tanto, los constituyentes del modelo cuyo valor puede cambiar según las características del sistema donde se aplica, de manera que su determinación para cada caso particular es imprescindible (Jiménez, 2010).

### **1.5.2. Modelación matemática de los procesos biológicos**

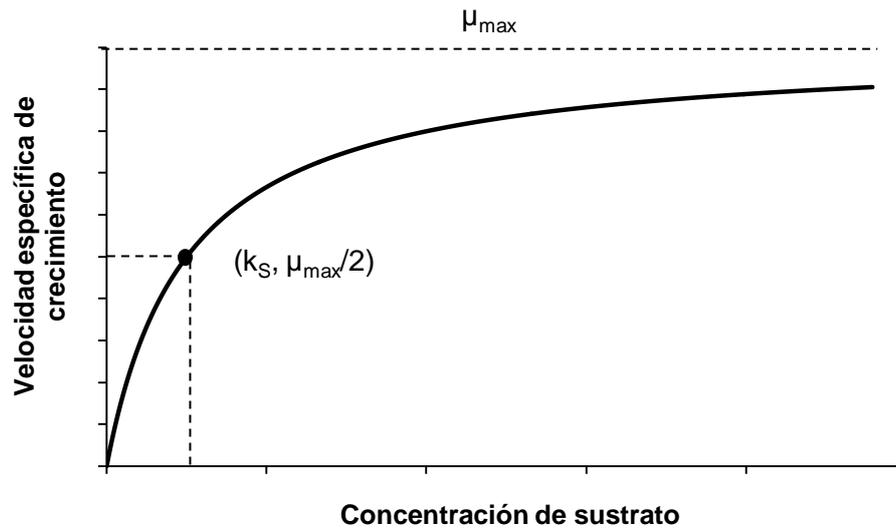
Los procesos biológicos que tienen lugar en los sistemas de tratamiento de aguas residuales consisten en transformaciones bioquímicas que realizan los microorganismos durante su crecimiento. La modelación matemática de estos procesos de crecimiento es fundamental para poder simular el funcionamiento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

#### **1.5.2.1. 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:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{k_{S,i} + S_i} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde  $\mu$  es la velocidad específica de crecimiento [ $T^{-1}$ ],  $\mu_{\max}$  es la velocidad máxima específica de crecimiento [ $T^{-1}$ ],  $S_i$  es la concentración del sustrato “i” [ $M \cdot L^{-3}$ ] y  $k_{S,i}$  es la constante de semisaturación para el sustrato “i” [ $M \cdot L^{-3}$ ]. La siguiente gráfica muestra el comportamiento de este término:



**Figura 17.** Representación gráfica del modelo de Monod

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:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X = \mu_{max} \cdot \frac{S_i}{k_{S,i} + S_i} \cdot X \quad (\text{Ec. 7})$$

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

Hay ciertas sustancias que inhiben el crecimiento de la biomasa produciendo una disminución de la velocidad específica de crecimiento. Su efecto suele modelarse mediante una función de inhibición no competitiva cuya expresión matemática es:

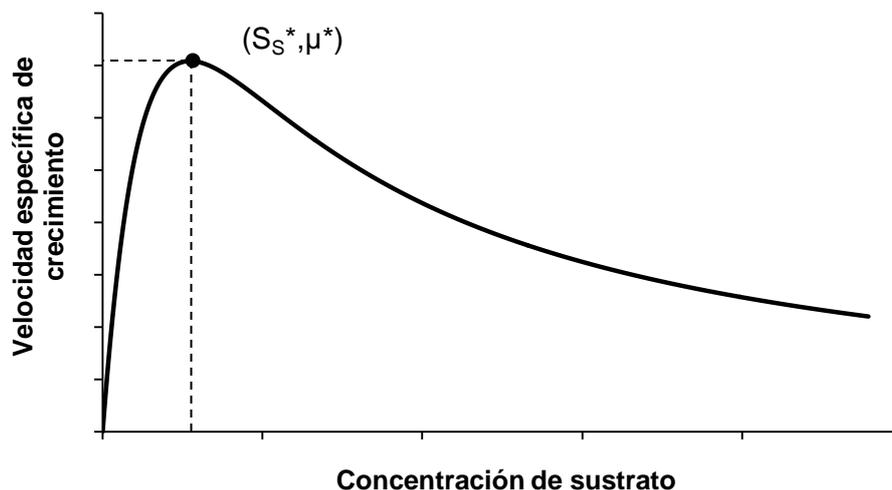
$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{k_{iS,i}}{k_{iS,i} + S_i} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde  $k_{iS,i}$  es la constante de inhibición para el compuesto inhibidor "i" [ $M \cdot L^{-3}$ ].

Por otro lado, algunos sustratos tienen la característica de producir una disminución en la velocidad de crecimiento específica, a partir de una concentración de sustrato determinada, y esto no puede ser descrito mediante la ecuación de Monod. La ecuación de Haldane sí que tiene en cuenta este efecto y viene dada por la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{k_{S,i} + S_i + \frac{(S_i)^2}{k_{iS,i}}} \quad (\text{Ec. 9})$$

La siguiente gráfica muestra el comportamiento de este término:



**Figura 18.** Representación gráfica de la ecuación de Haldane

Como se puede apreciar en la figura anterior, la velocidad específica de crecimiento presenta un valor máximo que se puede obtener derivando la ecuación de Haldane con respecto a la concentración de sustrato e igualando a 0. El valor de concentración de sustrato para el que se produce el máximo y la máxima velocidad específica de crecimiento vienen dados por las siguientes expresiones:

$$S_S^* = \sqrt{k_{S,i} \cdot k_{iS,i}} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{2 \cdot \sqrt{\frac{k_{S,i}}{k_{iS,i}} + 1}} \quad (\text{Ec. 11})$$

En el caso de que el crecimiento de los microorganismos esté limitado por más de un tipo de sustrato se han desarrollado dos modelos alternativos para evaluar el efecto de la limitación del crecimiento por varios sustratos:

- Modelos interactivos: se supone que todos los sustratos influyen simultáneamente en la velocidad específica de crecimiento de los microorganismos. La ecuación empleada para  $n$  sustratos es la siguiente:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S_{i1}}{K_{S,i1} + S_{i1}} \cdot \frac{S_{i2}}{K_{S,i2} + S_{i2}} \cdot \dots \cdot \frac{S_{in}}{K_{S,in} + S_{in}} \quad (\text{Ec. 12})$$

- Modelos no-interactivos: se considera que solamente uno de los sustratos es el limitante, y que la velocidad específica de crecimiento es la mínima de las funciones de Monod de los n sustratos.

En cuanto al efecto de la temperatura sobre la velocidad específica de crecimiento, la ecuación de Arrhenius modificada (Phelps y Lackey, 1944) es una de las más empleadas. Es válida en un rango de temperatura en el que se cumpla que al aumentar ésta también lo hace la velocidad específica de crecimiento. Su expresión matemática es la siguiente:

$$k_T = k_{T_{\text{ref}}} \cdot \theta^{T-T_{\text{ref}}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde  $k_T$  es el coeficiente de corrección por temperatura a la temperatura  $T$ ,  $k_{T_{\text{ref}}}$  es el coeficiente de corrección por temperatura a la temperatura  $T_{\text{ref}}$  y  $\theta$  es el factor de corrección por temperatura.

### 1.5.2.2. Formato y notación de los modelos

La notación comúnmente empleada en la modelación matemática del tratamiento de aguas residuales es la notación matricial, cuya efectividad quedó demostrada en la presentación del modelo ASM1 (del inglés *Activated Sludge Model n°1*) (Henze et al., 2000). Este tipo de notación consiste en poner los coeficientes estequiométricos en una tabla, conocida como matriz de Petersen/Gujer, indicando como varía cada componente (presentados en la primera fila de la matriz), en cada uno de los procesos (presentados en la primera columna de la matriz). En la Tabla 1.5 (página siguiente) 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. En el ejemplo mostrado todos los procesos están normalizados respecto a la biomasa. Como se puede ver en la tabla, el valor del coeficiente es cero cuando el componente no participa en el proceso, negativo cuando dicho componente se consume y positivo cuando se genera. Además de los

coeficientes estequiométricos se debe presentar en la matriz (o fuera de ella) la ecuación de velocidad para cada uno de los procesos.

**Tabla 4.** Notación matricial para el crecimiento de las bacterias heterótrofas bajo condiciones aerobias

Componente $i \rightarrow$	$S_S$ mg DQO/l	$S_{O_2}$ mg $O_2$ /l	$X_H$ mg DQO/l	$r_j$ mg DQO/l/d
Proceso $j \downarrow$				
1) Crecimiento $X_H$	$-1/Y_H$	$1-1/Y_H$	1	$\mu \cdot \frac{S_S}{k_S + S_S} \cdot X_H$
2) Lisis $X_H$	1		-1	$b \cdot X_H$

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 " $\mu$ ", seguida del subíndice relativo al tipo de microorganismo.

Para la determinación de los coeficientes estequiométricos se aplican las ecuaciones de continuidad o conservación a cada uno de los procesos considerados en la matriz. Las ecuaciones de conservación se aplican a la masa, DQO, cargas eléctricas, C, N, P, etc. Para asegurar que ninguno de estos términos se crea ni se destruye, tan solo se

transforman. La ecuación de continuidad válida para cualquier proceso “j” y todos los materiales “c” sujetos a conservación, tiene la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^n \vartheta_{i,j} \cdot i_{c,i} = 0 \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde  $\vartheta_{i,j}$  es el coeficiente estequiométrico del componente “i” en el proceso “j” e  $i_{c,i}$  es el contenido del material “c” por unidad de componente “i”.

Los factores de composición son mostrados en la denominada matriz de composición, que tiene una estructura del siguiente tipo:

**Tabla 5.** Ejemplo de matriz de composición

Componente i →		$S_S$ mg DQO/l	$S_{O_2}$ mg $O_2$ /l	$X_H$ mg DQO/l
Materiales a conservar	DQO	1	-1	1

## 2. OBJETIVOS

La elaboración del presente trabajo se ha articulado en torno a los siguientes tres grandes objetivos:

- 1) **Desarrollar un modelo matemático que tenga en cuenta aquellos procesos que involucren a los distintos contaminantes presentes en un efluente anaerobio para ser aplicado en el diseño de un sistema de fangos activados.** De este modo, los procesos que se definan estarán relacionados con la eliminación de materia orgánica y nutrientes, la oxidación del sulfuro y la eliminación del metano con vistas a su aplicación en un sistema de tratamiento clásico. Para conseguir este propósito se realizará una revisión bibliográfica de los modelos existentes que guarden relación con el tema de estudio y en base a ellos se definirán los componentes y procesos de dicho modelo matemático.
- 2) **Implementar el modelo matemático en un software.** La implementación del modelo va a permitir estudiar la evolución temporal de los distintos componentes del modelo en un sistema de tratamiento determinado. Con ello será posible: i) diseñar esquemas con los que sea posible obtener un efluente libre de los contaminantes presentes en un efluente anaerobio; y ii) calibrar los parámetros del modelo a partir de datos experimentales.
- 3) **Realizar un análisis de sensibilidad del modelo** que muestre a qué parámetros del mismo es más sensible cada uno de sus componentes.

Ciertamente, la elaboración de la Introducción de este trabajo ha sido un paso previo necesario con el que se han explorado el fundamento de los tratamientos anaerobios, su aplicación mediante la tecnología de membranas, las características propias de un efluente anaerobio y las distintas opciones existentes para su tratamiento. Todos estos aspectos han permitido plantear los objetivos que se acaban de citar y definir la estructura del resto del trabajo, pues ésta se encuentra estrechamente ligada a tales objetivos.



### 3. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

En este apartado se desarrollará el modelo matemático para el tratamiento del efluente de un reactor AnMBR. De entre las distintas opciones que se han planteado en la introducción para el post-tratamiento de un efluente anaerobio (apartado 1.4, página 27), este trabajo se ha centrado en un sistema de tratamiento clásico consistente en un esquema de fangos activados preparado para la eliminación de nutrientes. El modelo tendrá en cuenta todos aquellos procesos físicos, químicos y biológicos que, debido a las características físico-químicas propias de los efluentes anaerobios, puedan verse involucrados, y que por tanto es necesario considerar. De este modo, el desarrollo del modelo girará en torno a dos grandes pilares:

- **Procesos biológicos:** se trata del conjunto de procesos que guardan relación con la eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes, la oxidación biológica del sulfuro y la eliminación biológica de metano.
- **Procesos físico-químicos:** se modelarán la oxidación química del sulfuro y los procesos de desabsorción de gases.

Por otro lado, para evaluar el efecto del pH sobre los distintos procesos que componen el modelo, se incluirán los **procesos de equilibrio químico** asociados a los distintos componentes del modelo.

Antes de proceder con el desarrollo de cada uno de los bloques mencionados se presentará la nomenclatura de los distintos componentes del modelo junto con las unidades correspondientes en cada caso. También se especificará la nomenclatura empleada a la hora de expresar las cinéticas de los distintos procesos.

#### 3.1. Nomenclatura

##### 3.1.1. Componentes

- **$S_A$  (mg DQO/l):** suma de las concentraciones de ácido acético y acetato.
- **$S_F$  (mg DQO/l):** concentración de materia orgánica soluble biodegradable sin incluir el ácido acético ni el ión acetato.
- **$S_I$  (mg DQO/l):** concentración de materia orgánica soluble no biodegradable.

- **S<sub>O2</sub> (mg O<sub>2</sub>/l)**: concentración de oxígeno.
- **S<sub>NHx</sub> (mg N/l)**: suma de las concentraciones de amonio y amoniaco.
- **S<sub>NO2</sub> (mg N/l)**: suma de las concentraciones de nitrito y ácido nitroso.
- **S<sub>NO3</sub> (mg N/l)**: suma de las concentraciones de nitrato y ácido nítrico.
- **S<sub>N2</sub> (mg N/l)**: concentración de nitrógeno gas.
- **S<sub>PO4</sub> (mg P/l)**: suma de las concentraciones de fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato y ácido fosfórico.
- **S<sub>Cl</sub> (mmol C/l)**: suma de las concentraciones de carbonato, bicarbonato y ácido carbónico.
- **S<sub>S2-</sub> (mg S/l)**: suma de las concentraciones de sulfuro, hidrogenosulfuro y ácido sulfhídrico.
- **S<sub>S0</sub> (mg S/l)**: concentración de azufre elemental extracelular.
- **S<sub>TS</sub> (mg S/l)**: suma de las concentraciones de tiosulfato, hidrogenotiosulfato y ácido tiosulfúrico.
- **S<sub>SO4</sub> (mg S/l)**: suma de las concentraciones de sulfato, hidrogenosulfato y ácido sulfúrico.
- **S<sub>CH4</sub> (mg DQO/l)**: concentración de metano.
- **X<sub>S</sub> (mg DQO/l)**: concentración de materia orgánica particulada biodegradable.
- **X<sub>I</sub> (mg DQO/l)**: concentración de materia orgánica particulada no biodegradable.
- **X<sub>H</sub> (mg DQO/l)**: concentración de microorganismos heterótrofos.
- **X<sub>AMM</sub> (mg DQO/l)**: concentración de microorganismos amonio-oxidantes.
- **X<sub>NIT</sub> (mg DQO/l)**: concentración de microorganismos nitrito-oxidantes.
- **X<sub>PP</sub> (mg P/l)**: concentración de polifosfato.
- **X<sub>PHA</sub> (mg DQO/l)**: concentración de poli-hidroxi-alcanoato.
- **X<sub>PAO</sub> (mg DQO/l)**: concentración de microorganismos PAO.
- **X<sub>S0</sub> (mg S/l)**: concentración de azufre elemental acumulado intracelularmente.
- **X<sub>SOB</sub> (mg DQO/l)**: concentración de microorganismos sulfuro-oxidantes.

- $X_{AD}$  (mg DQO/l): concentración de microorganismos autótrofos desnitrificantes.
- $X_{DAMO-A}$  (mg DQO/l): concentración de arqueas DAMO.
- $X_{DAMO-B}$  (mg DQO/l): concentración de bacterias DAMO.
- $X_{SST}$  (mg SST/l): concentración de sólidos suspendidos totales.
- $S_{HT}$  (mmol  $H^+$ /l): concentración de protones totales.

### 3.1.2. Estequiometría

- $\nu_{i,j}$ : es el coeficiente estequiométrico del componente  $j$  en el proceso  $i$ . Se calcula aplicando la ecuación de continuidad que corresponda.
- $Y$ : es un rendimiento, y expresa la concentración de un determinado componente dividida entre la concentración del componente con respecto al cual el proceso se encuentra normalizado. Las unidades dependerán de cada caso.
- $f_{SI}$  (mg DQO/mg DQO): es la cantidad de materia orgánica soluble no biodegradable liberada en el proceso de hidrólisis de la materia orgánica particulada biodegradable.
- $f_{XI}$  (mg DQO/mg DQO): es la cantidad de materia orgánica particulada no biodegradable liberada en el proceso de lisis de la biomasa.

### 3.1.3. Matriz de composición

- $i_{DQO,i}$  (mg DQO): contenido en DQO del componente  $i$ .
- $i_{N,i}$  (mg N): contenido en nitrógeno del componente  $i$ .
- $i_{P,i}$  (mg P): contenido en fósforo del componente  $i$ .
- $i_{C,i}$  (mmol C): contenido en carbono del componente  $i$ .
- $i_{S,i}$  (mg S): contenido en azufre del componente  $i$ .
- $i_{SST,i}$  (mg SST): contenido en sólidos del componente  $i$ .
- $i_{H^+,i}$  (mg SST): contenido en protones del componente  $i$ .

### 3.1.4. Cinéticas

- **$\mu$  ( $d^{-1}$ ):** velocidad de crecimiento de los microorganismos. Incluye el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$\mu(T) = \mu(20^{\circ}\text{C}) \cdot \theta^{T-20} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde T es la temperatura del agua en  $^{\circ}\text{C}$  y  $\theta$  es el factor de corrección por temperatura de los microorganismos.

- **$b$  ( $d^{-1}$ ):** velocidad de lisis de los microorganismos. También puede representar la velocidad de lisis de un componente acumulado intracelularmente. Incluye el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$b(T) = b(20^{\circ}\text{C}) \cdot \theta^{T-20} \quad (\text{Ec. 16})$$

- **$\eta$ :** representa la fracción de microorganismos que es capaz de llevar a cabo un determinado proceso. También puede representar un factor de corrección energético.
- **$M_{S_c}$ :** término de Monod del componente  $S_c$ . Este término representa la siguiente expresión matemática:

$$M_{S_c} = \frac{S_c}{k_{S_c} + S_c} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde  $k_{S_c}$  es la constante de semisaturación del componente  $S_c$ .

- **$I_{S_c}$ :** término de inhibición del componente  $S_c$ . Este término representa la siguiente expresión matemática:

$$I_{S_c} = \frac{k_{i_c}}{k_{i_{S_c}} + S_c} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde  $k_{i_{S_c}}$  es la constante de inhibición del componente  $S_c$ .

- **$H_{S_c}$ :** término de Haldane del componente  $S_c$ . Este término representa la siguiente expresión matemática:

$$H_{S_c} = \frac{S_c}{k_{\text{hal-}S_c} + S_c + \frac{S_c^2}{k_{i\text{hal-}S_c}}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde  $k_{\text{hal-}S_c}$  y  $k_{i\text{hal-}S_c}$  son las constantes que gobiernan el comportamiento del término de Haldane para el componente  $S_c$ .

- **$k_h$  ( $d^{-1}$ ):** velocidad de hidrólisis. Incluye el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$k_h(T) = k_h(20^\circ\text{C}) \cdot \theta_{kh}^{T-20} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde  $\theta_{kh}$  es el factor de corrección por temperatura para la constante de hidrólisis.

- **$k_{xs}$  ( $\text{mg DQO}/\text{mg DQO}$ ):** constante de semisaturación del ratio  $X_S/X_H$  para los procesos de hidrólisis.
- **$q_{PHA}$  ( $\text{mg DQO}/\text{mg DQO}\cdot d^{-1}$ ):** velocidad de acumulación de poli-hidroxi-alcanoato. Incluye el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$q_{PHA}(T) = q_{PHA}(20^\circ\text{C}) \cdot \theta_{PAO}^{T-20} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde  $\theta_{PAO}$  es el factor de corrección por temperatura para los microorganismos PAO.

- **$q_{PP}$  ( $\text{mg P}/\text{mg DQO}\cdot d^{-1}$ ):** velocidad de acumulación de polifosfato. Incluye el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$q_{PP}(T) = q_{PP}(20^\circ\text{C}) \cdot \theta_{PAO}^{T-20} \quad (\text{Ec. 22})$$

- **$k_{PP}$  ( $\text{mg P}/\text{mg DQO}$ ):** constante de semisaturación del ratio  $X_{PP}/X_{PAO}$  para el proceso de acumulación de poli-hidroxi-alcanoato.
- **$k_{PHA}$  ( $\text{mg DQO}/\text{mg DQO}$ ):** constante de semisaturación del ratio  $X_{PHA}/X_{PAO}$  para los procesos de crecimiento de los microorganismos PAO
- **$k_{PHAPP}$  ( $\text{mg DQO}/\text{mg DQO}$ ):** constante de semisaturación del ratio  $X_{PHA}/X_{PAO}$  para los procesos de acumulación de polifosfato.
- **$k_{PS}$  ( $\text{mg P}/l$ ):** constante de semisaturación del componente  $S_{P04}$  para los procesos de acumulación de polifosfato.
- **$k_{maxPP}$  ( $\text{mg P}/\text{mg DQO}$ ):** máximo valor del ratio  $X_{PP}/X_{PAO}$  para los procesos de acumulación de polifosfato.
- **$k_{IPP}$  ( $\text{mg P}/\text{mg DQO}$ ):** constante de semisaturación del término de Monod de la diferencia entre  $k_{maxPP}$  y el ratio  $X_{PP}/X_{PAO}$  para los procesos de acumulación de polifosfato.
- **$I_{pH1}$ :** término de inhibición por pH de tipo 1. Este término representa la siguiente expresión matemática:

$$I_{pH1} = \frac{\frac{S_{[H^+]}}{k_{sH^+} + S_{[H^+]}} \cdot \frac{k_{iH^+}}{k_{iH^+} + S_{[H^+]}}}{\left( \frac{S_{[H^+]}}{k_{sH^+} + S_{[H^+]}} \cdot \frac{k_{iH^+}}{k_{iH^+} + S_{[H^+]}} \right)_{opt}} \quad (Ec. 23)$$

Donde  $S_{[H^+]}$  (mmol/l) es la concentración de protones libres  $k_{sH^+}$  (mmol/l) es la constante de semisaturación de la concentración de protones libres,  $k_{iH^+}$  (mmol/l) es la constante de inhibición de la concentración de protones libres. El denominador representa el valor máximo del producto del término de Monod y del término de inhibición de la concentración de protones libres.

- **$I_{pH2}$** : término de inhibición por pH de tipo 2. Este término representa la siguiente expresión matemática:

$$I_{pH2} = \frac{1}{1 + e^{[A_H \cdot (k_{spH} - pH)]}} \quad (Ec. 24)$$

Donde pH es el pH del agua y  $A_H$  y  $k_{spH}$  son las constantes que gobiernan el comportamiento del término de inhibición por pH de tipo 2.

- **$K_{La}$  ( $d^{-1}$ )**: coeficiente de transferencia del gas.
- **$S^*$** : concentración de los gases en saturación, las unidades dependen del gas.

## 3.2. Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes

El modelo de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes se ha elaborado tomando como referencia el modelo BNRM2 (Barat et al., 2013), desarrollado por el grupo CALAGUA de la Universidad Politécnica de Valencia. Se han considerado los procesos relacionados con los microorganismos heterótrofos, los microorganismos amonio-oxidantes, los microorganismos nitrito-oxidantes y los microorganismos PAO. En los siguientes apartados se mostrarán la estequiometría y las cinéticas asociadas a los procesos metabólicos y de lisis propios de tales microorganismos, así como los valores de los parámetros estequiométricos y cinéticos.

### 3.2.1. Microorganismos heterótrofos

La eliminación biológica de materia orgánica viene representada por un conjunto de 10 procesos en los que intervienen 15 componentes: 11 solubles y 4 particulados. A diferencia del modelo BNRM2, en este modelo no se está teniendo en cuenta el

componente  $S_{AGV}$  (mg DQO/l), que representa la suma de las concentraciones de los productos de la fermentación a excepción del ácido acético y del acetato, y que se asume igual a la suma de las concentraciones de ácido propiónico y propionato (Barat et al., 2013). El motivo es que estas especies no están presentes —o al menos su concentración es mínima— a la salida de un reactor AnMBR. Así, los procesos de crecimiento de los microorganismos heterótrofos empleando  $S_{AGV}$  como sustrato no han sido modelados.

En la Tabla 6 (página 50) se recoge la estequiometría de estos 10 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 7 (página 51). Los valores de las constantes estequiométricas y cinéticas asociadas a los procesos de los microorganismos heterótrofos son los indicados en la Tabla 8 (página 52).

### **3.2.2. Microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes**

Los procesos metabólicos y de lisis de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes constituyen un total de 4 procesos en los que intervienen 12 componentes: 7 solubles y 5 particulados. A diferencia del modelo BNRM2, en este modelo únicamente se ha tenido en cuenta un tipo de microorganismos amonio-oxidantes, en concreto aquellos que siguen una estrategia de la K, caracterizados por una baja velocidad de crecimiento y por una elevada afinidad por el sustrato. Otra diferencia con el modelo BNRM2 es que en este modelo se ha incorporado el efecto del componente  $S_{Cl}$  (fuente de carbono) en los crecimientos de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes mediante un término de Monod. La idea es asignarle un valor bajo a la constante de semisaturación para que su concentración no limite.

En la Tabla 9 (página 53) se recoge la estequiometría de estos 4 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 10 (página 54). Los valores de las constantes estequiométricas y cinéticas asociadas a los procesos de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes son los indicados en la Tabla 11 (página 55).

### 3.2.3. Microorganismos PAO

La eliminación biológica de fósforo está representada por un conjunto de 10 procesos en los que intervienen 15 componentes: 9 solubles y 6 particulados. Las diferencias de este modelo de eliminación biológica de fósforo con respecto al BNRM2 son las siguientes: como se ha mencionado anteriormente, el componente  $S_{AGV}$  no ha sido tenido en cuenta, por lo que el proceso de acumulación de  $X_{PHA}$  únicamente puede ser llevado a cabo a partir de  $S_A$ ; pero además tampoco se han incluido los componentes  $S_K$  (mg K/l) y  $S_{Mg}$  (mg Mg/l), que representan las concentraciones de potasio y magnesio, respectivamente. El modelo planteado en este trabajo asume que esas concentraciones son lo suficientemente elevadas como para no limitar los procesos de acumulación de  $X_{PP}$ .

En la Tabla 12 (página 56) se recoge la estequiometría de estos 10 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 13 (página 57). Los valores de las constantes estequiométricas y cinéticas asociadas a los procesos de los microorganismos PAO son los indicados en la Tabla 14 (página 58).

Tabla 6. Estequiometría de los procesos de los microorganismos heterótrofos y matriz de composición de los materiales a conservar

Componente i →		S <sub>A</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>I</sub>	S <sub>O2</sub>	S <sub>NH4</sub>	S <sub>NO2</sub>	S <sub>NO3</sub>	S <sub>N2</sub>	S <sub>PO4</sub>	S <sub>Cl</sub>	X <sub>S</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>H</sub>	X <sub>SST</sub>	S <sub>HT</sub>	
		mg DQO/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg O <sub>2</sub> /l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg P/l	mmol C/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg SST/l	mmol H <sup>+</sup> /l
Proceso j ↓																	
1) Hidrólisis aerobia		-	1-f <sub>SI</sub>	f <sub>SI</sub>	-	u <sub>NH4</sub> <sup>1</sup>	-	-	-	u <sub>PO4</sub> <sup>1</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>1</sup>	-1	-	-	u <sub>SST</sub> <sup>1</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>1</sup>	
2) Hidrólisis anóxica		-	1-f <sub>SI</sub>	f <sub>SI</sub>	-	u <sub>NH4</sub> <sup>2</sup>	-	-	-	u <sub>PO4</sub> <sup>2</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>2</sup>	-1	-	-	u <sub>SST</sub> <sup>2</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>2</sup>	
3) Hidrólisis anaerobia		-	1-f <sub>SI</sub>	f <sub>SI</sub>	-	u <sub>NH4</sub> <sup>3</sup>	-	-	-	u <sub>PO4</sub> <sup>3</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>3</sup>	-1	-	-	u <sub>SST</sub> <sup>3</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>3</sup>	
4) Crecimiento aerobio X <sub>H</sub> - S <sub>A</sub>		-1/Y <sub>H</sub>	-	-	1-1/Y <sub>H</sub>	u <sub>NH4</sub> <sup>4</sup>	-	-	-	u <sub>PO4</sub> <sup>4</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>4</sup>	-	-	1	u <sub>SST</sub> <sup>4</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>4</sup>	
5) Crecimiento anóxico - S <sub>NO2</sub> X <sub>H</sub> - S <sub>A</sub>		-1/Y <sub>H,NO2</sub>	-	-	-	u <sub>NH4</sub> <sup>5</sup>	28/48·(1-1/Y <sub>H,NO2</sub> )	-	-28/48·(1-1/Y <sub>H,NO2</sub> )	u <sub>PO4</sub> <sup>5</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>5</sup>	-	-	1	u <sub>SST</sub> <sup>5</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>5</sup>	
6) Crecimiento anóxico - S <sub>NO3</sub> X <sub>H</sub> - S <sub>A</sub>		-1/Y <sub>H,NO3</sub>	-	-	-	u <sub>NH4</sub> <sup>6</sup>	-	28/80·(1-1/Y <sub>H,NO3</sub> )	-28/80·(1-1/Y <sub>H,NO3</sub> )	u <sub>PO4</sub> <sup>6</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>6</sup>	-	-	1	u <sub>SST</sub> <sup>6</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>6</sup>	
7) Crecimiento aerobio X <sub>H</sub> - S <sub>F</sub>		-	-1/Y <sub>H</sub>	-	1-1/Y <sub>H</sub>	u <sub>NH4</sub> <sup>7</sup>	-	-	-	u <sub>PO4</sub> <sup>7</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>7</sup>	-	-	1	u <sub>SST</sub> <sup>7</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>7</sup>	
8) Crecimiento anóxico - S <sub>NO2</sub> X <sub>H</sub> - S <sub>F</sub>		-	-1/Y <sub>H,NO2</sub>	-	-	u <sub>NH4</sub> <sup>8</sup>	28/48·(1-1/Y <sub>H,NO2</sub> )	-	-28/48·(1-1/Y <sub>H,NO2</sub> )	u <sub>PO4</sub> <sup>8</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>8</sup>	-	-	1	u <sub>SST</sub> <sup>8</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>8</sup>	
9) Crecimiento anóxico - S <sub>NO3</sub> X <sub>H</sub> - S <sub>F</sub>		-	-1/Y <sub>H,NO3</sub>	-	-	u <sub>NH4</sub> <sup>9</sup>	-	28/80·(1-1/Y <sub>H,NO3</sub> )	-28/80·(1-1/Y <sub>H,NO3</sub> )	u <sub>PO4</sub> <sup>9</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>9</sup>	-	-	1	u <sub>SST</sub> <sup>9</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>9</sup>	
10) Lisis X <sub>H</sub>		-	-	-	-	u <sub>NH4</sub> <sup>10</sup>	-	-	-	u <sub>PO4</sub> <sup>10</sup>	u <sub>Cl</sub> <sup>10</sup>	1-f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>	-1	u <sub>SST</sub> <sup>10</sup>	u <sub>HT</sub> <sup>10</sup>	
Materiales a conservar	DQO	1	1	1	-1	0	-48/14	-64/14	-48/28	0	0	1	1	1	0	0	
	N	0	i <sub>NSF</sub>	i <sub>NSI</sub>	0	1	1	1	1	0	0	i <sub>NXS</sub>	i <sub>NXI</sub>	i <sub>NBM</sub>	0	0	
	P	0	i <sub>PSF</sub>	i <sub>PSI</sub>	0	0	0	0	0	1	0	i <sub>PXS</sub>	i <sub>PXI</sub>	i <sub>PBM</sub>	0	0	
	C	2/64	i <sub>CSF</sub>	i <sub>CSI</sub>	0	0	0	0	0	0	1	i <sub>CXS</sub>	i <sub>CXI</sub>	i <sub>CBM</sub>	0	0	
	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	SST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	i <sub>SSTXS</sub>	i <sub>SSTXI</sub>	i <sub>SSTBM</sub>	-1	0
	H <sup>+</sup>	1/64	0	0	0	-1/14	1/14	1/14	0	3/31	2	0	0	0	0	0	-1

**Tabla 7.** Expresiones cinéticas de los procesos de los microorganismos heterótrofos

Procesos	Expresiones cinéticas
1) Hidrólisis aerobia	$\frac{dX_S}{dt} = k_h \cdot M_{O_2} \cdot \frac{X_S/X_H}{k_{XS} + X_S/X_H} \cdot X_H \cdot I_{pH1}$
2) Hidrólisis anóxica	$\frac{dX_S}{dt} = k_h \cdot I_{O_2} \cdot M_{NO_3} \cdot \frac{X_S/X_H}{k_{XS} + X_S/X_H} \cdot X_H \cdot \eta_{hid-anox} \cdot I_{pH1}$
3) Hidrólisis anaerobia	$\frac{dX_S}{dt} = k_h \cdot I_{O_2} \cdot I_{NO_3} \cdot \frac{X_S/X_H}{k_{XS} + X_S/X_H} \cdot X_H \cdot \eta_{hid-ana} \cdot I_{pH1}$
4) Crecimiento aerobio $X_H - S_A$	$\frac{dX_H}{dt} = \mu_h \cdot M_{O_2} \cdot M_{S_A} \cdot \frac{S_A}{S_A + S_F} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_H \cdot I_{pH1}$
5) Crecimiento anóxico - $S_{NO_2} X_H - S_A$	$\frac{dX_H}{dt} = \mu_h \cdot I_{O_2} \cdot M_{NO_2} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot M_{S_A} \cdot \frac{S_A}{S_A + S_F} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_H \cdot \eta_{NO_2-H} \cdot I_{pH1}$
6) Crecimiento anóxico - $S_{NO_3} X_H - S_A$	$\frac{dX_H}{dt} = \mu_h \cdot I_{O_2} \cdot M_{NO_3} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot M_{S_A} \cdot \frac{S_A}{S_A + S_F} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_H \cdot \eta_{NO_3-H} \cdot I_{pH1}$
7) Crecimiento aerobio $X_H - S_F$	$\frac{dX_H}{dt} = \mu_h \cdot M_{O_2} \cdot M_{S_F} \cdot \frac{S_F}{S_A + S_F} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_H \cdot I_{pH1}$
8) Crecimiento anóxico - $S_{NO_2} X_H - S_F$	$\frac{dX_H}{dt} = \mu_h \cdot I_{O_2} \cdot M_{NO_2} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot M_{S_F} \cdot \frac{S_F}{S_A + S_F} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_H \cdot \eta_{NO_2-H} \cdot I_{pH1}$
9) Crecimiento anóxico - $S_{NO_3} X_H - S_F$	$\frac{dX_H}{dt} = \mu_h \cdot I_{O_2} \cdot M_{NO_3} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot M_{S_F} \cdot \frac{S_F}{S_A + S_F} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_H \cdot \eta_{NO_3-H} \cdot I_{pH1}$
10) Lisis $X_H$	$\frac{dX_H}{dt} = b_h \cdot X_H$

**Tabla 8.** Constantes estequiométricas y cinéticas de los microorganismos heterótrofos (valores obtenidos de Barat et al., 2013)

Constante	Valor	Constante	Valor
$Y_H$ (mg DQO/mg DQO)	0.63	$k_{SF}$ (mg DQO/l)	4
$Y_{H,NO_2}$ (mg DQO/mg DQO)	0.479	$k_{O_2} = k_{iO_2}$ (mg $O_2$ /l)	0.2
$Y_{H,NO_3}$ (mg DQO/mg DQO)	0.479	$k_{NO_2}$ (mg N/l)	0.5
$f_{SI}$ (mg DQO/mg DQO)	0	$k_{NO_3}$ (mg N/l)	0.5
$f_{XI}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	$k_{NH_4}$ (mg N/l)	0.05
$k_h(20^\circ C)$ ( $d^{-1}$ )	3	$k_{PO_4}$ (mg P/l)	0.01
$\theta_{kh}$	1.041	$\eta_{hid-anox}$	0.6
$\mu_H(20^\circ C)$ ( $d^{-1}$ )	6	$\eta_{hid-ana}$	0.1
$b_H(20^\circ C)$ ( $d^{-1}$ )	0.4	$\eta_{NO_2-H} = \eta_{NO_3-H}$	0.4
$\theta_H$	1.072	$k_{SH^+}$ (mmol $H^+$ /l)	$2 \cdot 10^{-7}$
$k_{XS}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	$k_{IH^+}$ (mmol $H^+$ /l)	$4.35 \cdot 10^{-3}$
$k_{SA}$ (mg DQO/l)	4	—	—

**Tabla 9.** Estequiometría de los procesos de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes y matriz de composición de los materiales a conservar

Componente $i \rightarrow$		S <sub>O2</sub>	S <sub>NH4</sub>	S <sub>NO2</sub>	S <sub>NO3</sub>	S <sub>PO4</sub>	S <sub>Cl</sub>	X <sub>S</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>AMM</sub>	X <sub>NIT</sub>	X <sub>SST</sub>	S <sub>HT</sub>	
		<i>mg O<sub>2</sub>/l</i>	<i>mg N/l</i>	<i>mg N/l</i>	<i>mg N/l</i>	<i>mg P/l</i>	<i>mmol C/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg SST/l</i>	<i>mmol H<sup>+</sup>/l</i>	
Proceso $j \downarrow$														
11) Crec. X <sub>AMM</sub>		$\frac{1-48/14 \cdot 1}{Y_{AMM}}$	$-\frac{1}{Y_{AMM}} \cdot \frac{1}{i_{NBM}}$	$\frac{1}{Y_{AMM}}$	-	$U_{PO4}^{11}$	$U_{Cl}^{11}$	-	-	1	-	$U_{SST}^{11}$	$U_{HT}^{11}$	
12) Lisis X <sub>AMM</sub>		-	$U_{NH4}^{12}$	-	-	$U_{PO4}^{12}$	$U_{Cl}^{12}$	$1-f_{XI}$	$f_{XI}$	-1	-	$U_{SST}^{12}$	$U_{HT}^{12}$	
13) Crec. X <sub>NIT</sub>		$\frac{1-16/14 \cdot 1}{Y_{NIT}}$	$U_{NH4}^{13}$	$-\frac{1}{Y_{NIT}}$	$\frac{1}{Y_{NIT}}$	$U_{PO4}^{13}$	$U_{Cl}^{13}$	-	-	-	1	$U_{SST}^{13}$	$U_{HT}^{13}$	
14) Lisis X <sub>NIT</sub>		-	$U_{NH4}^{14}$	-	-	$U_{PO4}^{14}$	$U_{Cl}^{14}$	$1-f_{XI}$	$f_{XI}$	-	-1	$U_{SST}^{14}$	$U_{HT}^{14}$	
Materiales a conservar	DQO	-1	0	-48/14	-64/14	0	0	1	1	1	1	0	0	
	N	0	1	1	1	0	0	$i_{NXS}$	$i_{NXI}$	$i_{NBM}$	$i_{NBM}$	0	0	
	P	0	0	0	0	1	0	$i_{PXS}$	$i_{PXI}$	$i_{PBM}$	$i_{PBM}$	0	0	
	C	0	0	0	0	0	1	$i_{CXS}$	$i_{CXI}$	$i_{CBM}$	$i_{CBM}$	0	0	
	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	SST	0	0	0	0	0	0	0	$i_{SSTXS}$	$i_{SSTXI}$	$i_{SSTBM}$	$i_{SSTBM}$	-1	0
	H <sup>+</sup>	0	-1/14	1/14	1/14	3/31	2	0	0	0	0	0	0	-1

**Tabla 10.** Expresiones cinéticas de los procesos de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes

Procesos	Expresiones cinéticas
11) Crecimiento $X_{AMM}$	$\frac{dX_{AMM}}{dt} = \mu_{AMM} \cdot M_{O_2} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_{AMM} \cdot I_{[HNO_2]} \cdot I_{pH1}$
12) Lisis $X_{AMM}$	$\frac{dX_{AMM}}{dt} = b_{AMM} \cdot X_{AMM}$
13) Crecimiento $X_{NIT}$	$\frac{dX_{NIT}}{dt} = \mu_{NIT} \cdot M_{O_2} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NO_2} \cdot M_{NH_4} \cdot M_{PO_4} \cdot X_{NIT} \cdot I_{[HNO_2]} \cdot I_{pH2}$
14) Lisis $X_{NIT}$	$\frac{dX_{NIT}}{dt} = b_{NIT} \cdot X_{NIT}$

**Tabla 11.** Constantes estequiométricas y cinéticas de los microorganismos amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes

Constante	Valor	Fuente
$Y_{AMM}$ (mg DQO/mg N)	0.17	Barat et al. (2013)
$Y_{NIT}$ (mg DQO/mg N)	0.07	Barat et al. (2013)
$f_{XI}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	Barat et al. (2013)
$\mu_{AMM}(20^{\circ}C)$ ( $d^{-1}$ )	1	Barat et al. (2013)
$b_{AMM}(20^{\circ}C)$ ( $d^{-1}$ )	0.15	Barat et al. (2013)
$\theta_{AMM}$	1.12	Barat et al. (2013)
$k_{O_2-AMM}$ (mg $O_2$ /l)	0.52	Barat et al. (2013)
$k_{NH_4-AMM}$ (mg N/l)	0.54	Barat et al. (2013)
$k_{PO_4-AMM}$ (mg P/l)	0.01	Barat et al. (2013)
$k_{Cl-AMM}$ (mmol C/l)	0.00001	Este trabajo
$k_{SH^+}$ (mmol $H^+$ /l)	$10^{-7}$	Barat et al. (2013)

Constante	Valor	Fuente
$k_{IH^+}$ (mmol $H^+$ /l)	$10^{-3}$	Barat et al. (2013)
$\mu_{NIT}(20^{\circ}C)$ ( $d^{-1}$ )	0.5	Barat et al. (2013)
$b_{NIT}(20^{\circ}C)$ ( $d^{-1}$ )	0.075	Barat et al. (2013)
$\theta_{NIT}$	1.12	Barat et al. (2013)
$k_{O_2-NIT}$ (mg $O_2$ /l)	0.67	Barat et al. (2013)
$k_{NO_2}$ (mg N/l)	0.26	Barat et al. (2013)
$k_{NH_4-NIT}$ (mg N/l)	0.01	Barat et al. (2013)
$k_{PO_4-NIT}$ (mg P/l)	0.01	Barat et al. (2013)
$k_{Cl-NIT}$ (mmol C/l)	0.00001	Este trabajo
$A_H$	6.9	Barat et al. (2013)
$k_{spH}$	6.91	Barat et al. (2013)

Tabla 12. Estequiometría de los procesos de los microorganismos PAO y matriz de composición de los materiales a conservar

Componente i →	S <sub>A</sub>	S <sub>O2</sub>	S <sub>NH4</sub>	S <sub>NO2</sub>	S <sub>NO3</sub>	S <sub>N2</sub>	S <sub>PO4</sub>	S <sub>Cl</sub>	X <sub>S</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>PP</sub>	X <sub>PHA</sub>	X <sub>PAO</sub>	X <sub>SST</sub>	S <sub>HT</sub>	
	mg DQO/l	mg O <sub>2</sub> /l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg P/l	mmol C/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg P/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg SST/l	mmol H <sup>+</sup> /l	
Proceso j ↓																
15) Acumulación X <sub>PHA</sub>	-1	-	U <sub>NH4</sub> <sup>15</sup>	-	-	-	Y <sub>PO4</sub>	U <sub>Cl</sub> <sup>15</sup>	-	-	-Y <sub>PO4</sub>	1	-	U <sub>SST</sub> <sup>15</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>15</sup>	
16) Crecimiento aerobio X <sub>PAO</sub>	-	1- 1/Y <sub>PAO</sub>	U <sub>NH4</sub> <sup>16</sup>	-	-	-	U <sub>PO4</sub> <sup>16</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>16</sup>	-	-	-	-1/Y <sub>PAO</sub>	1	U <sub>SST</sub> <sup>16</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>16</sup>	
17) Crecimiento anóxico - S <sub>NO2</sub> X <sub>PAO</sub>	-	-	U <sub>NH4</sub> <sup>17</sup>	28/48·(1- 1/Y <sub>PAO,NO2</sub> )	-	-28/48·(1- 1/Y <sub>PAO,NO2</sub> )	U <sub>PO4</sub> <sup>17</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>17</sup>	-	-	-	-1/Y <sub>PAO,NO2</sub>	1	U <sub>SST</sub> <sup>17</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>17</sup>	
18) Crecimiento anóxico - S <sub>NO3</sub> X <sub>PAO</sub>	-	-	U <sub>NH4</sub> <sup>18</sup>	-	28/80·(1- 1/Y <sub>PAO,NO3</sub> )	-28/80·(1- 1/Y <sub>PAO,NO3</sub> )	U <sub>PO4</sub> <sup>18</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>18</sup>	-	-	-	-1/Y <sub>PAO,NO3</sub>	1	U <sub>SST</sub> <sup>18</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>18</sup>	
19) Acumulación aerobia X <sub>PP</sub>	-	-Y <sub>PHA</sub>	U <sub>NH4</sub> <sup>19</sup>	-	-	-	-1	U <sub>Cl</sub> <sup>19</sup>	-	-	1	-Y <sub>PHA</sub>	-	U <sub>SST</sub> <sup>19</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>19</sup>	
20) Acumulación anóxica - S <sub>NO2</sub> X <sub>PP</sub>	-	-	U <sub>NH4</sub> <sup>20</sup>	-28/48·Y <sub>PHA,NO2</sub>	-	28/48·Y <sub>PHA,NO2</sub>	-1	U <sub>Cl</sub> <sup>20</sup>	-	-	1	-Y <sub>PHA,NO2</sub>	-	U <sub>SST</sub> <sup>20</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>20</sup>	
21) Acumulación anóxica - S <sub>NO3</sub> X <sub>PP</sub>	-	-	U <sub>NH4</sub> <sup>21</sup>	-	-28/80·Y <sub>PHA,NO3</sub>	-28/80·Y <sub>PHA,NO2</sub>	-1	U <sub>Cl</sub> <sup>21</sup>	-	-	1	-Y <sub>PHA,NO3</sub>	-	U <sub>SST</sub> <sup>21</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>21</sup>	
22) Lisis X <sub>PAO</sub>	-	-	U <sub>NH4</sub> <sup>22</sup>	-	-	-	U <sub>PO4</sub> <sup>22</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>22</sup>	1-f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>	-	-	-1	U <sub>SST</sub> <sup>22</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>22</sup>	
23) Lisis X <sub>PHA</sub>	1	-	U <sub>NH4</sub> <sup>23</sup>	-	-	-	U <sub>PO4</sub> <sup>23</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>23</sup>	-	-	-	-1	-	U <sub>SST</sub> <sup>23</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>23</sup>	
24) Lisis X <sub>PP</sub>	-	-	U <sub>NH4</sub> <sup>24</sup>	-	-	-	1	U <sub>Cl</sub> <sup>24</sup>	-	-	-1	-	-	U <sub>SST</sub> <sup>24</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>24</sup>	
Materiales a conservar	DQO	1	-1	0	-48/14	-64/14	-48/28	0	0	1	1	0	1	1	0	0
	N	0	0	1	1	1	1	0	0	i <sub>NXS</sub>	i <sub>NXI</sub>	0	0	i <sub>NBM</sub>	0	0
	P	0	0	0	0	0	0	1	0	i <sub>PXS</sub>	i <sub>PXI</sub>	1	0	i <sub>PBM</sub>	0	0
	C	2/64	0	0	0	0	0	0	1	i <sub>CXS</sub>	i <sub>CXI</sub>	0	1/36	i <sub>CBM</sub>	0	0
	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SST	0	0	0	0	0	0	0	0	i <sub>SSTXS</sub>	i <sub>SSTXI</sub>	3.32	0.6	i <sub>SSTBM</sub>	-1	0
	H <sup>+</sup>	1/64	0	-1/14	1/14	1/14	0	3/31	2	0	0	0	0	0	0	0

**Tabla 13.** Expresiones cinéticas de los procesos de los microorganismos PAO

Procesos	Expresiones cinéticas
15) Acumulación $X_{PHA}$	$\frac{dX_{PHA}}{dt} = q_{PHA} \cdot M_{SA} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{k_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO} \cdot I_{pH1}$
16) Crecimiento aerobio $X_{PAO}$	$\frac{dX_{PAO}}{dt} = \mu_{PAO} \cdot M_{O2} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{k_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{PAO} \cdot I_{pH1}$
17) Crecimiento anóxico - $S_{NO2}$ $X_{PAO}$	$\frac{dX_{PAO}}{dt} = \mu_{PAO} \cdot I_{O2} \cdot M_{NO2} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + S_{NO3}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{k_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{PAO} \cdot \eta_{NO2-PAO} \cdot I_{pH1}$
18) Crecimiento anóxico - $S_{NO3}$ $X_{PAO}$	$\frac{dX_{PAO}}{dt} = \mu_{PAO} \cdot I_{O2} \cdot M_{NO3} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO2} + S_{NO3}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{k_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{PAO} \cdot \eta_{NO3-PAO} \cdot I_{pH1}$
19) Acumulación aerobia $X_{PP}$	$\frac{dX_{PP}}{dt} = q_{PP} \cdot M_{O2} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{k_{PHAPP} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{S_{PO4}}{k_{PS} + S_{PO4}} \cdot \frac{k_{maxPP} - X_{PP}/X_{PAO}}{k_{IPP} + k_{maxPP} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO} \cdot I_{pH1}$
20) Acumulación anóxica - $S_{NO2}$ $X_{PP}$	$\frac{dX_{PP}}{dt} = q_{PP} \cdot I_{O2} \cdot M_{NO2} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + S_{NO3}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{k_{PHAPP} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{S_{PO4}}{k_{PS} + S_{PO4}} \cdot \frac{k_{maxPP} - X_{PP}/X_{PAO}}{k_{IPP} + k_{maxPP} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO} \cdot \eta_{NO2-PAO} \cdot I_{pH1}$
21) Acumulación anóxica - $S_{NO3}$ $X_{PP}$	$\frac{dX_{PP}}{dt} = q_{PP} \cdot I_{O2} \cdot M_{NO3} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO2} + S_{NO3}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{k_{PHAPP} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{S_{PO4}}{k_{PS} + S_{PO4}} \cdot \frac{k_{maxPP} - X_{PP}/X_{PAO}}{k_{IPP} + k_{maxPP} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO} \cdot \eta_{NO3-PAO} \cdot I_{pH1}$
22) Lisis $X_{PAO}$	$\frac{dX_{PAO}}{dt} = b_{PAO} \cdot X_{PAO}$
23) Lisis $X_{PHA}$	$\frac{dX_{PHA}}{dt} = b_{PHA} \cdot X_{PHA}$
24) Lisis $X_{PP}$	$\frac{dX_{PP}}{dt} = b_{PP} \cdot X_{PP}$

**Tabla 14.** Constantes estequiométricas y cinéticas de los microorganismos PAO (valores obtenidos de Barat et al., 2013)

Constante	Valor	Constante	Valor
$Y_{PO_4}$ (mg P/mg DQO)	0.4	$k_{O_2} = k_{iO_2}$ (mg $O_2$ /l)	0.2
$Y_{PAO}$ (mg DQO/mg DQO)	0.63	$k_{NO_2}$ (mg N/l)	0.5
$Y_{PAO,NO_2}$ (mg DQO/mg DQO)	0.479	$k_{NO_3}$ (mg N/l)	0.5
$Y_{PAO,NO_3}$ (mg DQO/mg DQO)	0.479	$k_{SA}$ (mg DQO/l)	4
$Y_{PHA}$ (mg DQO/mg P)	0.2	$k_{PS}$ (mg P/l)	0.2
$Y_{PHA,NO_2}$ (mg DQO/mg P)	0.37	$k_{PP}$ (mg P/mg DQO)	0.01
$Y_{PHA,NO_3}$ (mg DQO/mg P)	0.37	$k_{IPP}$ (mg P/mg DQO)	0.02
$f_{XI}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	$k_{maxPP}$ (mg P/mg DQO)	0.34
$q_{PHA}(20^\circ C)$ (mg DQO/mg DQO·d <sup>-1</sup> )	3	$k_{PHA}$ (mg DQO/mg DQO)	0.01
$\mu_{PAO}(20^\circ C)$ (d <sup>-1</sup> )	1	$k_{PHAPP}$ (mg DQO/mg DQO)	0.01
$q_{PP}(20^\circ C)$ (mg P/mg DQO·d <sup>-1</sup> )	1.5	$k_{NH_4}$ (mg N/l)	0.05
$b_{PAO}(20^\circ C)$ (d <sup>-1</sup> )	0.2	$k_{PO_4}$ (mg P/l)	0.01
$b_{PHA}(20^\circ C)$ (d <sup>-1</sup> )	0.2	$\eta_{NO_2-PAO} = \eta_{NO_3-PAO}$	0.4
$b_{PP}(20^\circ C)$ (d <sup>-1</sup> )	0.2	$k_{SH^+}$ (mmol H <sup>+</sup> /l)	$6 \cdot 10^{-7}$
$\theta_{PAO}$	1.041	$k_{IH^+}$ (mmol H <sup>+</sup> /l)	$4.19 \cdot 10^{-4}$

### 3.3. Oxidación biológica del sulfuro

Existen dos tipos de microorganismos capaces de llevar a cabo la oxidación biológica del sulfuro: los microorganismos sulfuro-oxidantes y los microorganismos autótrofos desnitrificantes. En este apartado se va a desarrollar el modelo matemático de los procesos asociados a ambos tipos de microorganismos. El modelo asociado a los microorganismos sulfuro-oxidantes será elaborado tomando como referencia el modelo presentado en Mora et al. (2016), mientras que el asociado a los microorganismos autótrofos desnitrificantes tomará como referencia el modelo presentado en Mora et al. (2015a; 2015b).

La estructura de cada uno de los apartados que siguen será la siguiente: en primer lugar se explicará el metabolismo de los microorganismos que se estén tratando, para posteriormente presentar la estequiometría y las cinéticas de los procesos correspondientes. Finalmente se realizará una revisión de los modelos tomados como referencia que permita conocer sus virtudes y sus limitaciones. Con todo esto se justificarán las diferencias existentes con respecto al modelo desarrollado en este trabajo.

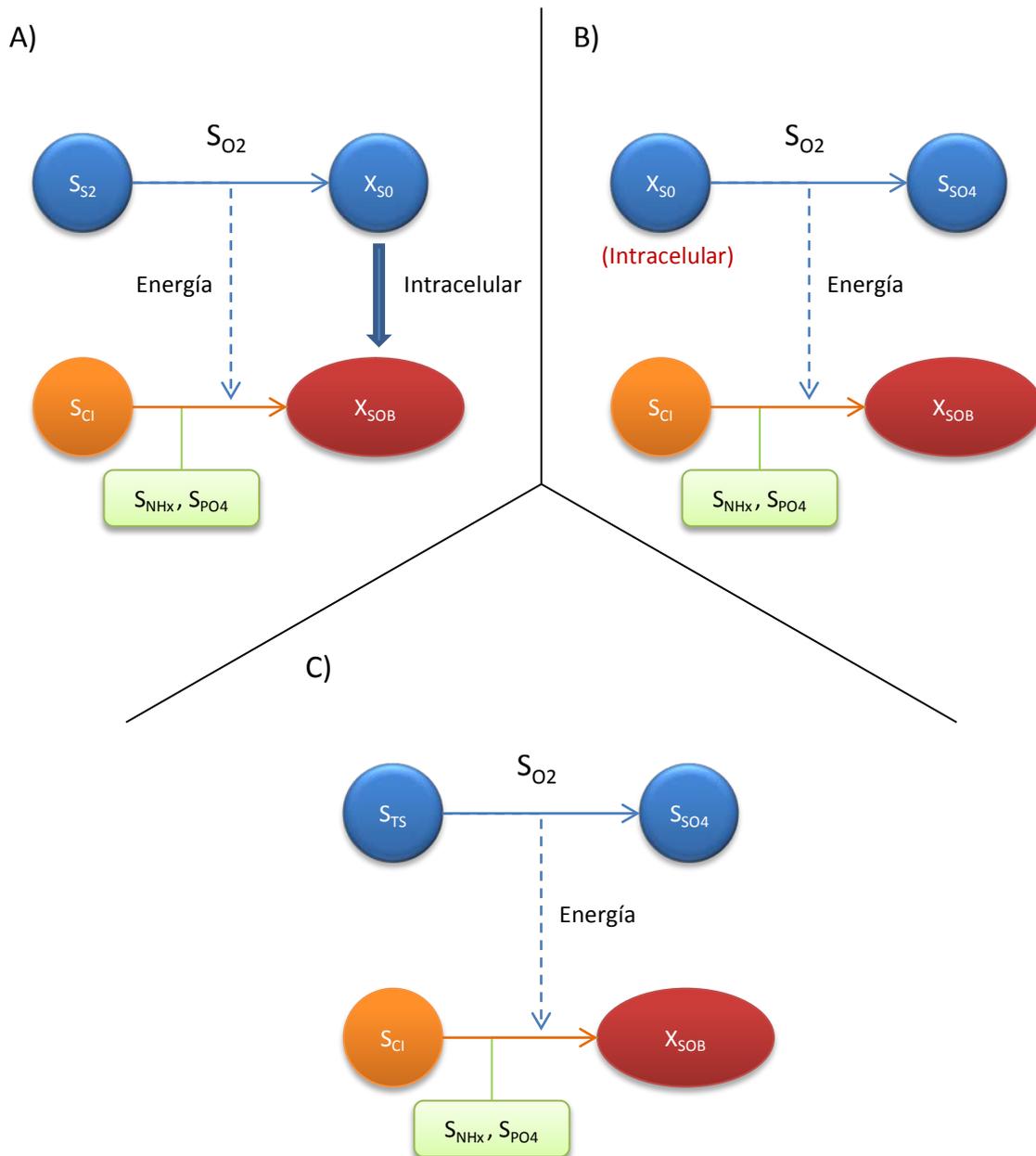
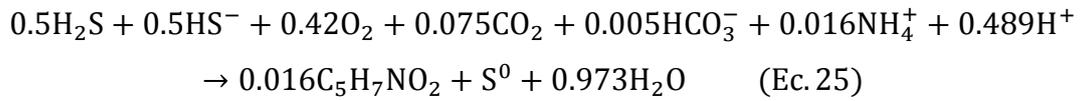
#### 3.3.1. Microorganismos sulfuro-oxidantes

##### 3.3.1.1. Metabolismo de los microorganismos sulfuro-oxidantes

Los microorganismos sulfuro-oxidantes constituyen un conjunto de microorganismos autótrofos capaces de emplear el sulfuro o el tiosulfato como fuente de energía y el oxígeno como aceptor de electrones. De acuerdo con Mora et al. (2016) existen tres vías de crecimiento para este tipo de microorganismos. Estas vías son las representadas en la Figura 19, y son explicadas a continuación:

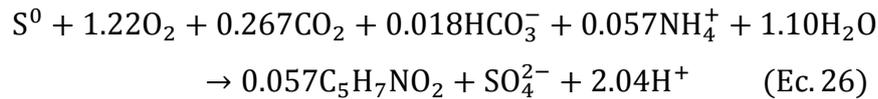
- *A) Crecimiento empleando sulfuro como dador de electrones:* el sulfuro es oxidado a azufre elemental empleando el oxígeno como aceptor de electrones. Este azufre elemental se acumula intracelularmente para ser empleado más adelante en otra posible vía de crecimiento. La energía obtenida durante este proceso de catabolismo es empleada para la síntesis celular, siendo la fuente de carbono el

carbono inorgánico presente en el medio. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2016):

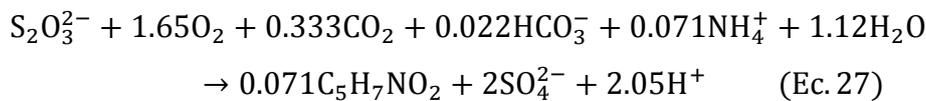


**Figura 19.** Metabolismo de los microorganismos sulfuro-oxidantes empleando tres posibles dadores de electrones: A) sulfuro; B) azufre elemental acumulado intracelularmente, y C) tiosulfato

- *B) Crecimiento empleando azufre elemental como dador de electrones:* el azufre elemental acumulado intracelularmente por la oxidación del sulfuro en la vía anterior es oxidado a sulfato, empleando nuevamente el oxígeno como aceptor de electrones. Así, la energía de esta reacción redox sería empleada para el proceso de catabolismo. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2016):



- *C) Crecimiento empleando tiosulfato como dador de electrones:* la oxidación química del sulfuro conduce a la producción de tiosulfato, como se verá al exponer el modelo de oxidación química del sulfuro más adelante. El tiosulfato es empleado por los microorganismos sulfuro-oxidantes en esta tercera vía de crecimiento oxidándose a sulfato, y produciendo energía para la síntesis celular. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2016):



### 3.3.1.2. Estequiometría y cinéticas

Se han distinguido un total de 5 procesos para los microorganismos sulfuro-oxidantes en los que intervienen 14 componentes: 9 solubles y 5 particulados. En la Tabla 15 (página 74) se recoge la estequiometría de estos 5 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 16 (página 75). Los valores de las constantes estequiométricas y cinéticas asociadas a los procesos de los microorganismos sulfuro-oxidantes son los indicados en la Tabla 17 (página 76).

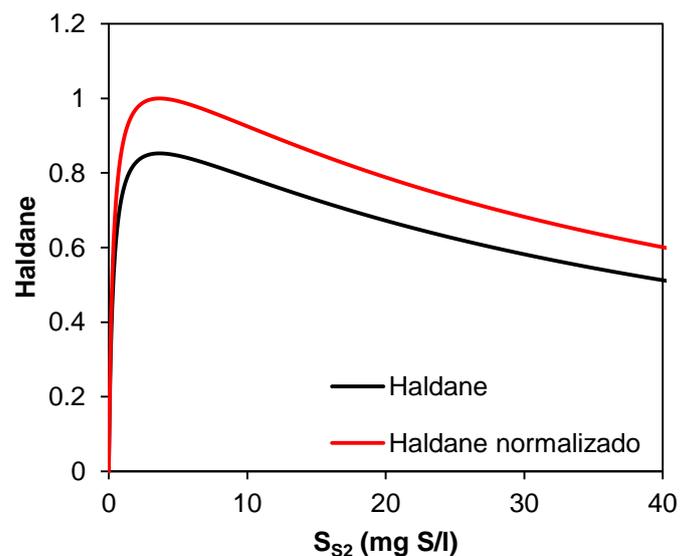
### 3.3.1.3. Estudio comparativo de los modelos

En el trabajo de Mora et al. (2016) se llevaron a cabo un conjunto de ensayos de laboratorio. Con varios de esos ensayos se realizó la calibración tanto de la estequiometría como de las cinéticas de los procesos de crecimiento de los microorganismos sulfuro-oxidantes, y se reservaron los resultados de otro de ellos para

validar el modelo. Los perfiles de los distintos componentes obtenidos con el modelo se ajustaban bien a los datos experimentales, hecho que confiere al modelo una adecuada capacidad de predicción. Sin embargo, el modelo allí desarrollado presenta una serie de inconvenientes y errores que se van a analizar con detalle a continuación:

- Las velocidades de los tres procesos de crecimiento han sido calculadas para una temperatura de 25°C. Esto entra en conflicto con el esquema seguido en el presente trabajo, según el cual el efecto de la temperatura es tenido en cuenta mediante la ecuación de Arrhenius, que toma como referencia una temperatura de 20°C. Además, en Mora et al. (2016) no se determina el factor de corrección por temperatura para la biomasa.
- No se considera el proceso de lisis de los microorganismos ni del azufre elemental acumulado intracelularmente. El tiempo de ensayo de los distintos experimentos no es lo suficientemente grande como para que se produzca la muerte de la biomasa, de modo que no se ha determinado ninguna velocidad de lisis.
- No se tiene en cuenta el efecto de la concentración de nutrientes ( $\text{NH}_x$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sobre el crecimiento de los microorganismos sulfuro-oxidantes. La concentración de los mismos en el medio era suficiente como para no limitar los procesos de crecimiento, de manera que no se planteó ningún término de limitación por nutrientes en las cinéticas.
- No se tiene en cuenta el efecto de la fuente de carbono sobre el crecimiento de la biomasa. Al ser autótrofa, esta fuente de carbono será el carbono inorgánico presente en el medio. Durante los ensayos esta concentración era tal que no limitaba los procesos de crecimiento, por lo que no se planteó ningún término de limitación por fuente de carbono en las cinéticas.
- No se considera el efecto del pH. Los ensayos se llevaron a cabo a un pH de 7, pero no se especifica si este fue el pH durante todo el ensayo, si fue el inicial o si se realizó un monitoreo del mismo.
- El efecto de la concentración de sulfuro es modelado mediante un término de Haldane aplicado al componente  $\text{S}_{\text{S}_2}$ , lo que supone una limitación con inhibición para el dador de electrones, que es dicho componente. Este planteamiento

conlleva dos problemas: en primer lugar no está claro hasta qué punto es el componente  $S_{S_2}$  el que ejerce la inhibición, o es solamente el ácido sulfhídrico el que inhibe el crecimiento de la biomasa. Como se ha establecido en la introducción de este trabajo, el ácido sulfhídrico es tóxico para algunos microorganismos (Henze et al., 2008), de modo que este aspecto debe ser aclarado antes de optar por modelar el efecto del componente  $S_{S_2}$  mediante un término de Haldane; en segundo lugar, se incurre en un error al no normalizar este término. Como muestra la Figura 20, el valor máximo del término de Haldane para las constantes calculadas en Mora et al. (2016) está por debajo de 1, de manera que habría que haber dividido entre el máximo de esa expresión antes incluso de calibrar el modelo. Al no hacerlo, la calibración va a compensar este error matemático con el resto de constantes cinéticas, particularmente con la velocidad de crecimiento, que se va a ver incrementada. Los valores de esas constantes son  $k_{S_2} = 0.317$  mg S/l y  $k_{iS_2} = 42.4$  mg S/l.



**Figura 20.** Valores del término de Haldane del componente  $S_{S_2}$  sin normalizar y normalizado para las constantes calculadas en Mora et al. (2016)

- De acuerdo con la estructura de las cinéticas de los proceso de crecimiento empleando como dadores de electrones el azufre elemental acumulado intracelularmente y el tiosulfato, los microorganismos sulfuro-oxidantes tienen preferencia por el sulfuro, pues en esas cinéticas aparece una función switch para el componente  $S_{S_2}$ . Sin embargo, la preferencia relativa entre azufre elemental y tiosulfato no está definida: no aparece ninguna función switch para ninguno de

estos componentes que indique preferencia por alguno de ellos, y tampoco aparece un término de reparto que indique que la biomasa tiene la misma preferencia por ambos dadores de electrones.

Todos los aspectos que se acaban de listar y explicar han hecho que en este trabajo se haya desarrollado un modelo diferente que ha tomado como punto de partida el de Mora et al. (2016). El modelo así desarrollado ha sido calibrado con uno de los ensayos de laboratorio obtenido de Mora et al. (2016). Los parámetros cinéticos calculados son los mostrados en la Tabla 17 (página 76). La calibración se presentan en el apartado de implementación del modelo. Las diferencias con respecto al modelo de Mora et al. (2016) son las que se indican a continuación:

- Se ha tenido en cuenta el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius tomando como factor de corrección por temperatura  $\theta_{SOB} = 1.123$ . Este es el valor correspondiente a los microorganismos autótrofos nitrificantes (Henze et al., 2008). Así, a partir de la velocidad de crecimiento a 25°C obtenida en la calibración es posible calcular la correspondiente a 20°C.
- Se han tenido en cuenta dos procesos de lisis: la lisis de los microorganismos sulfuro-oxidantes y la del azufre elemental acumulado intracelularmente. Las velocidades de lisis se han fijado en  $b_{SOB} (20^\circ\text{C}) = b_{S0} (20^\circ\text{C}) = 0.15 \text{ d}^{-1}$ , valor correspondientes a la velocidad de lisis de los microorganismos autótrofos nitrificantes en el ASM2d (Henze et al., 2000).
- Se han incorporado un total de tres nuevos términos de Monod para tener en cuenta la limitación por nutrientes y por la fuente de carbono. Los valores de las constantes de semisaturación de los nutrientes han sido tomados de Barat et al. (2013), mientras que a la constante de semisaturación del carbono inorgánico se le ha asignado un valor bajo para que no limite los procesos de crecimiento.
- Se ha tenido en cuenta el efecto del pH sobre todos los procesos de crecimiento incorporando un término de inhibición por pH de tipo 1 ( $I_{pH1}$ ). Las constantes de este término no han sido definidas a partir de ninguna referencia ni calibradas, de modo que este término no influirá a la hora de aplicar el modelo.
- Se ha sustituido el término de Haldane del componente  $S_{S2}$  por un término de Monod para el que se ha calibrado la constante de semisaturación. También se ha

incluido un término de inhibición para la concentración de ácido sulfhídrico ( $[I_{H_2S}]$ ). La constante de inhibición no ha sido definida a partir de ninguna referencia ni calibrada, de modo que este término no influirá a la hora de aplicar el modelo.

- Al igual que en Mora et al. (2016), se ha considerado que los microorganismos sulfuro-oxidantes tienen preferencia por el sulfuro. En el caso del azufre elemental acumulado intracelularmente y del tiosulfato, el modelo desarrollado en este trabajo incorpora en las cinéticas de crecimiento con estos dadores de electrones un término de reparto que indica que la biomasa tiene la misma preferencia por ambos.
- En la cinética de crecimiento con azufre elemental se ha eliminado el término planteado en Mora et al. (2016) para el azufre elemental y se ha incorporado un término de Monod para el ratio  $X_{S0}/X_{SOB}$ . La constante de semisaturación ha sido calibrada. El cambio realizado ha sido el siguiente:

$$\begin{array}{ccc}
 k_{S0} \cdot \left( \frac{X_{S0}}{X_{SOB}} \right)^{2/3} & \longrightarrow & \frac{X_{S0}/X_{SOB}}{k_{S0} + X_{S0}/X_{SOB}} \\
 \text{(Mora et al. (2016))} & & \text{(Este trabajo)}
 \end{array}$$

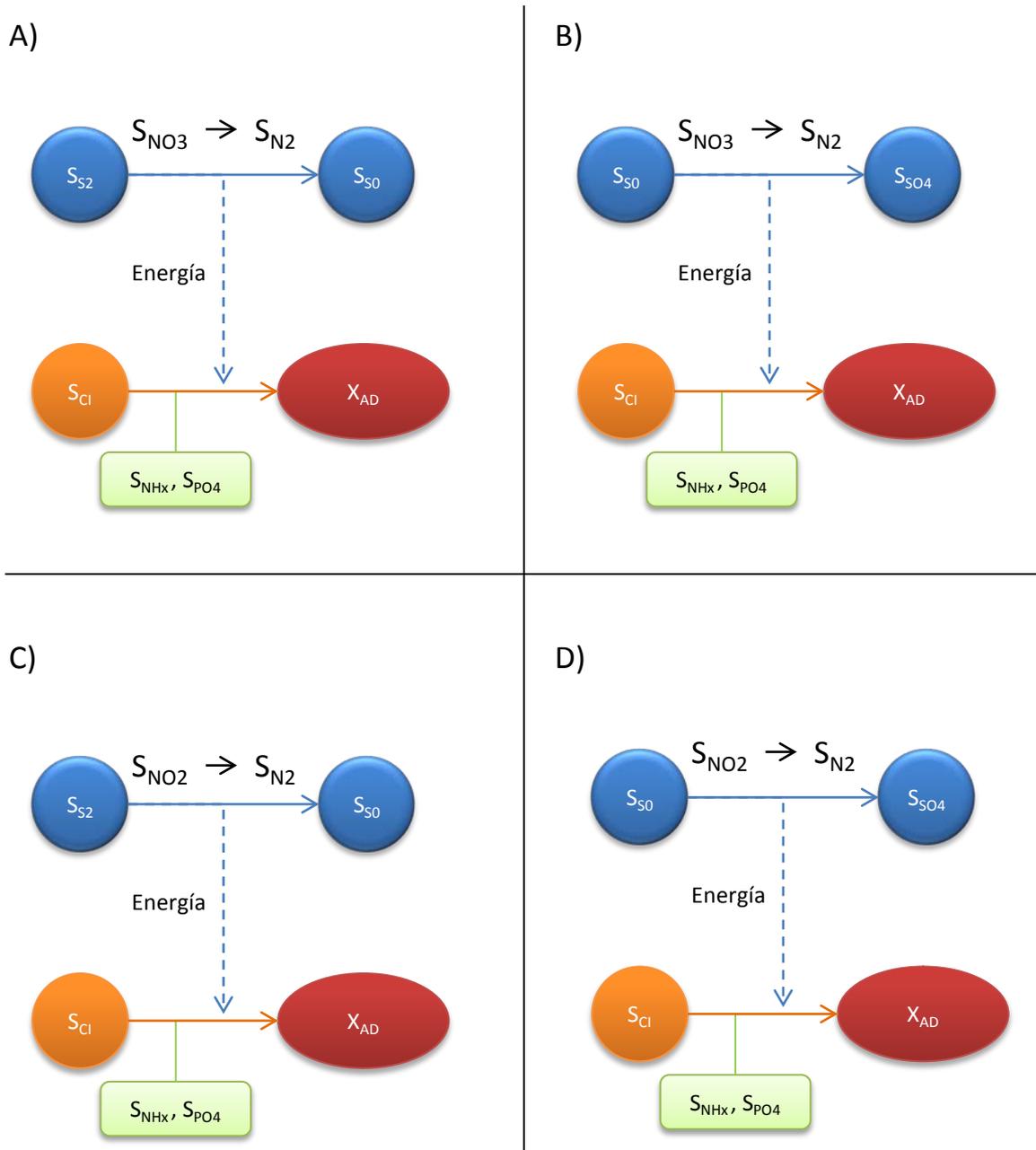
En Mora et al. (2016)  $k_{S0}$  ((mg S/mg DQO)<sup>-2/3</sup>) representa una constante de reducción en el contenido de azufre elemental acumulado intracelularmente, mientras que en este trabajo  $k_{S0}$  (mg S/mg DQO) representa la constante de semisaturación del nuevo término planteado.

### 3.3.2. Microorganismos autótrofos desnitrificantes

#### 3.3.2.1. Metabolismo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes

Los microorganismos autótrofos desnitrificantes constituyen un conjunto de microorganismos capaces de emplear el sulfuro o el tiosulfato como fuente de energía y el nitrato o el nitrito como aceptores de electrones. En Mora et al. (2015a) se desarrolla el modelo para los procesos de crecimiento empleando sulfuro y azufre elemental. Habría, por lo tanto dos posibles dadores de electrones y dos posibles aceptores de

electrones, dando lugar a los cuatro procesos de crecimiento que se representan en la siguiente figura:

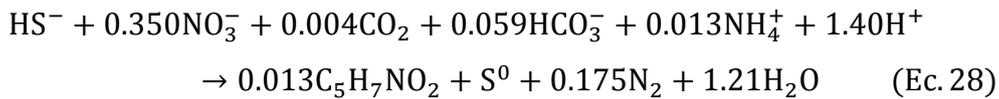


**Figura 21.** Metabolismo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando, respectivamente, los siguientes dadores y aceptores de electrones: A) sulfuro y nitrato; B) azufre elemental y nitrato; C) sulfuro y nitrito, y D) azufre elemental y nitrito

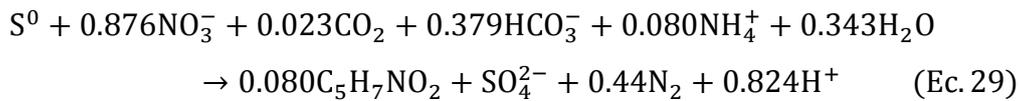
Cada uno de esos procesos consiste en lo siguiente:

- A) *Crecimiento empleando sulfuro y nitrato:* el sulfuro es oxidado a azufre elemental empleando el nitrato como aceptor de electrones. El nitrato se reduce a

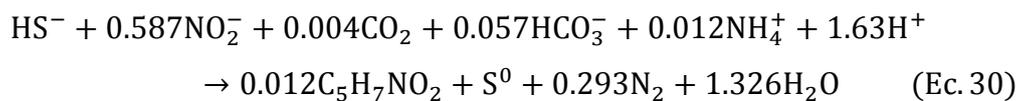
nitrógeno gas, y el azufre elemental se acumula extracelularmente en el medio para ser empleado más adelante en otra posible vía de crecimiento. La energía obtenida durante este proceso de catabolismo es empleada para la síntesis celular, siendo la fuente de carbono el carbono inorgánico presente en el medio. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2015a):



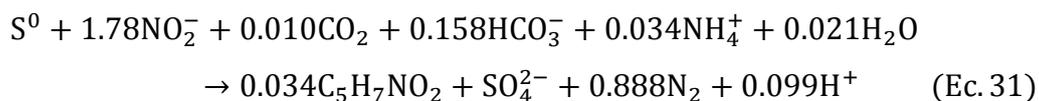
- B) *Crecimiento empleando azufre elemental y nitrato*: el azufre elemental acumulado en el medio por la oxidación del sulfuro en las vías A) y C) es oxidado a sulfato empleando el nitrato como aceptor de electrones. El nitrato se reduce a nitrógeno gas, y la energía de esta reacción redox sería empleada para el proceso de anabolismo. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2015a):



- C) *Crecimiento empleando sulfuro y nitrito*: este proceso es análogo al proceso A salvo que en este caso el aceptor de electrones es el nitrito, que se reduce a nitrógeno gas. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2015a):

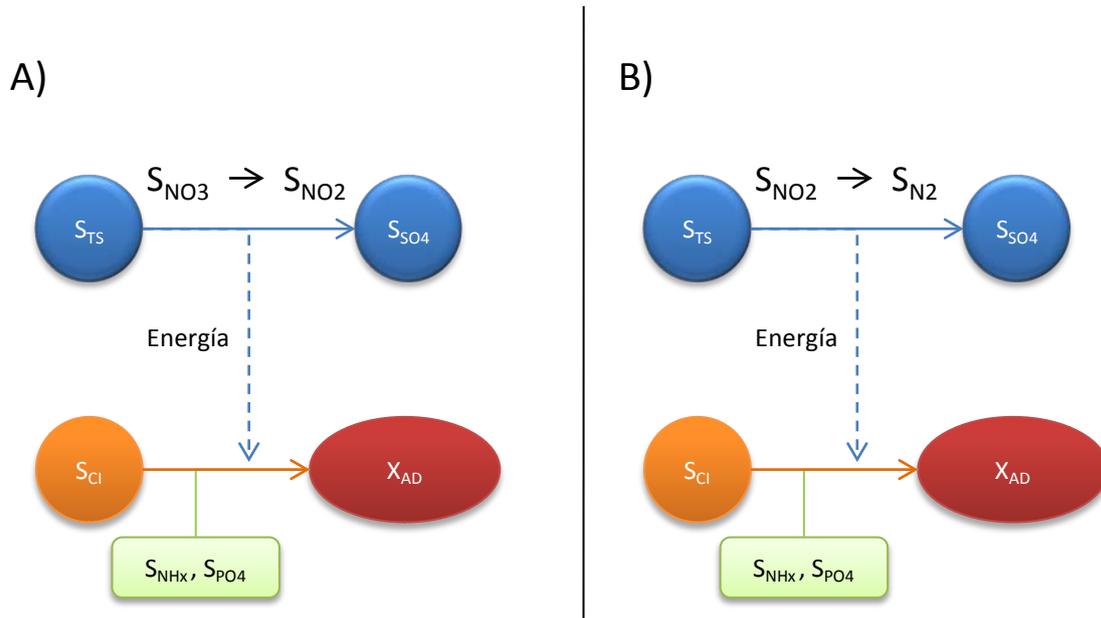


- D) *Crecimiento empleando azufre elemental y nitrito*: este proceso sigue la misma estructura que el proceso B), pero ahora es el nitrito el que actúa como aceptor de electrones, que se reduce a nitrógeno gas. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2015a):



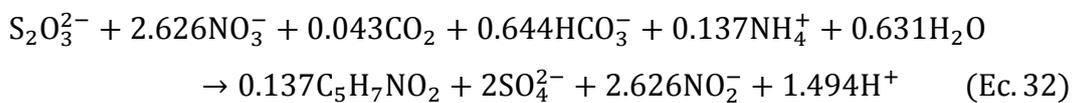
Por su parte, el modelo para los procesos de crecimiento empleando tiosulfato como dador de electrones se desarrolla en Mora et al. (2015b). En este caso hay un

dador de electrones y dos posibles aceptores de electrones, lo que da lugar a los dos procesos de crecimiento que se representan en la siguiente figura:

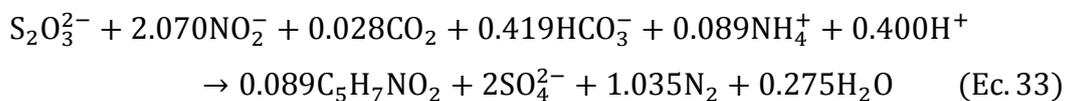


**Figura 22.** Metabolismo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando tiosulfato como dador de electrones y los siguientes aceptores de electrones: A) nitrato y B) nitrito

- A) *Crecimiento empleando nitrato como aceptor de electrones:* el tiosulfato es oxidado a sulfato empleando el nitrato como aceptor de electrones, que se reduce a nitrito. La energía obtenida durante este proceso de catabolismo es empleada para la síntesis celular, siendo la fuente de carbono el carbono inorgánico presente en el medio. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2015b):



- B) *Crecimiento empleando nitrito como aceptor de electrones:* esta vía es análoga al anterior, pero en este caso el nitrito actúa como aceptor de electrones reduciéndose a nitrógeno gas. La estequiometría de la reacción total viene dada por la siguiente ecuación (Mora et al., 2015b):



### 3.3.2.2. Estequiometría y cinéticas

Se han distinguido un total de 7 procesos para los microorganismos autótrofos desnitrificantes en los que intervienen 15 componentes: 11 solubles y 4 particulados. En la Tabla 18 (página 77) se recoge la estequiometría de estos 7 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 19 (página 78). Los valores de las constantes estequiométricas y cinéticas asociadas a los procesos de los microorganismos autótrofos desnitrificantes son los indicados en la Tabla 20 (página 79).

### 3.3.2.3. Estudio comparativo de los modelos

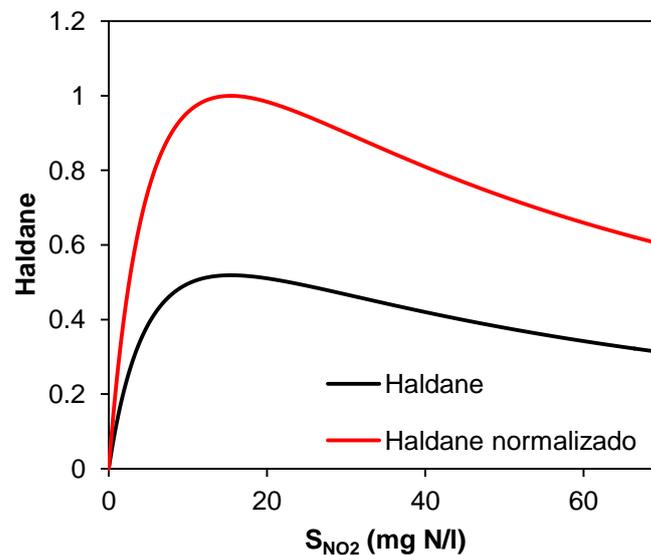
Tanto en Mora et al. (2015a) como en Mora et al. (2015b) se llevaron a cabo un conjunto de ensayos de laboratorio con objeto de caracterizar los microorganismos autótrofos desnitrificantes. Se calibraron los parámetros estequiométricos y cinéticos con algunos de esos ensayos, y también se validó el modelo con los resultados obtenidos en otros ensayos. Al igual que el modelo para los microorganismos sulfuro-oxidantes, este modelo se ajustaba bien a los datos experimentales. Pero de nuevo el modelo desarrollado presenta una serie de inconvenientes y errores que serán diseccionados a continuación:

- No está claro hasta qué punto los microorganismos estudiados en Mora et al. (2015a) son los mismos que los estudiados en Mora et al. (2015b). Es cierto que las muestras extraídas en ambos trabajos procedían de un biofiltro percolador para la desulfurización de biogás que operaba en condiciones anóxicas, pero esto no implica que una vez iniciados los ensayos la biomasa que se haya desarrollado en cada caso sea la misma.
- Las velocidades de los seis procesos de crecimiento se han expresado como una velocidad de crecimiento independiente para cada proceso y no como una única velocidad de crecimiento multiplicada por un factor  $\eta$ .
- Las velocidades de los seis procesos de crecimiento han sido calculadas para una temperatura de 30°C. Al igual que ocurría con los microorganismos sulfuro-oxidantes, esto entra en conflicto con el esquema seguido en el presente trabajo.

Tampoco se ha determinado el factor de corrección por temperatura para la biomasa.

- No se considera el proceso de lisis de los microorganismos. El tiempo de ensayo de los distintos experimentos no es lo suficientemente grande como para que se produzca la muerte de la biomasa, de modo que no se ha determinado ninguna velocidad de lisis.
- No queda claro si el oxígeno actúa como inhibidor de los procesos de crecimiento de los microorganismos autótrofos desnitrificantes. Todo apunta a que es así, pues los ensayos se llevaron a cabo en condiciones anóxicas vigilando que no entrara oxígeno al sistema. En cualquier caso, no hay ningún término en las cinéticas que refleje el efecto inhibidor del oxígeno.
- No se tiene en cuenta el efecto de la concentración de nutrientes ( $\text{NH}_x$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sobre el crecimiento de los microorganismos autótrofos desnitrificantes. La concentración de los mismos en el medio era suficiente como para no limitar los procesos de crecimiento, de manera que no se planteó ningún término de limitación por nutrientes en las cinéticas.
- No se tiene en cuenta el efecto de la fuente de carbono sobre el crecimiento de la biomasa. Al ser autótrofa, esta fuente de carbono será el carbono inorgánico presente en el medio. Durante los ensayos esta concentración era tal que no limitaba los procesos de crecimiento, por lo que no se planteó ningún término de limitación por fuente de carbono en las cinéticas.
- No se considera el efecto del pH. Los ensayos se llevaron a cabo a un pH de 7.5 en ambos trabajos, pero no se especifica si este fue el pH durante todo el ensayo, si fue el inicial o si se realizó un monitoreo del mismo.
- Como en Mora et al. (2016), el efecto de la concentración de la concentración de sulfuro es modelado mediante un término de Haldane aplicado al componente  $\text{S}_{\text{S}2}$ . Los problemas que esta forma de modelar su efecto supone han sido explicados ampliamente a la hora de analizar el modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes (ver apartado 3.3.1.3, página 61).
- En este caso el efecto de la concentración de nitrito es también modelado mediante un término de Haldane aplicado al componente  $\text{S}_{\text{NO}2}$ . De un modo

similar a lo ocurrido con el sulfuro, este planteamiento conlleva dos problemas: por una parte no está claro hasta qué punto es el componente  $S_{NO_2}$  el que ejerce la inhibición, o es solamente el ácido nitroso el que inhibe el crecimiento de la biomasa. En Zhou et al. (2008) se investiga el efecto tanto del nitrito como del ácido nitroso sobre el crecimiento de la biomasa presente en una determinada muestra de fango, llegando a la conclusión de que la inhibición del desarrollo de la biomasa guarda mucha más correlación con la concentración de ácido nitroso que con la de nitrito. Este aspecto debe ser tenido en cuenta antes de optar por modelar el efecto del componente  $S_{NO_2}$  mediante un término de Haldane; por otra parte, se comete un error al no normalizar este término. Como muestra la Figura 23, el valor máximo del término de Haldane para las constantes calculadas en Mora et al. (2015a) está por debajo de 1, de manera que habría que haber dividido entre el máximo de esa expresión antes incluso de calibrar el modelo. Al no hacerlo, la calibración va a compensar este error matemático con el resto de constantes cinéticas. Los valores de esas constantes son  $k_{NO_2} = 7.15 \text{ mg N/l}$  y  $k_{iNO_2} = 33.3 \text{ mg N/l}$ .



**Figura 23.** Valores del término de Haldane del componente  $S_{NO_2}$  sin normalizar y normalizado para las constantes calculadas en Mora et al. (2015a)

- No existe ninguna función switch ni ningún término de reparto en las cinéticas de crecimiento que indique la preferencia relativa de los microorganismos autótrofos desnitrificantes por el nitrito y el nitrato.

- De acuerdo con la estructura de la cinética del proceso de crecimiento empleando como dador de electrones el azufre elemental acumulado en el medio, los microorganismos autótrofos desnitrificantes tienen preferencia por el sulfuro, pues en esas cinéticas aparece una función switch para el componente  $S_{S2}$ . Sin embargo, este término no aparece en la cinética de crecimiento empleando tiosulfato. Además, al igual que ocurre con nitrito y nitrato, la preferencia relativa entre azufre elemental y tiosulfato no está definida.

Todos los puntos anteriores han hecho que en este trabajo se haya desarrollado un modelo diferente que ha tomado como punto de partida el de Mora et al. (2015a) y el de Mora et al. (2015b). El modelo así desarrollado ha sido calibrado con los ensayos realizados en Mora et al. (2015a) y Mora et al. (2015b). Los parámetros cinéticos calculados son los mostrados en la Tabla 20 (página 79). La calibración se presenta en el apartado de implementación del modelo matemático. Las diferencias con respecto al modelo de Mora et al. (2015a) y al de Mora et al. (2015b) son las que se indican a continuación:

- Se ha considerado que los microorganismos estudiados en Mora et al. (2015a) son los mismos que los estudiados en Mora et al. (2015b) y se han representado mediante el componente  $X_{AD}$ .
- Las velocidades de los seis procesos de crecimiento se han expresado como una única velocidad de crecimiento  $\mu_{AD}$  multiplicada por un factor  $\eta$  variable en cada proceso. Se ha calibrado el valor del producto de dicha velocidad y el factor  $\eta$  en cada caso.
- Se ha tenido en cuenta el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius tomando como factor de corrección por temperatura  $\theta_{AD} = 1.123$ . Este es el valor correspondiente a los microorganismos autótrofos nitrificantes (Henze et al., 2008). Así, a partir de la velocidad de crecimiento a 30°C obtenida en la calibración es posible calcular la correspondiente a 20°C.
- Se ha tenido en cuenta el proceso de lisis de los microorganismos autótrofos desnitrificantes. La velocidad de lisis se ha fijado en  $b_{AD} (20^{\circ}\text{C}) = 0.15 \text{ d}^{-1}$ , valor correspondientes a la velocidad de lisis de los microorganismos autótrofos nitrificantes en el ASM2d (Henze et al., 2000).

- Se han incorporado un total de tres nuevos términos de Monod para tener en cuenta la limitación por nutrientes y por la fuente de carbono. Los valores de las constantes de semisaturación de los nutrientes han sido tomados de Barat et al. (2013), mientras que a la constante de semisaturación del carbono inorgánico se le ha asignado un valor bajo para que no limite los procesos de crecimiento.
- Se ha tenido en cuenta el efecto del pH sobre todos los procesos de crecimiento incorporando un término de inhibición por pH de tipo 1 ( $I_{pH1}$ ). Las constantes de este término no han sido definidas a partir de ninguna referencia ni calibradas, de modo que este término no influirá a la hora de aplicar el modelo.
- Se han sustituido los términos de Haldane de los componentes  $S_{S2}$  y  $S_{NO2}$  por términos de Monod. Las constantes de semisaturación han sido calibradas. También se han incluido dos términos de inhibición para las concentración de ácido sulfhídrico y de ácido nitroso ( $I_{[H2S]}$  y  $I_{[HNO2]}$ , respectivamente). Las constantes de inhibición no han sido definidas a partir de ninguna referencia ni calibradas, de modo que estos términos no influirán a la hora de aplicar el modelo.
- En todas las cinéticas de crecimiento se ha incorporado un término de reparto para el nitrito y el nitrato que indica que la biomasa tiene la misma preferencia por ambos componentes.
- Se ha considerado que los microorganismos autótrofos desnitrificantes tienen preferencia por el sulfuro. Para ello se ha mantenido la función switch del componente  $S_{S2}$  en la cinética de crecimiento con azufre elemental, y se ha incorporado dicha función en la cinética de crecimiento con tiosulfato. En el caso del azufre elemental acumulado intracelularmente y del tiosulfato, el modelo desarrollado en este trabajo incorpora en las cinéticas de crecimiento con estos dadores de electrones un término de reparto que indica que la biomasa tiene la misma preferencia por ambos.

**Tabla 15.** Estequiometría de los procesos de los microorganismos sulfuro-oxidantes y matriz de composición de los materiales a conservar

Componente i →		S <sub>O2</sub>	S <sub>NH4</sub>	S <sub>PO4</sub>	S <sub>Cl</sub>	S <sub>S2</sub>	S <sub>S0</sub>	S <sub>TS</sub>	S <sub>S04</sub>	X <sub>S</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>S0</sub>	X <sub>SOB</sub>	X <sub>SST</sub>	S <sub>HT</sub>	
		mg O <sub>2</sub> /l	mg N/l	mg P/l	mmol C/l	mg S/l	mg S/l	mg S/l	mg S/l	mg S/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg S/l	mg DQO/l	mg SST/l	mmol H <sup>+</sup> /l
Proceso j ↓																
25) Crecimiento X <sub>SOB</sub> - S <sub>S2</sub>		$\frac{1-1/2 \cdot 1}{Y_{SOB,1}}$	U <sub>NH4</sub> <sup>25</sup>	U <sub>PO4</sub> <sup>25</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>25</sup>	-1/Y <sub>SOB,1</sub>	1/Y <sub>SOB,1</sub>	-	-	-	-	-	1	U <sub>SST</sub> <sup>25</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>25</sup>	
26) Crecimiento X <sub>SOB</sub> - X <sub>S0</sub>		$\frac{1-3/2 \cdot 1}{Y_{SOB,2}}$	U <sub>NH4</sub> <sup>26</sup>	U <sub>PO4</sub> <sup>26</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>26</sup>	-	-1/Y <sub>SOB,2</sub>	-	1/Y <sub>SOB,2</sub>	-	-	-	1	U <sub>SST</sub> <sup>26</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>26</sup>	
27) Crecimiento X <sub>SOB</sub> - S <sub>TS</sub>		$1-1/Y_{SOB,3}$	U <sub>NH4</sub> <sup>27</sup>	U <sub>PO4</sub> <sup>27</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>27</sup>	-	-	-1/Y <sub>SOB,3</sub>	1/Y <sub>SOB,3</sub>	-	-	-	1	U <sub>SST</sub> <sup>27</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>27</sup>	
28) Lisis X <sub>SOB</sub>		-	U <sub>NH4</sub> <sup>28</sup>	U <sub>PO4</sub> <sup>28</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>28</sup>	-	-	-	-	1-f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>	-	-1	U <sub>SST</sub> <sup>28</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>28</sup>	
29) Lisis X <sub>S0</sub>		-	U <sub>NH4</sub> <sup>29</sup>	U <sub>PO4</sub> <sup>29</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>29</sup>	-	1	-	-	-	-	-1	-	U <sub>SST</sub> <sup>29</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>29</sup>	
Materiales a conservar	DQO	-1	0	0	0	0	-1/2	-1	-2	1	1	-1/2	1	0	0	
	N	0	1	0	0	0	0	0	0	i <sub>NXS</sub>	i <sub>NXI</sub>	0	i <sub>NBM</sub>	0	0	
	P	0	0	1	0	0	0	0	0	i <sub>PXS</sub>	i <sub>PXI</sub>	0	i <sub>PBM</sub>	0	0	
	C	0	0	0	1	0	0	0	0	i <sub>CXS</sub>	i <sub>CXI</sub>	0	i <sub>CBM</sub>	0	0	
	S	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	
	SST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	i <sub>SSTXS</sub>	i <sub>SSTXI</sub>	1	i <sub>SSTBM</sub>	-1	0
	H <sup>+</sup>	0	-1/14	3/31	2	2/32	0	2/64	2/32	0	0	0	0	0	0	-1

**Tabla 16.** Expresiones cinéticas de los procesos de los microorganismos sulfuro-oxidantes

Procesos	Expresiones cinéticas
25) Crecimiento $X_{SOB} - S_{S2}$	$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{SOB} \cdot M_{O2} \cdot M_{S2} \cdot \left( 1 - \left( \frac{X_{S0}/X_{SOB}}{[X_{S0}/X_{SOB}]_{max}} \right)^\alpha \right) \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{SOB} \cdot I_{[H_2S]} \cdot I_{pH1}$
26) Crecimiento $X_{SOB} - S_{S0}$	$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{SOB} \cdot M_{O2} \cdot I_{S2} \cdot \frac{X_{S0}/X_{SOB}}{k_{S0} + X_{S0}/X_{SOB}} \cdot \frac{X_{S0}/X_{SOB}}{X_{S0}/X_{SOB} + S_{TS}} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{SOB} \cdot \eta_{S0} \cdot I_{[H_2S]} \cdot I_{pH1}$
27) Crecimiento $X_{SOB} - S_{TS}$	$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{SOB} \cdot M_{O2} \cdot I_{S2} \cdot M_{TS} \cdot \frac{S_{TS}}{X_{S0}/X_{SOB} + S_{TS}} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{SOB} \cdot \eta_{TS} \cdot I_{[H_2S]} \cdot I_{pH1}$
28) Lisis $X_{SOB}$	$\frac{dX_{SOB}}{dt} = b_{SOB} \cdot X_{SOB}$
29) Lisis $X_{S0}$	$\frac{dX_{S0}}{dt} = b_{S0} \cdot X_{S0}$

**Tabla 17.** Constantes estequiométricas y cinéticas de los microorganismos sulfuro-oxidantes

Constante	Valor	Fuente
$Y_{SOB,1}$ (mg DQO/mg S)	0.08	Este trabajo*
$Y_{SOB,2}$ (mg DQO/mg S)	0.285	Este trabajo*
$Y_{SOB,3}$ (mg DQO/mg S)	0.1775	Este trabajo*
$f_{XI}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	Este trabajo
$\mu_{SOB}$ (25°C) (d <sup>-1</sup> )	7.5	Este trabajo
$b_{SOB}$ (20°C) (d <sup>-1</sup> )	0.15	Este trabajo
$b_{S0}$ (20°C) (d <sup>-1</sup> )	0.15	Este trabajo
$\theta_{SOB}$	1.123	Este trabajo
$k_{O_2}$ (mg O <sub>2</sub> /l)	0.146	Este trabajo
$k_{S_2}$ (mg S/l)	1	Este trabajo

Constante	Valor	Fuente
$[X_{S0}/X_{SOB}]_{max}$ (mg S/mg DQO)	0.141	Este trabajo
$\alpha$	1.71	Este trabajo
$k_{iS_2}$ (mg S/l)	0.25	Este trabajo
$k_{S0}$ (mg S/mg DQO)	0.1	Este trabajo
$\eta_{S0}$	0.07	Este trabajo
$k_{TS}$ (mg S/l)	0.1	Este trabajo
$\eta_{TS}$	0.08	Este trabajo
$k_{NH_4}$ (mg N/l)	0.05	Este trabajo
$k_{PO_4}$ (mg P/l)	0.01	Este trabajo
$k_{Cl}$ (mmol C/l)	0.00001	Este trabajo

\*Los valores de los rendimientos han sido calculados a partir de los coeficientes estequiométricos de las reacciones presentadas en el apartado 3.3.1.1

Tabla 18. Estequiometría de los procesos de los microorganismos autótrofos desnitrificantes y matriz de composición de los materiales a conservar

Componente $i \rightarrow$	$S_{NH_4}$	$S_{NO_2}$	$S_{NO_3}$	$S_{N_2}$	$S_{PO_4}$	$S_{Cl}$	$S_{S_2}$	$S_{S_0}$	$S_{TS}$	$S_{SO_4}$	$X_S$	$X_I$	$X_{AD}$	$X_{SST}$	$X_{HT}$	
	$mg\ N/l$	$mg\ N/l$	$mg\ N/l$	$mg\ N/l$	$mg\ P/l$	$mmol\ C/l$	$mg\ S/l$	$mg\ S/l$	$mg\ S/l$	$mg\ S/l$	$mg\ DQO/l$	$mg\ DQO/l$	$mg\ DQO/l$	$mg\ SST/l$	$mmol\ H^+/l$	
Proceso $j \downarrow$																
30) Crecimiento $X_{AD} - S_{S_2} - S_{NO_3}$	$U_{NH_4}^{30}$	-	$28/80 \cdot (1 - 1/2 \cdot 1/Y_{AD1,1})$	$-28/80 \cdot (1 - 1/2 \cdot 1/Y_{AD1,1})$	$U_{PO_4}^{30}$	$U_{Cl}^{30}$	$-1/Y_{AD1,1}$	$1/Y_{AD1,1}$	-	-	-	-	1	$U_{SST}^{30}$	$U_{HT}^{30}$	
31) Crecimiento $X_{AD} - S_{S_0} - S_{NO_3}$	$U_{NH_4}^{31}$	-	$28/80 \cdot (1 - 3/2 \cdot 1/Y_{AD1,2})$	$-28/80 \cdot (1 - 3/2 \cdot 1/Y_{AD1,2})$	$U_{PO_4}^{31}$	$U_{Cl}^{31}$	-	$-1/Y_{AD1,2}$	-	$1/Y_{AD1,2}$	-	-	1	$U_{SST}^{31}$	$U_{HT}^{31}$	
32) Crecimiento $X_{AD} - S_{S_2} - S_{NO_2}$	$U_{NH_4}^{32}$	$28/48 \cdot (1 - 1/2 \cdot 1/Y_{AD1,3})$	-	$-28/48 \cdot (1 - 1/2 \cdot 1/Y_{AD1,3})$	$U_{PO_4}^{32}$	$U_{Cl}^{32}$	$-1/Y_{AD1,3}$	$1/Y_{AD1,3}$	-	-	-	-	1	$U_{SST}^{32}$	$U_{HT}^{32}$	
33) Crecimiento $X_{AD} - S_{S_0} - S_{NO_2}$	$U_{NH_4}^{33}$	$28/48 \cdot (1 - 3/2 \cdot 1/Y_{AD1,4})$	-	$-28/48 \cdot (1 - 3/2 \cdot 1/Y_{AD1,4})$	$U_{PO_4}^{33}$	$U_{Cl}^{33}$	-	$-1/Y_{AD1,4}$	-	$1/Y_{AD1,4}$	-	-	1	$U_{SST}^{33}$	$U_{HT}^{33}$	
34) Crecimiento $X_{AD} - S_{TS} - S_{NO_3}$	$U_{NH_4}^{34}$	$-14/16 \cdot (1 - 1/Y_{AD2,1})$	$14/16 \cdot (1 - 1/Y_{AD2,1})$	-	$U_{PO_4}^{34}$	$U_{Cl}^{34}$	-	-	$-1/Y_{AD2,1}$	$1/Y_{AD2,1}$	-	-	1	$U_{SST}^{34}$	$U_{HT}^{34}$	
35) Crecimiento $X_{AD} - S_{TS} - S_{NO_2}$	$U_{NH_4}^{35}$	$28/48 \cdot (1 - 1/Y_{AD2,2})$	-	$-28/48 \cdot (1 - 1/Y_{AD2,2})$	$U_{PO_4}^{35}$	$U_{Cl}^{35}$	-	-	$-1/Y_{AD2,2}$	$1/Y_{AD2,2}$	-	-	1	$U_{SST}^{35}$	$U_{HT}^{35}$	
36) Lisis $X_{AD}$	$U_{NH_4}^{36}$	-	-	-	$U_{PO_4}^{36}$	$U_{Cl}^{36}$	-	-	-	-	$1-f_{XI}$	$f_{XI}$	-1	$U_{SST}^{36}$	$U_{HT}^{36}$	
Materiales a conservar	DQO	0	-48/14	-64/14	-48/28	0	0	0	-1/2	-1	-2	1	1	1	0	0
	N	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	$i_{NXS}$	$i_{NXI}$	$i_{NBM}$	0	0
	P	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$i_{PXS}$	$i_{PXI}$	$i_{PBM}$	0	0
	C	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	$i_{CXS}$	$i_{CXI}$	$i_{CBM}$	0	0
	S	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0
	SST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$i_{SSTXS}$	$i_{SSTXI}$	$i_{SSTBM}$	-1	0
	H <sup>+</sup>	-1/14	1/14	1/14	0	3/31	2	2/32	0	2/64	2/32	0	0	0	0	-1

**Tabla 19.** Expresiones cinéticas de los procesos de los microorganismos autótrofos desnitrificantes

Procesos	Expresiones cinéticas
30) Crecimiento $X_{AD}$ - $S_{S2}$ - $S_{NO3}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1} \cdot I_{O2} \cdot \frac{S_{NO3}}{k_{NO3,1} + S_{NO3}} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + S_{NO2}} \cdot M_{S2} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{AD} \cdot I_{[HNO2]} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH1}$
31) Crecimiento $X_{AD}$ - $S_{S0}$ - $S_{NO3}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2} \cdot I_{O2} \cdot \frac{S_{NO3}}{k_{NO3,1} + S_{NO3}} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + S_{NO2}} \cdot I_{S2} \cdot M_{S0} \cdot \frac{S_{S0}}{S_{S0} + S_{TS}} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{AD} \cdot I_{[HNO2]} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH1}$
32) Crecimiento $X_{AD}$ - $S_{S2}$ - $S_{NO2}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,3} \cdot I_{O2} \cdot \frac{S_{NO2}}{k_{NO2,1} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO3} + S_{NO2}} \cdot M_{S2} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{AD} \cdot I_{[HNO2]} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH1}$
33) Crecimiento $X_{AD}$ - $S_{S0}$ - $S_{NO2}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,4} \cdot I_{O2} \cdot \frac{S_{NO2}}{k_{NO2,1} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO3} + S_{NO2}} \cdot I_{S2} \cdot M_{S0} \cdot \frac{S_{S0}}{S_{S0} + S_{TS}} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{AD} \cdot I_{[HNO2]} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH1}$
34) Crecimiento $X_{AD}$ - $S_{TS}$ - $S_{NO3}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1} \cdot I_{O2} \cdot \frac{S_{NO3}}{k_{NO3,2} + S_{NO3}} \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + S_{NO2}} \cdot I_{S2} \cdot M_{TS} \cdot \frac{S_{TS}}{S_{S0} + S_{TS}} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{AD} \cdot I_{[HNO2]} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH1}$
35) Crecimiento $X_{AD}$ - $S_{TS}$ - $S_{NO2}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = \mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2} \cdot I_{O2} \cdot \frac{S_{NO2}}{k_{NO2,2} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO3} + S_{NO2}} \cdot I_{S2} \cdot M_{TS} \cdot \frac{S_{TS}}{S_{S0} + S_{TS}} \cdot M_{Cl} \cdot M_{NH4} \cdot M_{PO4} \cdot X_{AD} \cdot I_{[HNO2]} \cdot I_{[H2S]} \cdot I_{pH1}$
36) Lisis $X_{AD}$	$\frac{dX_{AD}}{dt} = b_{AD} \cdot X_{AD}$

**Tabla 20.** Constantes estequiométricas y cinéticas de los microorganismos autótrofos desnitrificantes

Constante	Valor	Fuente
$Y_{AD1,1}$ (mg DQO/mg S)	0.065	Este trabajo*
$Y_{AD1,2}$ (mg DQO/mg S)	0.4	Este trabajo*
$Y_{AD1,3}$ (mg DQO/mg S)	0.06	Este trabajo*
$Y_{AD1,4}$ (mg DQO/mg S)	0.17	Este trabajo*
$Y_{AD2,1}$ (mg DQO/mg S)	0.3425	Este trabajo*
$Y_{AD2,2}$ (mg DQO/mg S)	0.2225	Este trabajo*
$f_{XI}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	Este trabajo
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$ (30°C) (d <sup>-1</sup> )	1.625	Este trabajo
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2}$ (30°C) (d <sup>-1</sup> )	5.943	Este trabajo
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,3}$ (30°C) (d <sup>-1</sup> )	1.311	Este trabajo
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,4}$ (30°C) (d <sup>-1</sup> )	1.205	Este trabajo
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1}$ (30°C) (d <sup>-1</sup> )	1.9	Este trabajo
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2}$ (30°C) (d <sup>-1</sup> )	0.7	Este trabajo
$b_{AD}$ (20°C) (d <sup>-1</sup> )	0.15	Este trabajo

Constante	Valor	Fuente
$\theta_{AD}$	1.123	Este trabajo
$k_{iO_2}$ (mg O <sub>2</sub> /l)	0.2	Este trabajo
$k_{NO_3,1}$ (mg N/l)	0.79	Este trabajo
$k_{NO_3,2}$ (mg N/l)	0.79	Este trabajo
$k_{NO_2,1}$ (mg N/l)	1.109	Este trabajo
$k_{NO_2,2}$ (mg N/l)	1.856	Este trabajo
$k_{S_2}$ (mg S/l)	1.948	Este trabajo
$k_{iS_2}$ (mg S/l)	3.437	Este trabajo
$k_{S_0}$ (mg S/l)	0.789	Este trabajo
$k_{TS}$ (mg S/l)	16.1	Este trabajo
$k_{Cl}$ (mmol C/l)	0.00001	Este trabajo
$k_{NH_4}$ (mg N/l)	0.05	Este trabajo
$k_{PO_4}$ (mg P/l)	0.01	Este trabajo
—	—	—

\*Los valores de los rendimientos han sido calculados a partir de los coeficientes estequiométricos de las reacciones presentadas en el apartado 3.3.2.1

### **3.4. Eliminación biológica de metano**

Como se ha descrito en la introducción de este trabajo (apartado 1.4.3, página 31), los microorganismos metanotróficos son capaces de emplear el metano como fuente de carbono y como fuente de energía. Dentro de este grupo están aquellos que emplean el oxígeno como aceptor de electrones (microorganismos metanotróficos aerobios) y aquellos que emplean el nitrito o el nitrato como aceptor de electrones (microorganismos DAMO).

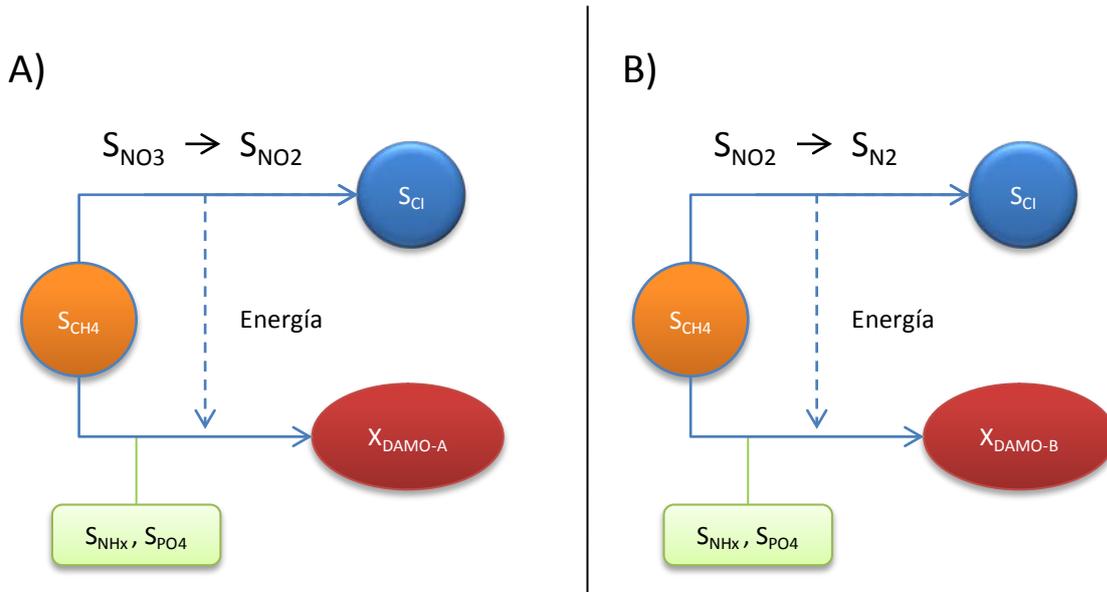
Una extensa revisión bibliográfica ha demostrado que actualmente existen algunos modelos para los procesos de crecimiento y de lisis de los microorganismos DAMO (He et al., 2013; Chen et al., 2014; 2015a; 2015b; Winkler et al., 2015) , pero desafortunadamente no ha sido así para los microorganismos metanotróficos aerobios. Partiendo del hecho de que la opción más interesante con respecto al metano disuelto presente en un efluente anaerobio consiste en plantearse su recuperación como biogás, en este trabajo se ha optado únicamente por la modelación matemática de los procesos asociados a los microorganismos DAMO.

La estructura del apartado que sigue será análoga a la adoptada para la oxidación biológica del sulfuro: se comenzará con el metabolismo de los microorganismos DAMO y se proseguirá con la estequiometría y las cinéticas de los procesos asociados. Finalmente se realizará una comparación del modelo tomado como referencia con el modelo desarrollado.

#### **3.4.1. Microorganismos DAMO**

##### **3.4.1.1. Metabolismo de los microorganismos DAMO**

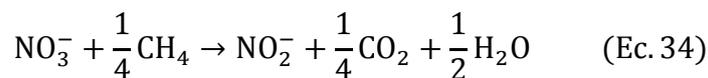
El modelo desarrollado en este trabajo ha tomado como referencia el modelo planteado en Chen et al. (2015b). De acuerdo con Chen et al. (2015b), hay dos tipos de microorganismos capaces de llevar a cabo la eliminación de metano por vía anóxica: las arqueas DAMO y las bacterias DAMO. La siguiente figura muestra los procesos de crecimiento de ambos tipos de microorganismos:



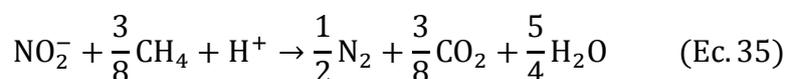
**Figura 24.** Metabolismo de los microorganismos DAMO: A) arqueas DAMO y B) bacterias DAMO

Cada uno de esos procesos consiste en lo siguiente:

- A) *Crecimiento de las arqueas DAMO:* para su crecimiento las arqueas DAMO emplean como sustrato el metano disuelto presente en el medio. Parte de ese metano es oxidado a carbono inorgánico empleando nitrato como aceptor de electrones, que se reduce a nitrito. La energía obtenida mediante esta reacción redox es empleada para la síntesis celular, siendo el propio metano la fuente de carbono. La siguiente reacción muestra el catabolismo de las arqueas DAMO (Chen et al., 2015b):



- B) *Crecimiento de las bacterias DAMO:* al igual que las arqueas DAMO, las bacterias DAMO emplean como sustrato el metano disuelto presente en el medio para su crecimiento. Parte es oxidado empleando el nitrito como aceptor de electrones, que se reduce a nitrógeno gas, y la otra parte es empleada como fuente de carbono para la síntesis celular junto con la energía liberada durante el catabolismo. La siguiente reacción muestra el catabolismo de las bacterias DAMO (Chen et al., 2015b):



#### 3.4.1.2. Estequiometría y cinéticas

Se han distinguido un total de 4 procesos para los microorganismos DAMO en los que intervienen 13 componentes: 5 solubles y 8 particulados. En la Tabla 21 (página 86) se recoge la estequiometría de estos 4 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 22 (página 78). Los valores de las constantes estequiométricas y cinéticas asociadas a los procesos de los microorganismos autótrofos desnitrificantes son los indicados en la Tabla 23 (página 88).

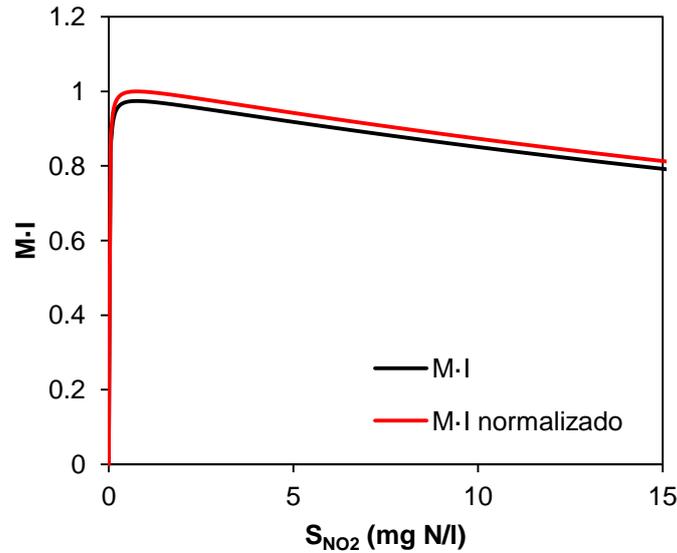
#### 3.4.1.3. Estudio comparativo de los modelos

La mayor parte de los valores de los parámetros estequiométricos y cinéticos presentados en Chen et al. (2015b) son tomados de Chen et al. (2014). Estos fueron calibrados a partir de los ensayos de laboratorio realizados en un Biorreactor de Membranas, obteniendo un buen ajuste a los datos experimentales. El resto de valores presentados han sido tomados de otras referencias. Como ocurrió con el modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes y con el de los microorganismos autótrofos desnitrificantes, el modelo desarrollado en Chen et al. (2015b) presenta una serie de inconvenientes y errores que se van a analizar con detalle a continuación:

- Las velocidades de los dos procesos de crecimiento y de lisis han sido calibradas en Chen et al. (2014) para una temperatura de 22°C. Aunque está próxima a los 20°C que constituyen la temperatura de referencia adoptada en este trabajo, en Chen et al. (2015b) no se ha tenido en cuenta el efecto de la temperatura al no plantear un factor de corrección que permita aplicar la ecuación de Arrhenius (o cualquier otra ecuación que represente el efecto de la temperatura sobre esos procesos).
- Los procesos de lisis se han planteado como procesos de respiración endógena. Este esquema coincide con el denominado modelo tradicional (Ferrer y Seco, 2007), según el cual la lisis de la biomasa produce debris y un conjunto de productos finales dándose a su vez un consumo de aceptor de electrones. Además, se ha distinguido entre una respiración endógena en condiciones aerobias y una respiración endógena en condiciones anóxicas. Sin embargo, aunque no se haya mencionado hasta el momento, el esquema adoptado para el

resto de modelos desarrollados en este trabajo se basa en el llamado modelo de lisis-recrecimiento (Ferrer y Seco, 2007). Este modelo asume que la lisis de la biomasa produce debris y materia orgánica particulada biodegradable que, tras ser hidrolizada, se encuentra biodisponible para el resto de microorganismos.

- No se tiene en cuenta el efecto de la concentración de nutrientes ( $\text{NH}_x$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sobre el crecimiento de los microorganismos DAMO. La concentración de los mismos en el medio era suficiente como para no limitar los procesos de crecimiento, de manera que no se planteó ningún término de limitación por nutrientes en las cinéticas.
- No se considera el efecto del pH. Los ensayos de Chen et al. (2014) se llevaron a cabo a un pH de 7 sobre el que se realizó un monitoreo.
- El efecto de la concentración de nitrito sobre el crecimiento de las arqueas DAMO es modelado mediante un término de inhibición aplicado al componente  $S_{\text{NO}_2}$ . Este planteamiento conlleva el problema de que no está claro hasta qué punto es el nitrito o el ácido nitroso el que ejerce un efecto inhibitor sobre el crecimiento de los microorganismos. Como se mencionó a la hora de comparar el modelo desarrollado para los microorganismos autótrofos desnitrificantes con el modelo de referencia (apartado 3.3.2.3, página 69), en Zhou et al. (2008) se llegó a la conclusión de que la inhibición del desarrollo de la biomasa guarda mucha más correlación con la concentración de ácido nitroso que con la de nitrito.
- El efecto de la concentración de nitrito sobre el crecimiento de las bacterias DAMO es modelado mediante la combinación de un término de Monod y un término de inhibición aplicados al componente  $S_{\text{NO}_2}$ . Por una parte, surge el mismo problema de si es el nitrito o el ácido nitroso el que ejerce el efecto inhibitor. Por otra parte, se comete un error al no normalizar el producto del término de Monod y el término de inhibición. Como muestra la Figura 25, el valor máximo de la combinación de ambos para las constantes presentadas en Chen et al. (2015b) está por debajo de 1, de manera que habría que haber dividido entre el máximo de esa expresión antes incluso de calibrar el modelo. Al no hacerlo, la calibración va a compensar este error matemático con el resto de constantes cinéticas. Los valores de esas constantes son  $k_{\text{NO}_2} = 0.01 \text{ mg N/l}$  y  $k_{\text{INO}_2} = 57.4 \text{ mg N/l}$ .



**Figura 25.** Valores del producto del término de Monod y del término de inhibición del componente  $S_{NO_2}$  sin normalizar y normalizado para las constantes presentadas en Chen et al. (2015b)

Todos los puntos anteriores han hecho que en este trabajo se haya desarrollado un modelo diferente que ha tomado como punto de partida el de Chen et al. (2015b). Debido a la coexistencia de diferentes tipos de microorganismos durante los ensayos de laboratorio en el Biorreactor de Membranas llevados a cabo en Chen et al. (2014) se ha decidido no calibrar las constantes del modelo desarrollado en este trabajo y adoptar las presentadas en Chen et al. (2015b). Las diferencias con respecto al modelo de Chen et al. (2015b) son las que se indican a continuación:

- Se ha tenido en cuenta el efecto de la temperatura según la ecuación de Arrhenius tomando como factor de corrección por temperatura  $\theta_{DAMO-A} = \theta_{DAMO-B} = 1.172$ . Este es el valor correspondiente a los microorganismos heterótrofos (Barat et al., 2013). Así, a partir de las velocidades de crecimiento y de lisis a 22°C es posible calcular las correspondientes a 20°C.
- Siguiendo la línea del resto de modelos planteados en este trabajo, los procesos de lisis de los microorganismos DAMO se han basado en el modelo de lisis-recrecimiento en vez del modelo tradicional.
- Se han incorporado un total de dos nuevos términos de Monod para tener en cuenta la limitación por nutrientes. Los valores de las constantes de semisaturación de los nutrientes han sido tomados de Barat et al. (2013).

- Se ha tenido en cuenta el efecto del pH sobre todos los procesos de crecimiento incorporando un término de inhibición por pH de tipo 1 ( $I_{pH1}$ ). Las constantes de este término no han sido definidas a partir de ninguna referencia ni calibradas, de modo que este término no influirá a la hora de aplicar el modelo.
- Se ha sustituido el término de inhibición del componente  $S_{NO2}$  en las cinéticas de crecimiento tanto de las arqueas DAMO como de las bacterias DAMO por un término de inhibición para la concentración de ácido nitroso ( $I_{[HNO_2]}$ ). La constante de inhibición no ha sido definida a partir de ninguna referencia ni calibrada, de modo que este término no influirá a la hora de aplicar el modelo.

Tabla 21. Estequiometría de los procesos de los microorganismos DAMO y matriz de composición de los materiales a conservar

Componente i →		S <sub>NH4</sub>	S <sub>N02</sub>	S <sub>N03</sub>	S <sub>N2</sub>	S <sub>PO4</sub>	S <sub>Cl</sub>	S <sub>CH4</sub>	X <sub>S</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>DAMO-A</sub>	X <sub>DAMO-B</sub>	X <sub>SST</sub>	S <sub>HT</sub>	
		mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg P/l	mmol C/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg DQO/l	mg SST/l	mmol H <sup>+</sup> /l	
Proceso j ↓															
37) Crec. X <sub>DAMO-A</sub>		U <sub>NH4</sub> <sup>37</sup>	$-14/16 \cdot (1 - 1/Y_{DAMO-A})$	$14/16 \cdot (1 - 1/Y_{DAMO-A})$	-	U <sub>PO4</sub> <sup>37</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>37</sup>	$-1/Y_{DAMO-A}$	-	-	1	-	U <sub>SST</sub> <sup>37</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>37</sup>	
38) Lisis X <sub>DAMO-A</sub>		U <sub>NH4</sub> <sup>38</sup>	-	-	-	U <sub>PO4</sub> <sup>38</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>38</sup>	-	1-f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>	-1	-	U <sub>SST</sub> <sup>38</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>38</sup>	
39) Crec. X <sub>DAMO-B</sub>		U <sub>NH4</sub> <sup>39</sup>	$28/48 \cdot (1 - 1/Y_{DAMO-B})$	-	$-28/48 \cdot (1 - 1/Y_{DAMO-B})$	U <sub>PO4</sub> <sup>39</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>39</sup>	$-1/Y_{DAMO-B}$	-	-	-	1	U <sub>SST</sub> <sup>39</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>39</sup>	
40) Lisis X <sub>DAMO-B</sub>		U <sub>NH4</sub> <sup>40</sup>	-	-	-	U <sub>PO4</sub> <sup>40</sup>	U <sub>Cl</sub> <sup>40</sup>	-	1-f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>	-	-1	U <sub>SST</sub> <sup>40</sup>	U <sub>HT</sub> <sup>40</sup>	
Materiales a conservar	DQO	0	-48/14	-64/14	-48/28	0	0	1	1	1	1	1	0	0	
	N	1	1	1	1	0	0	0	i <sub>NXS</sub>	i <sub>NXI</sub>	i <sub>NBM</sub>	i <sub>NBM</sub>	0	0	
	P	0	0	0	0	1	0	0	i <sub>PXS</sub>	i <sub>PXI</sub>	i <sub>PBM</sub>	i <sub>PBM</sub>	0	0	
	C	0	0	0	0	0	1	1/64	i <sub>CXS</sub>	i <sub>CXI</sub>	i <sub>CBM</sub>	i <sub>CBM</sub>	0	0	
	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	SST	0	0	0	0	0	0	0	0	i <sub>SSTXS</sub>	i <sub>SSTXI</sub>	i <sub>SSTBM</sub>	i <sub>SSTBM</sub>	-1	0
	H <sup>+</sup>	-1/14	1/14	1/14	0	3/31	2	0	0	0	0	0	0	0	-1

**Tabla 22.** Expresiones cinéticas de los procesos de los microorganismos DAMO

Procesos	Expresiones cinéticas
37) Crecimiento $X_{\text{DAMO-A}}$	$\frac{dX_{\text{DAMO-A}}}{dt} = \mu_{\text{DAMO-A}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{NO}_3} \cdot M_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{NH}_4} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot X_{\text{DAMO-A}} \cdot I_{[\text{HNO}_2]} \cdot I_{\text{pH1}}$
38) Lisis $X_{\text{DAMO-A}}$	$\frac{dX_{\text{DAMO-A}}}{dt} = b_{\text{DAMO-A}} \cdot X_{\text{DAMO-A}}$
39) Crecimiento $X_{\text{DAMO-B}}$	$\frac{dX_{\text{DAMO-B}}}{dt} = \mu_{\text{DAMO-B}} \cdot I_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{NO}_2} \cdot M_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{NH}_4} \cdot M_{\text{PO}_4} \cdot X_{\text{DAMO-B}} \cdot I_{[\text{HNO}_2]} \cdot I_{\text{pH1}}$
40) Lisis $X_{\text{DAMO-B}}$	$\frac{dX_{\text{DAMO-B}}}{dt} = b_{\text{DAMO-B}} \cdot X_{\text{DAMO-B}}$

**Tabla 23.** Constantes estequiométricas y cinéticas de los microorganismos DAMO

Constante	Valor	Fuente
$Y_{\text{DAMO-A}}$ (mg DQO/mg DQO)	0.071	Chen et al. (2015)
$Y_{\text{DAMO-B}}$ (mg DQO/mg DQO)	0.055	Chen et al. (2015)
$f_{\text{XI}}$ (mg DQO/mg DQO)	0.1	Chen et al. (2015)
$\mu_{\text{DAMO-A}}(22^{\circ}\text{C})$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.03624	Chen et al. (2015)
$b_{\text{DAMO-A}}(22^{\circ}\text{C})$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.00432	Chen et al. (2015)
$\theta_{\text{DAMO-A}}$	1.072	Este trabajo
$k_{\text{O}_2,\text{A}}$ (mg $\text{O}_2/\text{l}$ )	0.64	Chen et al. (2015)
$k_{\text{NO}_3}$ (mg N/l)	0.11	Chen et al. (2015)
$k_{\text{CH}_4,\text{A}}$ (mg DQO/l)	5.888	Chen et al. (2015)
$k_{\text{NH}_4,\text{A}}$ (mg N/l)	0.05	Este trabajo

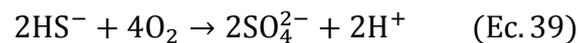
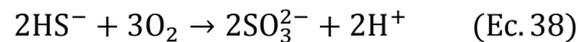
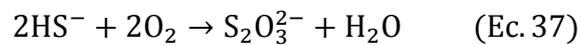
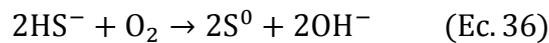
Constante	Valor	Fuente
$k_{\text{PO}_4,\text{A}}$ (mg P/l)	0.01	Este trabajo
$\mu_{\text{DAMO-B}}(22^{\circ}\text{C})$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.0432	Chen et al. (2015)
$b_{\text{DAMO-B}}(22^{\circ}\text{C})$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.00432	Chen et al. (2015)
$\theta_{\text{DAMO-B}}$	1.072	Este trabajo
$k_{\text{O}_2,\text{B}}$ (mg $\text{O}_2/\text{l}$ )	0.64	Chen et al. (2015)
$k_{\text{NO}_2}$ (mg N/l)	0.01	Chen et al. (2015)
$k_{\text{CH}_4,\text{B}}$ (mg DQO/l)	5.888	Chen et al. (2015)
$k_{\text{NH}_4,\text{B}}$ (mg N/l)	0.05	Este trabajo
$k_{\text{PO}_4,\text{B}}$ (mg P/l)	0.01	Este trabajo
—	—	—

### 3.5. Procesos físico-químicos

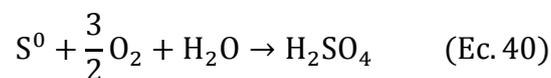
Dentro de este apartado se van a desarrollar los modelos de oxidación química del sulfuro y de desabsorción de gases. Se trata de procesos que no tienen lugar por vía biológica pero que igualmente afectan a las concentraciones de diversos componentes y especies. En primer lugar se desarrollará el modelo de oxidación química del sulfuro, para seguidamente cerrar el apartado con el modelo de desabsorción de gases.

#### 3.5.1. Oxidación química del sulfuro

El proceso de oxidación química del sulfuro empleando oxígeno en aguas residuales ya ha sido estudiado con anterioridad (Nielsen et al., 2003). De acuerdo con Nielsen et al. (2003), la estequiometría de la oxidación química del sulfuro es complicada debido a la variedad de productos finales e intermedios que se producen como consecuencia del proceso. Los productos finales e intermedios mayoritarios en la oxidación química del sulfuro son el azufre elemental, el tiosulfato, el sulfito y el sulfato, que se forman de acuerdo a las siguientes reacciones (Nielsen et al., 2003):



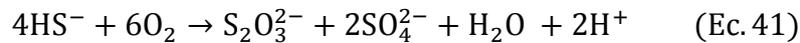
En el ión sulfato el átomo de azufre se encuentra en su mayor estado de oxidación (+6), de manera que no se producirá ningún proceso de oxidación química del sulfato posterior. Por su parte, se ha comprobado que la oxidación química del tiosulfato y el sulfito tienen lugar a una velocidad significativamente menor que la oxidación del sulfuro en medio acuoso, y en especial el tiosulfato, que es oxidado muy lentamente y puede ser considerado un producto de reacción estable dependiendo de la escala temporal considerada (Nielsen et al., 2003). En el caso del azufre elemental, la oxidación química en medio acuoso también ha sido estudiada y viene dada por la siguiente reacción (Habashi y Bauer, 1966):



Este último proceso es de importancia en lo concerniente a las industrias química y metalúrgica, y depende fundamentalmente de la temperatura y de la presión parcial del oxígeno, requiriéndose valores de temperatura por encima de 130°C (Habashi y Bauer, 1966). Así, en el ámbito del tratamiento de aguas residuales se puede considerar que el azufre elemental es un producto estable de la oxidación química del sulfuro, aunque como ya se ha expuesto al estudiar el modelo de oxidación biológica del sulfuro (apartado 3.3), el azufre elemental es un producto intermedio que se acumula intracelularmente en el caso de los microorganismos sulfuro-oxidantes y extracelularmente en el caso de los microorganismos autótrofos desnitrificantes, y que posteriormente es oxidado a sulfato por tales microorganismos.

### 3.5.1.1. Selección del modelo

En Nielsen et al. (2006) se llevaron a cabo un total de 12 experimentos con 3 aguas residuales diferentes, concluyendo que el sulfato y el tiosulfato eran los principales productos de la oxidación química del sulfuro. Así, la reacción total de oxidación del sulfuro vendría dada por la suma de las ecuaciones 37 y 39:



La expresión cinética de este proceso viene dada por la siguiente ecuación (adaptada de Nielsen et al., 2006):

$$r_{\text{S}_2\text{c}} = k_{\text{S}_2}(\text{pH}) \cdot \theta_{\text{ox}}^{T-20} \cdot \text{S}_{\text{S}_2}^{\text{mc}} \cdot \text{S}_{\text{O}_2}^{\text{nc}} \quad (\text{Ec. 42})$$

Donde  $\theta_{\text{ox}}$  es el factor de corrección por temperatura de la ecuación de Arrhenius,  $T$  es la temperatura en °C,  $\text{mc}$  es el orden de reacción de la oxidación química del sulfuro con respecto al sulfuro y  $\text{nc}$  es el orden de reacción de la oxidación química del sulfuro con respecto al oxígeno. El primer término,  $k_{\text{S}_2}(\text{pH})$ , es la velocidad de reacción de la oxidación química del sulfuro y está expresada en  $\text{d}^{-1} \cdot (\text{mg S/l})^{1-\text{mc}} \cdot (\text{mg O}_2/\text{l})^{-\text{nc}}$ . Esta velocidad vendría dada por la siguiente ecuación (adaptada de Nielsen et al., 2006):

$$k_{\text{S}_2}(\text{pH}) = \frac{k_{\text{H}_2\text{Sc}} + k_{\text{HS}^-c} \cdot K_{\text{a1}} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{\text{a1}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (\text{Ec. 43})$$

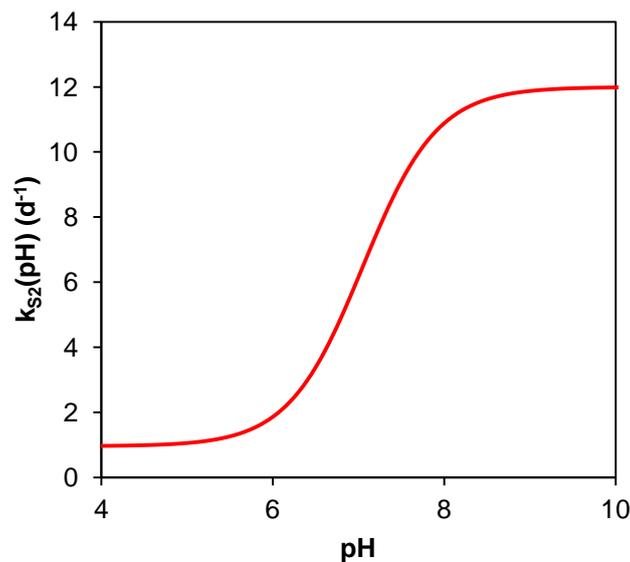
Donde  $k_{\text{H}_2\text{Sc}}$  es la velocidad de reacción de la oxidación química del ácido sulfhídrico en  $\text{d}^{-1} \cdot (\text{mg S/l})^{1-\text{mc}} \cdot (\text{mg O}_2/\text{l})^{-\text{nc}}$ ,  $k_{\text{HS}^-c}$  es la velocidad de reacción de la oxidación química del hidrogenosulfuro en  $\text{d}^{-1} \cdot (\text{mg S/l})^{1-\text{mc}} \cdot (\text{mg O}_2/\text{l})^{-\text{nc}}$  y  $K_{\text{a1}}$  la primera

constante de disociación del ácido sulfhídrico. Estos parámetros presentan los valores que se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 24.** Valores de los parámetros del término  $k_{S_2}(\text{pH})$  (tomados de Nielsen et al., 2006)

Parámetro	Valor	Unidades
$k_{H_2S_c}$	0.96	$\text{d}^{-1} \cdot (\text{mg S/l})^{1-mc} \cdot (\text{mg O}_2/\text{l})^{-nc}$
$k_{HS^-_c}$	12	$\text{d}^{-1} \cdot (\text{mg S/l})^{1-mc} \cdot (\text{mg O}_2/\text{l})^{-nc}$
$K_{a1} (25^\circ\text{C})$	$8.913 \cdot 10^{-8}$	—

Para esos valores de los parámetros, la curva de  $k_{S_2}$  en función del pH sería la siguiente:



**Figura 26.** Curva de  $k_{S_2}$  en función del pH

Así, la velocidad de reacción de la oxidación química del sulfuro es significativamente más rápida a pH básicos que a pH ácidos, lo que concuerda con otras investigaciones (Nielsen et al., 2006).

Por otro lado, en Mora et al. (2016) se llevó a cabo un estudio de la oxidación química del sulfuro para incorporar este proceso a los asociados a los microorganismos sulfuro-oxidantes. En el ensayo que llevaron a cabo se realizó un monitoreo de las concentraciones de tiosulfato y sulfato, encontrando que se producía una mínima

cantidad de tiosulfato y que la producción de sulfato no era significativa. Por lo tanto, la estequiometría de la oxidación química del sulfuro vendría dada por la ecuación 37, y la expresión cinética del proceso sería (adaptada de Mora et al., 2016):

$$r_{S_2c} = k_{S_2} \cdot S_{S_2}^{\delta} \quad (\text{Ec. 44})$$

Donde  $k_{S_2}$  es la velocidad de reacción de la oxidación química del sulfuro y está expresada en  $d^{-1} \cdot (\text{mg S/l})^{1-\beta}$ , y  $\delta$  es el orden de reacción de la oxidación química del sulfuro con respecto al sulfuro.

A la vista de toda esta información en este trabajo se ha optado por considerar el modelo planteado en Nielsen et al. (2006) debido a que es un modelo más completo que el de Mora et al. (2016). Concretamente, en el modelo de Nielsen et al. 2006) se tienen en cuenta los aspectos que se listan a continuación y que no son considerados en el Mora et al. (2016):

- El efecto tanto de la concentración de  $S_{S_2}$  como de la de  $S_{O_2}$  en la cinética del proceso de oxidación química, y no solamente el efecto de la concentración de  $S_{S_2}$ .
- El efecto del pH sobre la velocidad de oxidación química.
- El efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación química.

En el siguiente apartado se va a presentar la estequiometría y la cinética del proceso de oxidación química del sulfuro, y como se acaba de mencionar, el modelo desarrollado en este trabajo se ha formulado tomando como referencia el de Nielsen et al. (2006).

### 3.5.1.2. Estequiometría y cinéticas

En el proceso de oxidación química del sulfuro intervienen 5 componentes, todos ellos solubles. En la Tabla 25 se recoge la estequiometría del proceso junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Los coeficientes estequiométricos han sido determinados a partir de la ecuación 41 a excepción del correspondiente al componente  $S_{HT}$ , que se ha determinado aplicando la ecuación de continuidad del protón. Por su parte, la expresión cinética de este proceso es la que figura en la Tabla 26. Los valores de las constantes cinéticas son los indicados en la Tabla 27.

**Tabla 25.** Estequiometría del proceso de oxidación química del sulfuro

Componente i →		S <sub>O2</sub>	S <sub>S2</sub>	S <sub>TS</sub>	S <sub>S04</sub>	S <sub>HT</sub>
		mg O <sub>2</sub> /l	mg S/l	mg S/l	mg S/l	mmol H <sup>+</sup> /l
Proceso j ↓						
41) Ox. química S <sub>S2</sub>		-3/2	-1	1/2	1/2	U <sub>HT</sub> <sup>41</sup>
Materiales a conservar	DQO	-1	0	-1	-2	0
	S	0	1	1	1	0
	H <sup>+</sup>	0	2/32	2/64	2/32	-1

**Tabla 26.** Expresión cinética del proceso de oxidación química del sulfuro

Proceso	Expresión cinética
41) Ox. química S <sub>S2</sub>	$\frac{dS_{S2}}{dt} = \frac{k_{H_2S_c} + k_{HS^-c} \cdot K_{a1} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \cdot \theta_{ox}^{T-20} \cdot S_{S2}^{mc} \cdot S_{O2}^{nc}$

**Tabla 27.** Valores de las constantes cinéticas del proceso de oxidación química del sulfuro (valores obtenidos de Nielsen et al., 2006)

Constante	Valor
k <sub>H<sub>2</sub>S<sub>c</sub></sub> (d <sup>-1</sup> ·(mg O <sub>2</sub> /l) <sup>-0.1</sup> )	0.96
k <sub>HS<sup>-</sup>c</sub> (d <sup>-1</sup> ·(mg O <sub>2</sub> /l) <sup>-0.1</sup> )	12
K <sub>a1</sub> (25°C)*	8.913·10 <sup>-8</sup>
mc	1
nc	0.1
θ <sub>ox</sub>	1.072

\*Los valores de la primera constante de disociación del ácido sulfhídrico se calcularán al aplicar las ecuaciones de equilibrio químico.

### 3.5.2. Procesos de desabsorción de gases

#### 3.5.2.1. Ley de Henry

El proceso de desabsorción de un gas disuelto en el agua consiste en un flujo de dicho gas desde la fase líquida hacia la fase gaseosa. Este proceso tiene lugar cuando la concentración de dicho gas en el agua es mayor que la concentración de saturación, y esta viene marcada por la ley de Henry (Sander, 1999):

$$H_e = \frac{c}{p} \quad (\text{Ec. 45})$$

Donde  $H_e$  es la constante de Henry en M/atm,  $p$  es la presión parcial del gas en atm y  $c$  es la concentración del gas en saturación expresada en M. Cuando la concentración del gas en el agua está por debajo de la concentración de saturación, la transferencia de gas entre la fase líquida y la fase gaseosa sigue un sentido contrario al anterior: ahora el flujo sería desde la fase gaseosa hacia la fase líquida. La transferencia de gas entre ambas fases tendrá lugar hasta que se alcance la concentración de saturación, llegando de este modo a una situación de equilibrio. Esta concentración de saturación depende fundamentalmente de la temperatura, la altitud y la salinidad (Chapra, 1997).

#### 3.5.2.2. Estequiometría y cinéticas

A continuación se mostrarán los componentes y especies del modelo matemático desarrollado en este trabajo que se van a ver afectados por este fenómeno:

- $S_{O_2}$ : concentración de oxígeno disuelto.
- $S_{[NH_3]}$ : concentración de amoníaco en mg N/l. Se calcula a partir del componente  $S_{NH_x}$  por equilibrio químico, como se verá en el apartado 3.6.1.2.
- $S_{N_2}$ : concentración de nitrógeno gas.
- $S_{[CO_2]}$ : concentración de dióxido de carbono mmol C/l. Se calcula a partir del componente  $S_{C_i}$  por equilibrio químico, como se verá en el apartado 3.6.1.5.
- $S_{[H_2S]}$ : concentración de ácido sulfhídrico en mg S/l. Se calcula a partir del componente  $S_{S_2}$  por equilibrio químico, como se verá en el apartado 3.6.1.6.
- $S_{CH_4}$ : concentración de metano.

Así, se han distinguido un total de 6 procesos de desabsorción en los que intervienen 7 componentes, todos ellos solubles. En la Tabla 29 (página 97) se recoge la estequiometría de estos 6 procesos junto con la matriz de composición de los materiales a conservar. Por su parte, las expresiones cinéticas de esos procesos son las que figuran en la Tabla 30 (página 98). El cálculo de las constantes cinéticas se llevará a cabo en el siguiente apartado.

### 3.5.2.3. Cálculo de las constantes cinéticas

Son dos las constantes cinéticas a determinar para cada gas: el coeficiente de transferencia del gas,  $K_{La}$  ( $d^{-1}$ ), y la concentración del gas en saturación,  $S^*$  (uds. del componente/especie).

#### A) Coeficiente de transferencia de los gases

El coeficiente de transferencia de un gas disuelto en el agua depende de la superficie de contacto entre la fase líquida y la fase gaseosa y de la agitación de la fase líquida.

#### B) Concentración en saturación de los gases

La concentración en saturación de los componentes y especies del modelo que se ven afectados por el proceso de desabsorción ha sido calculada aplicando la ley de Henry (ec. 45). Así, por una parte ha sido necesario determinar la presión parcial del gas en cuestión, y por otra parte la constante de Henry.

La presión parcial de un gas en una mezcla de gases viene dada por la ley de Dalton, de modo que la presión parcial del gas  $i$  en una mezcla de  $n$  gases vendría dada por:

$$p_i = x_i \cdot p_T \quad (\text{Ec. 46})$$

Cumpléndose que:

$$\sum_{i=1}^n p_i = p_T \quad (\text{Ec. 47})$$

Donde  $p_i$  es la presión parcial del gas  $i$  en atm,  $p_T$  es la presión total de mezcla de gases en atmósferas y  $x_i$  es la fracción molar del gas  $i$  en la mezcla de gases. En la

siguiente tabla se recogen los valores de fracción molar en el aire de los distintos componentes y especies sometidos al proceso de desabsorción:

**Tabla 28.** Fracción molar porcentual en el aire de los componentes y especies del modelo gaseosos (valores tomados de Mackenzie (2011))

Componente / Especie	x (mol/mol·100)
S <sub>O2</sub>	20.947
S <sub>[NH3]</sub>	0.0000003
S <sub>N2</sub>	78.084
S <sub>[CO2]</sub>	0.036
S <sub>[H2S]</sub>	≈ 0*
S <sub>CH4</sub>	0.00017

\* El valor para el ácido sulfhídrico ha sido adoptado en este trabajo a la vista de que su concentración en el aire se puede considerar nula

Por lo tanto, asumiendo una presión atmosférica de referencia de 1 atm ( $p_T = 1$  atm), es posible calcular la presión parcial de cada gas en la atmósfera.

Los valores de la constante de Henry se encuentran tabulados en Sander (1999) para una temperatura de referencia igual a 298.15 K. En Sander (1999) también se establece una relación de dependencia de la constante de Henry con la temperatura que viene dada por la siguiente expresión:

$$He(T) = He_{ref} \cdot \exp\left(\frac{d \ln(He)}{d(1/T)} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (\text{Ec. 48})$$

Donde T es la temperatura en K,  $T_{ref}$  es la temperatura de referencia en K,  $He_{ref}$  es la constante de Henry a la temperatura de referencia y el término  $\frac{d \ln(He)}{d(1/T)}$  representa la variación del logaritmo neperiano de la constante de Henry con respecto a la inversa de la temperatura. Esta relación será empleada en el modelo desarrollado en este trabajo para obtener el valor de la concentración de saturación de un gas con respecto a la temperatura. En la Tabla 31 (página 99) se recogen los valores de la constante de Henry y de las concentraciones de saturación de los distintos gases.

Tabla 29. Estequiometría de los procesos de desabsorción de gases

Componente i →		S <sub>O2</sub>	S <sub>NH4</sub>	S <sub>N2</sub>	S <sub>Cl</sub>	S <sub>S2-</sub>	S <sub>CH4</sub>	S <sub>HT</sub>
		mg O <sub>2</sub> /l	mg N/l	mg N/l	mmol C/l	mg S/l	mg DQO/l	mmol H <sup>+</sup> /l
Proceso j ↓								
42) Desabsorción de S <sub>O2</sub>		-1	-	-	-	-	-	-
43) Desabsorción de S <sub>[NH3]</sub>		-	-1	-	-	-	-	U <sub>HT</sub> <sup>43</sup>
44) Desabsorción de S <sub>N2</sub>		-	-	-1	-	-	-	-
45) Desabsorción de S <sub>[CO2]</sub>		-	-	-	-1	-	-	U <sub>HT</sub> <sup>45</sup>
46) Desabsorción de S <sub>[H2S]</sub>		-	-	-	-	-1	-	U <sub>HT</sub> <sup>46</sup>
47) Desabsorción de S <sub>CH4</sub>		-	-	-	-	-	-1	-
Material a conservar	H <sup>+</sup>	0	-1/14	0	2	2/32	0	-1

**Tabla 30.** Expresiones cinéticas de los procesos de desabsorción de gases

Procesos	Expresiones cinéticas
42) Desabsorción de $S_{O_2}$	$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_{La,O_2} \cdot (S_{O_2} - S_{O_2}^*)$
43) Desabsorción de $S_{[NH_3]}$	$\frac{dS_{[NH_3]}}{dt} = K_{La,NH_3} \cdot (S_{[NH_3]} - S_{[NH_3]}^*)$
44) Desabsorción de $S_{N_2}$	$\frac{dS_{N_2}}{dt} = K_{La,N_2} \cdot (S_{N_2} - S_{N_2}^*)$
45) Desabsorción de $S_{[CO_2]}$	$\frac{dS_{[CO_2]}}{dt} = K_{La,CO_2} \cdot (S_{[CO_2]} - S_{[CO_2]}^*)$
46) Desabsorción de $S_{[H_2S]}$	$\frac{dS_{[H_2S]}}{dt} = K_{La,H_2S} \cdot (S_{[H_2S]} - S_{[H_2S]}^*)$
47) Desabsorción de $S_{CH_4}$	$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = K_{La,CH_4} \cdot (S_{CH_4} - S_{CH_4}^*)$

**Tabla 31.** Valores de la constante de Henry y de las concentraciones de saturación referidos a una temperatura de 298.15 K

Componente / Especie	He (M/atm)	$\frac{d \ln(\text{He})}{d (1/T)}$	S*	
			Valor	Unidades
S <sub>O2</sub>	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1700	8.714	mg O <sub>2</sub> /l
S <sub>[NH3]</sub>	$5.8 \cdot 10^1$	4100	$2.436 \cdot 10^{-3}$	mg N/l
S <sub>N2</sub>	$6.5 \cdot 10^{-4}$	1300	14.211	mg N/l
S <sub>[CO2]</sub>	$3.4 \cdot 10^{-2}$	2400	$1.224 \cdot 10^{-2}$	mmol C/l
S <sub>[H2S]</sub>	$1 \cdot 10^{-1}$	2100	≈ 0	mg S/l
S <sub>CH4</sub>	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1600	$1.523 \cdot 10^{-4}$	mg DQO/l

### 3.6. Equilibrio químico

Como se ha visto a la hora de plantear las expresiones cinéticas en los apartados anteriores, la mayor parte de los procesos biológicos e incluso la oxidación química del sulfuro se ven afectados por el pH, que viene dado por las reacciones ácido-base que se producen en el medio. De este modo se puede decir que las reacciones ácido-base influyen en la velocidad de los procesos biológicos y químicos, los cuales a su vez modifican las reacciones ácido-base.

Para incluir las reacciones ácido-base en el modelo existen dos opciones: considerar las reacciones como procesos que vienen definidos por una estequiometría y unas cinéticas en las que intervienen una serie de componentes; o asumir que se alcanza el equilibrio químico instantáneo. Esta última modalidad será la adoptada en este trabajo, y es lo que en la literatura también se conoce como equilibrio local (Chapra, 1997). Asumir que se alcanza el equilibrio químico para las reacciones ácido-base supone que no se trataría de procesos propiamente dichos, sino de estados, concretamente estados de equilibrio. De este modo, estas reacciones estarían definidas mediante un conjunto de ecuaciones algebraicas (ecuaciones de equilibrio químico) y no mediante ecuaciones diferenciales (cinéticas).

Los componentes del modelo que participan en las reacciones ácido-base son los que se especifican a continuación:  $S_A$ ,  $S_{NHx}$ ,  $S_{NO2}$ ,  $S_{PO4}$ ,  $S_{Cl}$ ,  $S_{S2}$ ,  $S_{TS}$  y  $S_{SO4}$ . Así, para cada componente se plantearían dos ecuaciones: en primer lugar la ecuación de balance de masas, que expresa el valor de cada componente como suma de las concentraciones de las especies que lo integran; y en segundo lugar la ley de acción de masas, que marca la relación existente entre las distintas especies que integran el componente mediante una constante de equilibrio químico. En caso de existir más de una reacción de equilibrio para el componente tratado, se planteará la ley de acción de masas tantas veces como reacciones de equilibrio existan.

A diferencia de Barat et al. (2013) en este trabajo, por sencillez, se ha decidido calcular la concentración de protones libres,  $S_{[H^+]}$ , a partir de un valor fijo de pH. Ciertamente, al igual que en Barat et al. (2013), el modelo desarrollado en este trabajo considera el componente  $S_{HT}$ , pero únicamente se ha hecho así por tal de presentar una estequiometría lo más completa posible.

En el siguiente apartado se plantearán la ecuación de balance de masas y la ley de acción de masas para cada uno de los componentes indicados anteriormente. El cálculo de las constantes de equilibrio será descrito posteriormente.

### 3.6.1. Ecuaciones de equilibrio químico

#### 3.6.1.1. Componente S<sub>A</sub>

##### A) Balance de masas

$$S_A = S_{[\text{CH}_3\text{COOH}]} + S_{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (\text{Ec. 49})$$

Donde  $S_{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  (mg DQO/l) es la concentración de la especie ácido acético y  $S_{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$  (mg DQO/l) es la concentración de la especie acetato.

##### B) Ley de acción de masas



$$k_{\text{eq-SA}} = \frac{S_{[\text{CH}_3\text{COOH}]}}{S_{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot S_{[\text{H}^+]}} \quad (\text{Ec. 51})$$

Donde  $k_{\text{eq-SA}}$  es la constante de equilibrio del ácido acético.

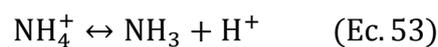
#### 3.6.1.2. Componente S<sub>NHx</sub>

##### A) Balance de masas

$$S_{\text{NHx}} = S_{[\text{NH}_3]} + S_{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{Ec. 52})$$

Donde  $S_{[\text{NH}_3]}$  (mg N/l) es la concentración de la especie amoníaco y  $S_{[\text{NH}_4^+]}$  (mg N/l) es la concentración de la especie amonio.

##### B) Ley de acción de masas



$$k_{\text{eq-SNHx}} = \frac{S_{[\text{NH}_3]} \cdot S_{[\text{H}^+]}}{S_{[\text{NH}_4^+]}} \quad (\text{Ec. 54})$$

Donde  $k_{\text{eq-SNHx}}$  es la constante de equilibrio del amoníaco.

**3.6.1.3. Componente S<sub>NO2</sub>**A) Balance de masas

$$S_{NO2} = S_{[HNO_2]} + S_{[NO_2^-]} \quad (\text{Ec. 55})$$

Donde  $S_{[HNO_2]}$  (mg N/l) es la concentración de la especie ácido nitroso y  $S_{[NO_2^-]}$  (mg N/l) es la concentración de la especie nitrito.

B) Ley de acción de masas

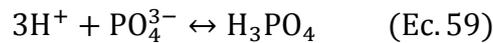
$$k_{eq-SNO2} = \frac{S_{[HNO_2]}}{S_{[NO_2^-]} \cdot S_{[H^+]}} \quad (\text{Ec. 57})$$

Donde  $k_{eq-SNO2}$  es la constante de equilibrio del ácido nitroso.

**3.6.1.4. Componente S<sub>PO4</sub>**A) Balance de masas

$$S_{PO4} = S_{[H_3PO_4]} + S_{[H_2PO_4^-]} + S_{[HPO_4^{2-}]} + S_{[PO_4^{3-}]} \quad (\text{Ec. 58})$$

Donde  $S_{[H_3PO_4]}$  (mg P/l) es la concentración de la especie ácido fosfórico,  $S_{[H_2PO_4^-]}$  (mg P/l) es la concentración de la especie dihidrogenofosfato,  $S_{[HPO_4^{2-}]}$  (mg P/l) es la concentración de hidrogenofosfato y  $S_{[PO_4^{3-}]}$  (mg P/l) es la concentración de fosfato.

B) Ley de acción de masas

$$k_{eq1-SPO4} = \frac{S_{[H_3PO_4]}}{S_{[PO_4^{3-}]} \cdot (S_{[H^+]})^3} \quad (\text{Ec. 60})$$

\*\*\*\*\*



$$k_{eq2-SPO4} = \frac{S_{[H_2PO_4^-]}}{S_{[PO_4^{3-}]} \cdot (S_{[H^+]})^2} \quad (\text{Ec. 62})$$

\*\*\*\*\*



$$k_{\text{eq3-SPO}_4} = \frac{S_{[\text{HPO}_4^{2-}]}}{S_{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot S_{[\text{H}^+]}} \quad (\text{Ec. 64})$$

Donde  $k_{\text{eq1-SPO}_4}$  es la constante de equilibrio del ácido fosfórico,  $k_{\text{eq2-SPO}_4}$  es la constante de equilibrio del dihidrogenofosfato y  $k_{\text{eq3-SPO}_4}$  es la constante de equilibrio del hidrogenofosfato.

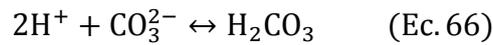
### 3.6.1.5. Componente $S_{\text{Cl}}$

#### A) Balance de masas

$$S_{\text{Cl}} = S_{[\text{H}_2\text{CO}_3]} + S_{[\text{HCO}_3^-]} + S_{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (\text{Ec. 65})$$

Donde  $S_{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$  (mmol C/l) es la concentración de la especie ácido carbónico,  $S_{[\text{HCO}_3^-]}$  (mmol C/l) es la concentración de la especie bicarbonato y  $S_{[\text{CO}_3^{2-}]}$  (mmol C/l) es la concentración de la especie carbonato.

#### B) Ley de acción de masas



$$k_{\text{eq1-SCl}} = \frac{S_{[\text{H}_2\text{CO}_3]}}{S_{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot (S_{[\text{H}^+]})^2}} \quad (\text{Ec. 67})$$

\*\*\*\*\*



$$k_{\text{eq2-SCl}} = \frac{S_{[\text{HCO}_3^-]}}{S_{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot S_{[\text{H}^+]}} \quad (\text{Ec. 69})$$

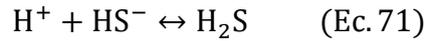
Donde  $k_{\text{eq1-SCl}}$  es la constante de equilibrio del ácido carbónico y  $k_{\text{eq2-SCl}}$  es la constante de equilibrio del bicarbonato.

### 3.6.1.6. Componente $S_{\text{S}_2}$

#### A) Balance de masas

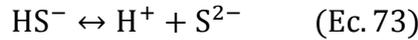
$$S_{\text{S}_2} = S_{[\text{H}_2\text{S}]} + S_{[\text{HS}^-]} + S_{[\text{S}^{2-}]} \quad (\text{Ec. 70})$$

Donde  $S_{[\text{H}_2\text{S}]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie ácido sulfhídrico,  $S_{[\text{HS}^-]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie hidrogenosulfuro y  $S_{[\text{S}^{2-}]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie sulfuro.

B) Ley de acción de masas

$$k_{\text{eq1-SS2}} = \frac{S_{[\text{H}_2\text{S}]}}{S_{[\text{HS}^-]} \cdot S_{[\text{H}^+]}} \quad (\text{Ec. 72})$$

\*\*\*\*\*



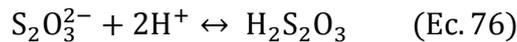
$$k_{\text{eq2-SS2}} = \frac{S_{[\text{H}^+]} \cdot S_{[\text{S}^{2-}]}}{S_{[\text{HS}^-]}} \quad (\text{Ec. 74})$$

Donde  $k_{\text{eq1-SS2}}$  es la constante de equilibrio del ácido sulfhídrico y  $k_{\text{eq2-SS2}}$  es la constante de equilibrio del hidrogenosulfuro.

**3.6.1.7. Componente S<sub>TS</sub>**A) Balance de masas

$$S_{\text{TS}} = S_{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]} + S_{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]} + S_{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \quad (\text{Ec. 75})$$

Donde  $S_{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie ácido tiosulfúrico,  $S_{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie hidrogenotiosulfato y  $S_{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie tiosulfato.

B) Ley de acción de masas

$$k_{\text{eq1-STs}} = \frac{S_{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]}}{S_{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \cdot (S_{[\text{H}^+]})^2} \quad (\text{Ec. 77})$$

\*\*\*\*\*



$$k_{\text{eq2-STs}} = \frac{S_{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]}}{S_{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \cdot S_{[\text{H}^+]}} \quad (\text{Ec. 79})$$

Donde  $k_{\text{eq1-STs}}$  es la constante de equilibrio del ácido tiosulfúrico y  $k_{\text{eq2-STs}}$  es la constante de equilibrio del hidrogenotiosulfato.

### 3.6.1.8. Componente $S_{SO_4}$

#### A) Balance de masas

$$S_{SO_4} = S_{[HSO_4^-]} + S_{[SO_4^{2-}]} \quad (\text{Ec. 80})$$

Donde  $S_{[HSO_4^-]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie bisulfato y  $S_{[SO_4^{2-}]}$  (mg S/l) es la concentración de la especie sulfato. Como el ácido sulfúrico es un ácido fuerte, este se encuentra disociado completamente en un medio acuoso. Por lo tanto, no se ha tenido en cuenta su concentración como especie.

#### B) Ley de acción de masas



$$k_{eq-SSO_4} = \frac{S_{[HSO_4^-]}}{S_{[H^+]} \cdot S_{[SO_4^{2-}]}} \quad (\text{Ec. 82})$$

Donde  $k_{eq-SSO_4}$  es la constante de equilibrio del bisulfato.

### 3.6.2. Constantes de equilibrio químico

El cálculo de las constantes de equilibrio químico se ha llevado a cabo a partir de las ecuaciones del software Visual MINTEQ (Gustafsson, 2012) que consiste en una adaptación de MINTEQ2 (Allison et al., 1991) para un entorno de Windows. En él se incluye una base de datos con las constantes de equilibrio de numerosas reacciones para una temperatura de 25 °C. En el caso de una temperatura diferente, el programa incorpora dos esquemas para corregir por temperatura las constantes de equilibrio: cuando en la base de datos termodinámica figuran los datos necesarios, el cálculo de la constante de equilibrio como función de la temperatura se lleva a cabo mediante una relación del siguiente tipo:

$$\log k_{eq}(T) = A + B \cdot T + \frac{C}{T} + D \cdot \log T + E \cdot T^2 + \frac{F}{T^2} + G \cdot \sqrt{T} \quad (\text{Ec. 83})$$

Donde  $k_{eq}(T)$  es la constante de equilibrio en función de la temperatura,  $T$  es la temperatura en K y  $A, B, \dots, G$  son constantes empíricas. Los valores de estas constantes son los que figuran en la base de datos del programa. Este tipo de corrección será denominado *corrección por temperatura de tipo energético*.

Cuando en la citada base de datos no figuran esas constantes para una determinada reacción, el cálculo de la constante de equilibrio se lleva a cabo mediante la ecuación de van't Hoff:

$$\ln k_{\text{eq}}(T) = \ln k_{\text{eq}}(T_{\text{ref}}) - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{Ec. 84})$$

Donde  $k_{\text{eq}}(T)$  es la constante de equilibrio en función de la temperatura,  $T$  es la temperatura en K,  $T_{\text{ref}}$  es la temperatura de referencia en K y que el programa asume igual a 25° C,  $\Delta H^0$  es la variación de entalpía que tiene lugar en la reacción en KJ/mol y  $R$  la constante de los gases expresada en KJ/(K·mol). El valor de  $\Delta H^0$  es el que figura en la base de datos del programa. Esta corrección será denominada *corrección por temperatura mediante la ecuación de van't Hoff*.

En la Tabla 32 (página 107) se indican los valores del logaritmo en base 10 de las constantes de equilibrio a 25° C a las que se aplica una corrección por temperatura de tipo energético junto con los valores de las constantes empíricas. Por su parte, en la Tabla 33 (página 108) se recogen los valores del logaritmo en base 10 de las constantes de equilibrio a 25° C a las que se aplica una corrección por temperatura de tipo energético junto con los valores de la variación de entalpía que tiene lugar en las reacciones.

**Tabla 32.** Constantes de equilibrio a las que se aplica una corrección por temperatura de tipo energético y valores de las constantes empíricas

Constante de equilibrio	$\log(k_{eq}(25^\circ \text{C}))$	A	B	C	D	E	F	G
$k_{eq-SNHx}$	-9.244	0.6322	-0.001225	-2835.76	—	—	—	—
$k_{eq1-SCI}$	16.681	464.1965	0.09344813	-26986.16	-165.7595	—	2248629	—
$k_{eq2-SCI}$	10.329	107.8871	0.03252849	-5151.79	-38.92561	—	563713.9	—
$k_{eq-SSO4}$	1.99	-5.3505	0.0183412	557.2461	—	—	—	—

**Tabla 33.** Constantes de equilibrio a las que se aplica una corrección por temperatura mediante la ecuación de van't Hoff y valores de  $\Delta H^0$ 

Constante de equilibrio	$\log(k_{eq}(25^\circ \text{C}))$	$\Delta H^0$ (KJ/mol)
$k_{eq-SA}$	4.757	0.41
$k_{eq-SNO_2}$	3.15	0
$k_{eq1-SPO_4}$	21.721	-10.5
$k_{eq2-SPO_4}$	19.573	-18
$k_{eq3-SPO_4}$	12.375	-15
$k_{eq1-SS_2}$	7.02	-22
$k_{eq2-SS_2}$	-17.4	49.4
$k_{eq1-STS}$	2.2	0
$k_{eq2-STS}$	1.6	0

### 3.7. Modelo global

Los procesos de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes, oxidación biológica del sulfuro, eliminación biológica de metano, oxidación química del sulfuro y desabsorción de gases han sido integrados en un **modelo global**. Este modelo consta de **30 componentes** y **47 procesos**. La estequiometría y las cinéticas correspondientes a este modelo se incluyen al final de este trabajo en el Anexo A.

## 4. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

La implementación del modelo matemático se llevará a cabo para aquellos procesos que pueden ser verificados con datos experimentales o con los resultados calculados mediante otro software. Siguiendo la misma estructura que en el apartado anterior:

- *Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes*: se compararán los resultados del modelo desarrollado en este trabajo con los obtenidos mediante el software DESASS. En este software se ha implementado el modelo de Barat et al. (2013).
- *Oxidación biológica del sulfuro*: se calibrarán los parámetros cinéticos del modelo con los datos experimentales presentados en Mora et al. (2016) para los microorganismos sulfuro-oxidantes, y con los de Mora et al. (2015a) y Mora et al. (2015b) para los microorganismos autótrofos desnitrificantes.
- *Eliminación biológica de metano*: aunque en Chen et al. (2015b) se presentan un conjunto de resultados experimentales, la biomasa presente en sus ensayos era muy variada. No se estudian únicamente los procesos propios de los microorganismos DAMO, sino la combinación de estos con los procesos de otro tipo de microorganismos. Se ha decidido no implementar este bloque del modelo.
- *Procesos físico-químicos*: en el caso de la oxidación química del sulfuro, aunque en Nielsen et al. (2006) aparece una gráfica con los resultados de uno de los ensayos de oxidación que se realizaron, no se indican las condiciones de pH y temperatura. Como el modelo desarrollado en este trabajo ha adoptado la estequiometría y la cinética de Nielsen et al. (2006), y en concreto la cinética incluye el efecto de la temperatura y del pH, se ha decidido no implementar esta parte de modelo. Con respecto a los procesos de desabsorción, la dificultad a la hora de determinar el coeficiente de transferencia de los gases también ha llevado a la decisión de no implementar esta parte del modelo.
- *Equilibrio químico*: se compararán los resultados del modelo desarrollado en este trabajo con los obtenidos aplicando el software Visual MINTEQ.

La aplicación del modelo que se acaba de desarrollar va a estar integrada en lo que se conoce como **balance de materia**.

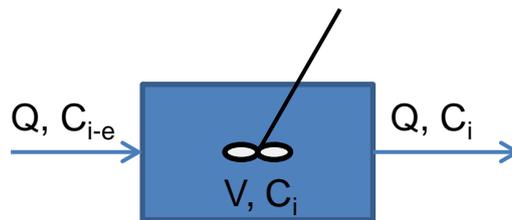
#### 4.1. Balance de materia

Para cada uno de los componentes del modelo se llevará a cabo un balance de materia, y esto se hará en cada elemento del que conste el sistema de tratamiento de aguas residuales que se plantee.

Se han distinguido tres tipos de elementos para definir un sistema de tratamiento de aguas residuales: el elemento **Reactor RCTA** (*Reactor Continuo de Tanque Agitado*), el elemento **Reactor SBR** (del inglés *Sequencing Batch Reactor*) y el elemento **Sedimentador**.

##### 4.1.1. Balance de materia en un Reactor RCTA

En un Reactor RCTA se da una condición de mezcla completa, lo que quiere decir que la concentración es la misma en todo el reactor. La siguiente figura muestra el esquema de un Reactor RCTA:



**Figura 27.** Reactor RCTA

El balance de materia correspondiente al componente  $i$  en un Reactor RCTA viene dado por la siguiente expresión:

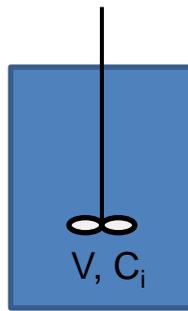
$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{Q \cdot C_{i-e}}{V} - \frac{Q \cdot C_i}{V} + \sum_{j=1}^n \vartheta_{i,j} \cdot r_j \quad (\text{Ec. 85})$$

Donde  $C_i$  es la concentración del componente  $i$  en el reactor,  $C_{i-e}$  es la concentración del componente  $i$  a la entrada del reactor,  $Q$  es el caudal de entrada y de

salida del reactor en  $m^3/d$ ,  $V$  es el volumen del reactor en  $m^3$ ,  $\vartheta_{i,j}$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en el proceso  $j$ ,  $r_j$  es la expresión cinética del proceso  $j$  y  $n$  es el número de procesos definidos en el modelo matemático. Es posible que haya más de una entrada y de una salida en un Reactor RCTA. Esto se tendría en cuenta añadiendo los términos correspondientes a esas entradas y esas salidas en la ecuación anterior.

#### 4.1.2. Balance de materia en un Reactor SBR

Al igual que en un Reactor RCTA, en un Reactor SBR se da una condición de mezcla completa. La diferencia es que en este caso no hay entradas ni salidas del reactor, sino únicamente los procesos físicos, químicos y biológicos que tengan lugar en su interior. El esquema de un Reactor SBR es el mostrado en la siguiente figura:



**Figura 28.** Reactor SBR

El balance de materia correspondiente al componente  $i$  en un Reactor SBR viene dado por la siguiente expresión:

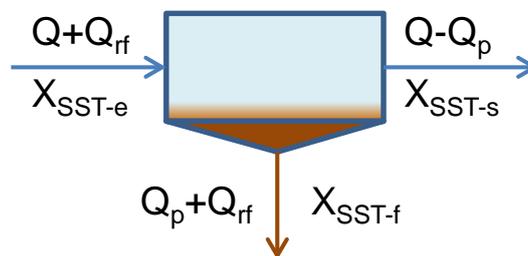
$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \vartheta_{i,j} \cdot r_j \quad (\text{Ec. 86})$$

Donde  $\vartheta_{i,j}$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en el proceso  $j$ ,  $r_j$  es la expresión cinética del proceso  $j$  y  $n$  es el número de procesos definidos en el modelo matemático.

#### 4.1.3. Balance de materia en un Sedimentador

El efluente de un Reactor AnMBR se caracteriza por un contenido prácticamente nulo de sólidos, como se ha visto en el apartado 1.3.5.1 (página 26). Sin embargo, para

que tengan lugar los procesos biológicos que van a permitir aplicar un tratamiento adecuado a este tipo de efluentes, es necesario plantear un esquema en el que se incorpore un sistema de retención de la biomasa. En este trabajo el sistema de retención de la biomasa adoptado ha consistido en una recirculación de parte del caudal extraído del fondo de un Sedimentador hacia los reactores, independizando así el tiempo de retención celular del tiempo de retención hidráulico. Se ha considerado que en un Sedimentador no se produce ninguno de los procesos definidos en el modelo matemático. En la siguiente figura se muestra el esquema de un Sedimentador:



**Figura 29.** Sedimentador

El balance de materia para los sólidos en un Sedimentador viene dado por la siguiente expresión:

$$(Q + Q_{rf}) \cdot X_{SST-e} = (Q_p + Q_{rf}) \cdot X_{SST-f} + (Q - Q_p) \cdot X_{SST-s} \quad (\text{Ec. 87})$$

Donde  $Q$  es el caudal de entrada al sistema de tratamiento en  $\text{m}^3/\text{d}$ ,  $Q_{rf}$  es el caudal de recirculación del fango en  $\text{m}^3/\text{d}$ ,  $Q_p$  es el caudal de purga del fango en  $\text{m}^3/\text{d}$ ,  $X_{SST-e}$  es la concentración de sólidos a la entrada del Sedimentador en  $\text{mg SST/l}$ ,  $X_{SST-f}$  es la concentración de sólidos en el fango  $\text{mg SST/l}$  y  $X_{SST-s}$  es la concentración de sólidos a la salida del Sedimentador en  $\text{mg SST/l}$ . El caudal de recirculación del fango se puede expresar como un factor de recirculación multiplicado por el caudal de entrada al sistema de tratamiento:

$$Q_{rf} = r_f \cdot Q \quad (\text{Ec. 88})$$

Donde  $r_f$  es el factor de recirculación del fango. Para el caso del caudal de purga, este se encuentra relacionado con el tiempo de retención celular por medio de la expresión matemática que lo define:

$$\theta_c = \frac{\sum_{k=1}^m (V_k \cdot X_{SSTk})}{Q_p \cdot X_{SST-f}} \quad (\text{Ec. 89})$$

Donde  $\theta_c$  es el tiempo de retención celular en d,  $V_k$  es el volumen del reactor k en  $m^3$ ,  $X_{SSTk}$  es la concentración de sólidos en el reactor k en mg SST/l y m es el número de reactores asociados al Sedimentador.

Para poder resolver las ecuaciones anteriores es necesario definir algunos parámetros y asumir una serie de hipótesis de manera que el sistema tenga solución. En primer lugar, el tiempo de retención celular es un parámetro que va a ser definido en todos los casos. Por otro lado, se fijará la concentración de sólidos en 6000 mg SST/l, y la concentración de sólidos a la salida del decantador se considerará nula a efectos de cálculo. Con todo esto será posible calcular el caudal de purga y el caudal de recirculación (y por tanto el factor de recirculación).

Es importante destacar que las tres ecuaciones presentadas en este apartado son aplicables a cualquier tipo de componente particulado definido en el modelo matemático, y no solo a los sólidos. En el caso de los componentes solubles, su concentración en el fango y a la salida del Sedimentador será la misma que a la entrada de dicho elemento.

## 4.2. Método numérico

Las ecuaciones x y x son ecuaciones diferenciales que expresan la variación de la concentración del componente i con respecto al tiempo. Esta variación puede ser expresada como un función de la concentración del componente i y del tiempo:

$$\frac{dC_i}{dt} = f(C_i, t) \quad (\text{Ec. 90})$$

El método numérico adoptado en este trabajo ha sido el método de Euler. Se trata de un método de diferencias finitas mediante el que la expresión anterior quedaría discretizada del siguiente modo:

$$\frac{dC_i}{dt} \rightarrow \frac{\Delta C_i^{l+1,l}}{\Delta t^{l+1,l}} = \frac{C_i^{l+1} - C_i^l}{t^{l+1} - t^l} \quad (\text{Ec. 91})$$

Donde  $\Delta C_i^{l+1,l}$  es la variación de la concentración del componente i entre los instantes  $t^{l+1}$  y  $t^l$ ,  $C_i^{l+1}$  es la concentración del componente i en el instante  $t^{l+1}$ ,  $C_i^l$  es la

concentración del componente  $i$  en el instante  $t^l$  y  $\Delta t^{l+1,l}$  es el paso de tiempo entre los instantes  $t^{l+1}$  y  $t^l$ . El objetivo de este método consiste en obtener  $C_i^{l+1}$  a partir de  $C_i^l$  una vez establecido el paso de tiempo. La expresión matemática que permite realizar este cálculo se deduce de las dos anteriores:

$$C_i^{l+1} = C_i^l + f(C_i^l, t^l) \cdot \Delta t^{l+1,l} \quad (\text{Ec. 92})$$

Se ha establecido un paso de tiempo variable de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta t^{l+1,l} = \min\left(\frac{C_i^{l-1}}{|C_i^l - C_i^{l-1}|}\right) \cdot \Delta t^{l,l-1} \cdot 0.05 \quad (\text{Ec. 93})$$

Donde  $\Delta t^{l,l-1}$  es el paso de tiempo entre los instantes  $t^l$  y  $t^{l-1}$ . Así, el paso de tiempo que se aplique en una iteración dada se calculará a partir del paso de tiempo empleado en la iteración anterior y vendrá dado por el componente para el que la expresión  $\frac{C_i^{l-1}}{|C_i^l - C_i^{l-1}|}$  sea menor. Este último término expresa la variación relativa de la concentración del componente  $i$  entre los instantes  $t^l$  y  $t^{l-1}$  con respecto a la concentración en el instante  $t^{l-1}$ .

### 4.3. Eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes

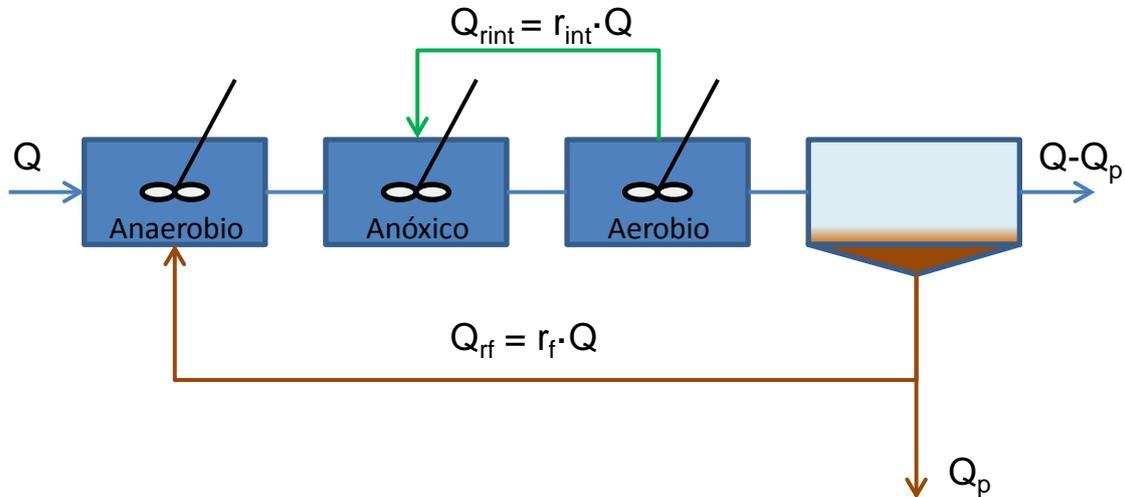
El modelo de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes ha sido desarrollado en el apartado 3.2, y como se ha visto, consta de un total de 24 procesos: concretamente los que se encuentran asociados a los microorganismos heterótrofos, microorganismos amonio-oxidantes, microorganismos nitrito-oxidantes y microorganismos PAO.

La implementación de este modelo se ha llevado a cabo en el software MatLab mediante el desarrollo de un caso práctico. Los resultados obtenidos se han comparado con los calculados mediante el software DESASS.

#### 4.3.1. Desarrollo de un caso práctico

La Figura 30 muestra el esquema de tratamiento que se ha planteado con objeto de implementar el modelo de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes en el software MatLab. Se trata de un esquema A<sup>2</sup>/O con el que se pretende evaluar la

eficacia en la eliminación de materia orgánica, nitrógeno y fósforo presentes en el agua residual de entrada.



**Figura 30.** Esquema A<sup>2</sup>/O del caso práctico

En la siguiente tabla se recogen el caudal y las características físico-químicas del agua residual de entrada:

**Tabla 34.** Caudal y características físico-químicas del agua residual de entrada

Parámetro	Valor
Q (m <sup>3</sup> /d)	10000
T (°C)	20
S <sub>A</sub> (mg DQO/l)	100
S <sub>F</sub> (mg DQO/l)	20

Parámetro	Valor
S <sub>NHx</sub> (mg N/l)	50
S <sub>PO4</sub> (mg P/l)	7
X <sub>S</sub> (mg DQO/l)	100
X <sub>SST</sub> (mg SST/l)	70

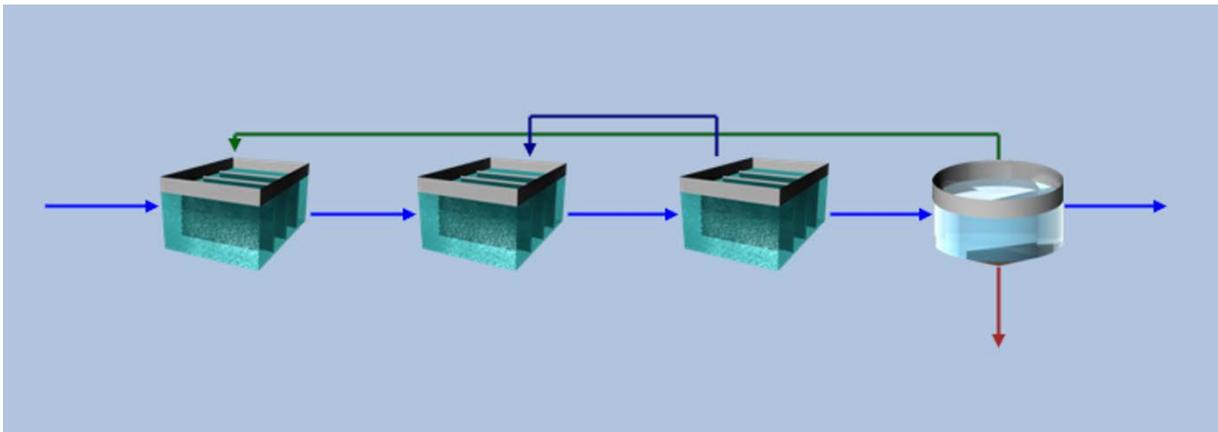
El caudal de recirculación de fangos y el caudal de purga serán determinados de acuerdo con las ecuaciones presentadas en el apartado 4.1.3 (página 112). El resto de parámetros de operación del sistema de tratamiento, a saber, el tiempo de retención celular ( $\theta_c$ ), la recirculación interna ( $r_{int}$ ) y la concentración de oxígeno en el reactor aerobio ( $S_{O_2-aer}$ ), y los volúmenes de los reactores son los indicados en la siguiente tabla:

**Tabla 35.** Parámetros de operación de la planta y volúmenes de los reactores

Parámetro	Valor
$\theta_c$ (d)	10
$r_{int}$	2
$V_{anaerobio}$ (m <sup>3</sup> )	500
$V_{anóxico}$ (m <sup>3</sup> )	2000
$V_{aerobio}$ (m <sup>3</sup> )	2500
$S_{O_2-aer}$ (mg O <sub>2</sub> /l)	2

#### 4.3.2. Análisis de los resultados obtenidos

El esquema implementado en DESASS es el que se muestra en la siguiente figura:



**Figura 31.** Esquema A<sup>2</sup>/O implementado en DESASS

El objetivo de haber desarrollado este caso práctico tanto en DESASS como en MatLab ha sido verificar que no se ha cometido ningún error a la hora de plantear la estequiometría y las cinéticas de los procesos de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes, así como a la hora de escribir los balances de materia en los reactores y en el sedimentador. En caso de que la implementación en MatLab devuelva unos resultados satisfactorios ésta se dará por válida.

La siguiente tabla recoge las concentraciones de diversos componentes en los distintos reactores obtenidas con MatLab y con DESASS:

Tabla 36. Resultados obtenidos con MatLab y DESASS en el desarrollo del caso práctico

		<b>S<sub>A</sub></b>	<b>S<sub>F</sub></b>	<b>S<sub>NH4</sub></b>	<b>S<sub>NO2</sub></b>	<b>S<sub>NO3</sub></b>	<b>S<sub>PO4</sub></b>	<b>X<sub>S</sub></b>	<b>X<sub>I</sub></b>	<b>X<sub>H</sub></b>	<b>X<sub>AMM</sub></b>	<b>X<sub>NIT</sub></b>	<b>X<sub>PP</sub></b>	<b>X<sub>PHA</sub></b>	<b>X<sub>PAO</sub></b>	<b>X<sub>SST</sub></b>
		<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg N/l</i>	<i>mg N/l</i>	<i>mg N/l</i>	<i>mg P/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg P/l</i>	<i>mg DQO/l</i>	<i>mg DQO/l</i>
<b>Reactor Anaerobio</b>	<i>MatLab</i>	59.204	21.972	41.664	0.028	0.064	12.449	118.470	317.020	690.244	65.071	28.286	36.066	15.351	141.817	1081.584
	<i>DESASS</i>	56.850	21.831	41.618	0.029	0.065	13.131	117.817	316.956	689.216	65.083	28.295	36.091	17.051	144.253	1079.939
	<i>Dif (%)</i>	<b>4.142</b>	<b>0.647</b>	<b>0.112</b>	<b>-1.114</b>	<b>-1.089</b>	<b>-5.197</b>	<b>0.554</b>	<b>0.020</b>	<b>0.149</b>	<b>-0.019</b>	<b>-0.031</b>	<b>-0.072</b>	<b>-9.969</b>	<b>-1.688</b>	<b>0.152</b>
<b>Reactor Anóxico</b>	<i>MatLab</i>	1.749	2.893	16.339	0.225	0.606	9.571	60.646	326.722	714.864	66.478	28.969	38.995	10.703	146.058	1076.501
	<i>DESASS</i>	1.569	2.671	16.223	0.249	0.682	9.478	59.264	326.661	713.930	66.500	28.979	39.799	10.564	148.682	1075.802
	<i>Dif (%)</i>	<b>11.449</b>	<b>8.311</b>	<b>0.719</b>	<b>-9.596</b>	<b>-11.098</b>	<b>0.974</b>	<b>2.332</b>	<b>0.019</b>	<b>0.131</b>	<b>-0.033</b>	<b>-0.035</b>	<b>-2.021</b>	<b>1.310</b>	<b>-1.765</b>	<b>0.065</b>
<b>Reactor Aerobio</b>	<i>MatLab</i>	0.079	0.582	0.901	3.954	11.607	4.860	33.836	329.312	725.591	68.294	29.596	43.649	1.754	148.955	1080.877
	<i>DESASS</i>	0.072	0.569	0.861	3.919	11.689	4.824	33.305	329.250	723.936	68.304	29.606	44.403	1.696	151.494	1079.567
	<i>Dif (%)</i>	<b>9.987</b>	<b>2.155</b>	<b>4.633</b>	<b>0.884</b>	<b>-0.701</b>	<b>0.749</b>	<b>1.595</b>	<b>0.019</b>	<b>0.229</b>	<b>-0.015</b>	<b>-0.033</b>	<b>-1.699</b>	<b>3.421</b>	<b>-1.676</b>	<b>0.121</b>

Las diferencias han sido expresadas con respecto a los valores obtenidos en DESASS. Estas diferencias han sido lo suficientemente pequeñas como para ser expresadas en tanto por ciento y aún así obtener valores reducidos. Las máximas diferencias en valor absoluto ocurren para aquellos componentes en los que el valor de concentración obtenido es pequeño.

A la vista de estos resultados se concluye que el modelo desarrollado en este trabajo reproduce satisfactoriamente los resultados obtenidos con DESASS, por lo que la implementación se considera válida. Ciertamente, existen unas ligeras diferencias entre los valores obtenidos con MatLab y con DESASS, y que pueden achacarse a esas diferencias entre el modelo desarrollado en este trabajo y el de Barat et al. (2013) que se comentaron en el apartado 3.2. También es cierto que, mientras en DESASS se han tenido en cuenta los procesos de desabsorción de gases, en la implementación del modelo de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes de este trabajo no ha sido así. El motivo es que el coeficiente de transferencia depende de diversos factores y no presenta un valor constante o un valor que se haya podido extraer de una referencia bibliográfica. De todos modos, cabe esperar que su influencia sea mínima en comparación con los procesos biológicos que suceden en los reactores.

## **4.4. Oxidación biológica del sulfuro**

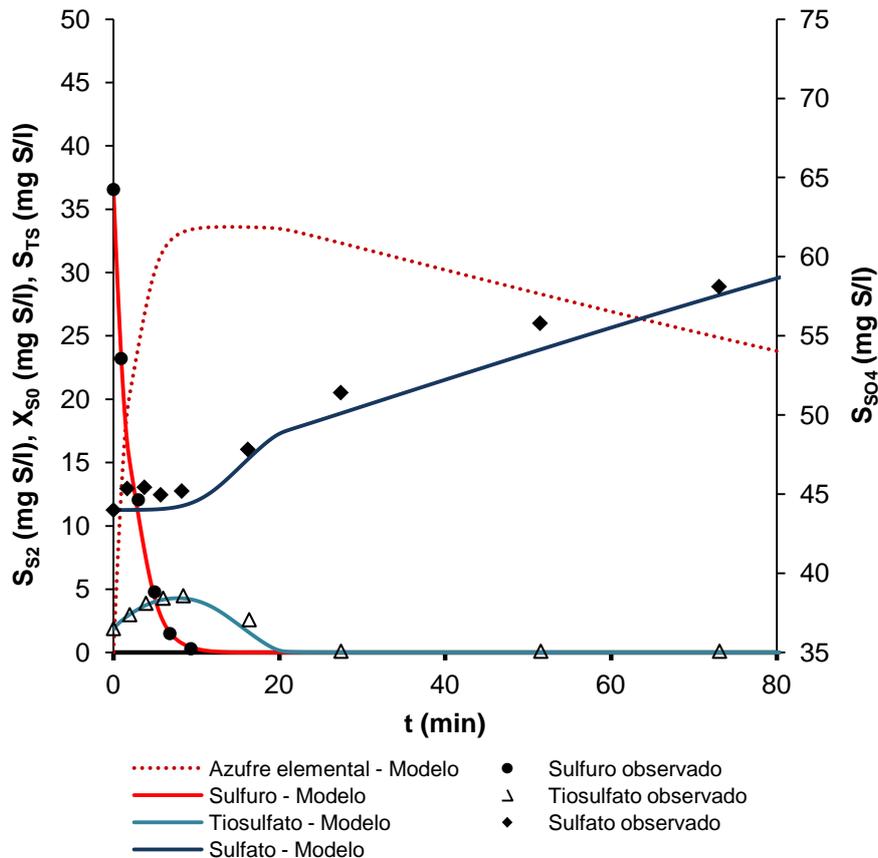
### **4.4.1. Microorganismos sulfuro-oxidantes**

El modelo desarrollado en el apartado 3.3.1 para los microorganismos sulfuro-oxidantes se compone de 5 procesos: 3 procesos de crecimiento empleando los distintos dadores de electrones y 2 procesos de lisis: el de los propios microorganismos sulfuro-oxidantes y el del azufre elemental acumulado intracelularmente. A la hora de exponer las diferencias entre el modelo de este trabajo y el de Mora et al. (2016) se indicó que los parámetros cinéticos recogidos en la Tabla 17 (página 76) fueron calibrados con uno de los ensayos de Mora et al. (2016), pues al ser modelos diferentes, no pueden emplearse los mismos valores (incluso a veces los términos aquí planteados difieren totalmente de los propuestos en Mora et al. (2016)). Este ensayo fue llevado a cabo en un Reactor SBR con una concentración de carbono inorgánico y nutrientes suficiente como para no limitar los procesos de crecimiento, y se realizaron mediciones de las concentraciones de sulfuro, tiosulfato y sulfato. El pH era igual a 7 y la temperatura 25°C.

Para realizar la calibración del modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes únicamente se han tenido en cuenta los 3 procesos de crecimiento mencionados. Esto ha sido así debido a que en Mora et al. (2016) no se estudió el proceso de lisis, pues la duración de los ensayos no fue lo suficiente como para que se produjera la muerte de la biomasa.

La calibración del modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes ha sido llevada a cabo en el software Excel. Esta ha consistido en un proceso semiautomático en el que en primer lugar se ha tanteado el valor de los parámetros cinéticos observando cuidadosamente los perfiles de concentración de los distintos componentes, y finalmente, cuando el ajuste a los datos experimentales era lo suficientemente razonable, se ha aplicado el complemento Solver para minimizar el error cuadrático medio, que ha sido la función objetivo escogida para la calibración.

La siguiente figura muestra los perfiles de concentración de los componentes  $S_{S_2}$ ,  $X_{S_0}$ ,  $S_{TS}$  Y  $S_{SO_4}$  junto con los valores determinados experimentalmente:



**Figura 32.** Calibración del modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes con los datos de Mora et al. (2016)

Como se puede apreciar, las concentraciones predichas por el modelo y los datos observados se ajustan adecuadamente. El modelo es capaz de reproducir satisfactoriamente las tendencias observadas en las distintas concentraciones durante los ensayos. Desafortunadamente, no ha sido posible validar con datos experimentales el perfil de concentración del azufre elemental acumulado intracelularmente. Esto es debido a que en Mora et al. (2016) no se realizó un monitoreo de la concentración de dicho componente. De este modo se ha decidido comparar visualmente el perfil obtenido con el de Mora et al. (2016) de manera que fueran lo suficientemente parecidos.

Conviene indicar por último que en Mora et al. (2016) se modelaron dos procesos adicionales y que también ha sido tenido en cuenta para elaborar la gráfica anterior. Se trata, por una parte, del proceso de oxidación química del sulfuro descrito en el apartado 3.5.1 (página 89) y por otra parte del proceso de desabsorción de oxígeno planteado en el apartado 3.5.2 (página 94). Se han respetado las expresiones cinéticas y los valores de las constantes cinéticas planteados en Mora et al. (2016) para estos procesos. Por lo tanto, la calibración únicamente se ha centrado en las constantes cinéticas de los tres procesos de crecimiento.

#### **4.4.2. Microorganismos autótrofos desnitrificantes**

Como se ha visto en el apartado 3.3.2, el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes está definido por un conjunto de 7 procesos: 6 de crecimiento y 1 de lisis de la biomasa. Al igual que en el modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes, en este caso también se estudiaron en detalle las diferencias entre los modelos de Mora et al. (2015a) y Mora et al. (2015b) y el desarrollado en este trabajo, justificando que los parámetros cinéticos de la Tabla 20 (página 79) fueron calibrados con los ensayos de Mora et al. (2015a) y Mora et al. (2015b). En todos ellos la concentración de carbono inorgánico y de nutrientes era suficiente, y el pH era igual a 7.5 y la temperatura 30° C. Se han llevado a cabo un total de 3 calibraciones:

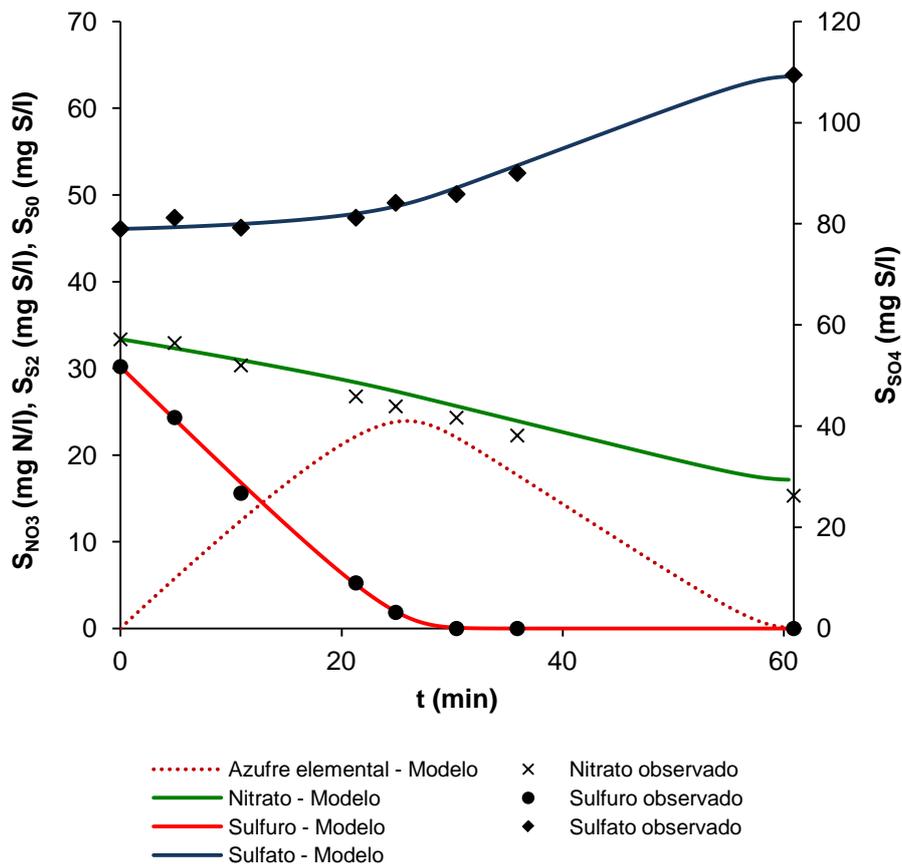
##### **4.4.2.1. Calibración nº1**

En uno de los ensayos de Mora et al. (2015a) se empleó nitrato como aceptor de electrones, y se realizó un monitoreo de las concentraciones de nitrato, sulfuro y sulfato. El ensayo fue llevado a cabo en un Reactor SBR.

La calibración del modelo para este ensayo se ha desarrollado empleando el software Excel. Se ha tratado de un proceso semiautomático en el que se ha comenzado con un tanteo del valor de los parámetros cinéticos y se ha procedido se ha aplicado el complemento Solver para minimizar el error cuadrático medio. Los parámetros cinéticos calibrados han sido los correspondientes a los siguiente procesos de crecimiento:

- Crecimiento empleando nitrato como aceptor de electrones y sulfuro como dador de electrones.
- Crecimiento empleando nitrato como aceptor de electrones y azufre elemental extracelular como dador de electrones.

Los resultados de la calibración son los mostrados en la siguiente figura:



**Figura 33.** Calibración del modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando sulfuro, azufre elemental y nitrato. Datos obtenidos de Mora et al. (2015a)

La gráfica muestra claramente un ajuste satisfactorio de las predicciones del modelo a los datos experimentales. En este caso tampoco ha sido posible validar

experimentalmente la curva de la concentración de azufre elemental, y esta ha sido comparada con la de Mora et al. (2015a) para verificar que son lo suficientemente parecidas.

#### **4.4.2.2. Calibración nº2**

En otro de los ensayos de Mora et al. (2015a), que fue llevado a cabo en un Reactor SBR, se empleó nitrito como aceptor de electrones, realizando un monitoreo de las concentraciones de nitrito, sulfuro y sulfato. De nuevo la calibración se ha realizado con el software Excel mediante el proceso semiautomático ya descrito. Ahora los parámetros cinéticos calibrados son los correspondientes a los siguientes procesos:

- Crecimiento empleando nitrito como aceptor de electrones y sulfuro como dador de electrones.
- Crecimiento empleando nitrito como aceptor de electrones y azufre elemental extracelular como dador de electrones.

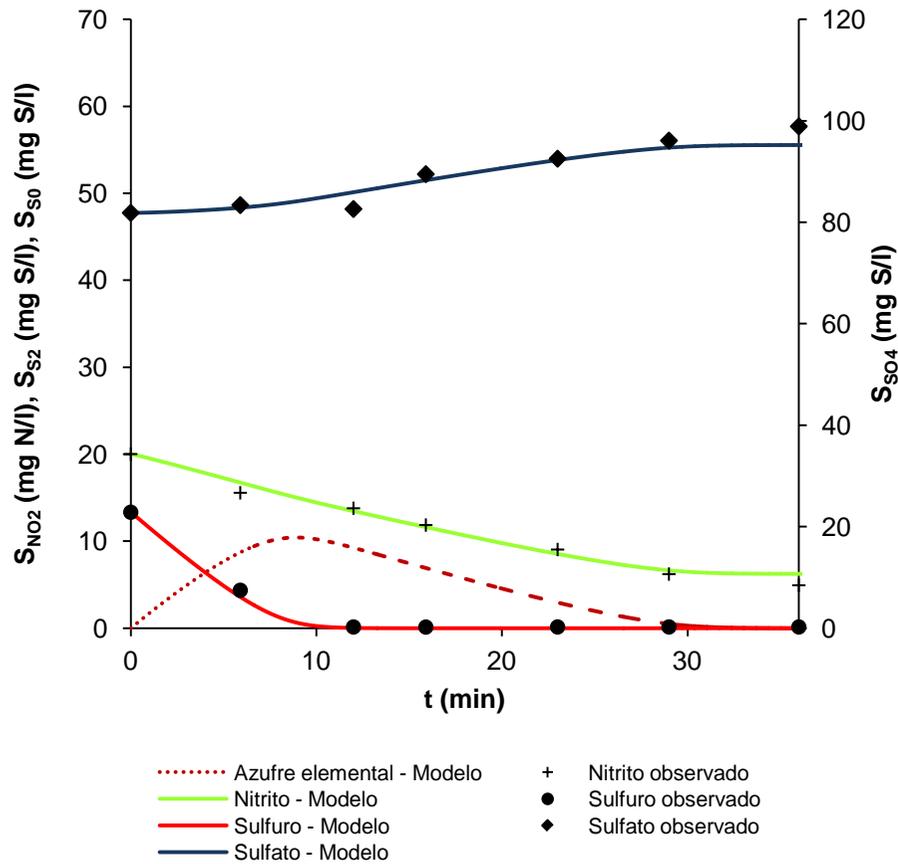
Los resultados de la calibración se muestran en la Figura 34 (página siguiente). El ajuste del modelo en este caso también se considera adecuado, y para las concentraciones de azufre elemental se ha seguido el mismo procedimiento que en las calibraciones anteriores.

#### **4.4.2.3. Calibración nº3**

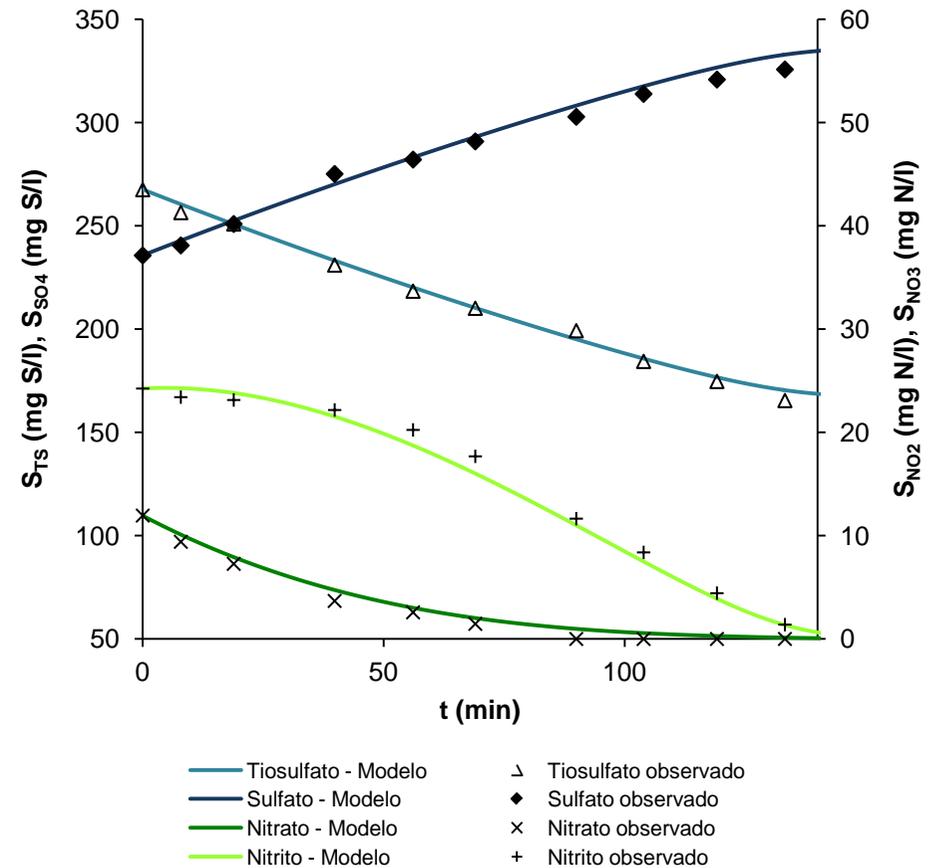
Para esta calibración se han empleado los datos de Mora et al. (2015b). El ensayo se llevó a cabo en un Reactor SBR empleando nitrato y nitrito como aceptores de electrones, y tiosulfato como dador de electrones. La metodología seguida es análoga a la de las calibraciones anteriores, aunque en este caso los procesos evaluados han sido los siguientes:

- Crecimiento empleando nitrito como aceptor de electrones y tiosulfato como dador de electrones.
- Crecimiento empleando nitrito como aceptor de electrones y tiosulfato como dador de electrones.

Los resultados son los mostrados en la Figura 35 (página siguiente), reflejando un buen ajuste por parte del modelo.



**Figura 34.** Calibración del modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando sulfuro, azufre elemental y nitrito. Datos obtenidos de Mora et al. (2015a)



**Figura 35.** Calibración del modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando tiosulfato, nitrato y nitrito. Datos obtenidos de Mora et al. (2015b)

## 4.5. Equilibrio químico

Al plantear el modelo de equilibrio químico (apartado 3.6) se vio que había un total de 8 componentes cuya concentración podía expresarse como suma de las concentraciones de varias especies químicas. Así, para cada uno de esos componentes se ha planteado una ecuación de balance de masas y la ley de acción de masas tantas veces como reacciones de equilibrio hubiera asociadas a cada componente. Esto condujo a un total de 8 ecuaciones de balance de masas y 13 ecuaciones correspondientes a la aplicación de la ley de acción de masas.

La resolución de este sistema de 21 ecuaciones algebraicas se ha llevado a cabo empleando el software MatLab y los resultados se han comparado con los calculados mediante el software Visual MINTEQ. Con objeto de evaluar la influencia del pH y la temperatura se han realizado dos simulaciones:

- *Simulación nº1*: pH = 4 (ácido) y T = 33°C (>25°C)
- *Simulación nº2*: pH = 10 (básico) y T = 20°C (<25°C)

En ambas simulaciones se ha considerado que la concentración de cada uno de los 8 componentes afectados por el equilibrio químico es **1 mol/l**, y **no se ha tenido en cuenta el efecto de la fuerza iónica**. Los resultados de estas simulaciones son los recogidos en la Tabla 37 (página siguiente). En cada caso se han calculado las diferencias porcentuales de los valores de concentración de las distintas especies tomando como referencia los valores calculados en Visual MINTEQ. Es evidente a la vista de los resultados que las diferencias son mínimas y que el modelo de equilibrio químico se ha planteado y se ha implementado correctamente.

**Tabla 37.** Resultados obtenidos con MatLab y Visual MINTEQ al implementar el modelo de equilibrio químico (todas las concentraciones están expresadas en mol/l)

Componente	Especie	Concentraciones (pH = 4, T = 33°)			Concentraciones (pH = 10, T = 20°)		
		Visual MINTEQ	MatLab	Dif (%)	Visual MINTEQ	MatLab	Dif (%)
S <sub>SA</sub>	S <sub>[CH<sub>3</sub>COOH]</sub>	8.516E-01	8.516E-01	<b>0.000</b>	5.699E-06	5.699E-06	<b>0.001</b>
	S <sub>[CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>]</sub>	1.484E-01	1.484E-01	<b>-0.001</b>	1.000E+00	1.000E+00	<b>0.000</b>
S <sub>NHx</sub>	S <sub>[NH<sub>3</sub>]</sub>	9.879E-06	9.874E-06	<b>-0.047</b>	7.992E-01	7.991E-01	<b>-0.010</b>
	S <sub>[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]</sub>	1.000E+00	1.000E+00	<b>0.000</b>	2.008E-01	2.009E-01	<b>0.039</b>
S <sub>NO2</sub>	S <sub>[HNO<sub>2</sub>]</sub>	1.238E-01	1.238E-01	<b>0.001</b>	1.413E-07	1.413E-07	<b>0.003</b>
	S <sub>[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]</sub>	8.762E-01	8.762E-01	<b>0.000</b>	1.000E+00	1.000E+00	<b>0.000</b>
S <sub>PO4</sub>	S <sub>[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]</sub>	1.498E-02	1.498E-02	<b>0.003</b>	2.139E-11	2.139E-11	<b>-0.001</b>
	S <sub>[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</sub>	9.844E-01	9.844E-01	<b>0.000</b>	1.602E-03	1.602E-03	<b>0.003</b>
	S <sub>[HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]</sub>	6.440E-04	6.440E-04	<b>0.001</b>	9.946E-01	9.946E-01	<b>0.000</b>
	S <sub>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]</sub>	3.181E-12	3.181E-12	<b>0.000</b>	3.783E-03	3.783E-03	<b>-0.001</b>
S <sub>Cl</sub>	S <sub>[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</sub>	9.952E-01	9.952E-01	<b>0.000</b>	1.696E-04	1.695E-04	<b>-0.032</b>
	S <sub>[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</sub>	4.798E-03	4.799E-03	<b>0.029</b>	7.036E-01	7.035E-01	<b>-0.009</b>
	S <sub>[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</sub>	2.600E-09	2.602E-09	<b>0.065</b>	2.962E-01	2.963E-01	<b>0.021</b>
S <sub>S2</sub>	S <sub>[H<sub>2</sub>S]</sub>	9.988E-01	9.988E-01	<b>0.000</b>	1.217E-03	1.217E-03	<b>-0.002</b>
	S <sub>[HS<sup>-</sup>]</sub>	1.203E-03	1.203E-03	<b>0.000</b>	9.988E-01	9.988E-01	<b>0.000</b>
	S <sub>[S<sup>2-</sup>]</sub>	8.061E-17	8.060E-17	<b>-0.014</b>	2.831E-08	2.830E-08	<b>-0.004</b>
S <sub>TS</sub>	S <sub>[H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]</sub>	1.579E-06	1.579E-06	<b>0.000</b>	0.000E+00	0.000E+00	<b>0.000</b>
	S <sub>[HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>]</sub>	3.965E-03	3.965E-03	<b>-0.001</b>	3.981E-09	3.981E-09	<b>0.002</b>
	S <sub>[S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</sub>	9.960E-01	9.960E-01	<b>0.000</b>	1.000E+00	1.000E+00	<b>0.000</b>
S <sub>SO4</sub>	S <sub>[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</sub>	1.210E-02	1.201E-02	<b>-0.693</b>	8.515E-09	8.455E-09	<b>-0.701</b>
	S <sub>[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]</sub>	9.879E-01	9.880E-01	<b>0.009</b>	1.000E+00	1.000E+00	<b>0.000</b>



## 5. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El análisis de sensibilidad del modelo se realizará sobre aquellos procesos para los que los parámetros cinéticos han sido calibrados, y que constituyen lo que podría denominarse como procesos “más novedosos”. Para ello se empleará el software MatLab. Dicho esto, el análisis de sensibilidad del modelo se ha centrado en los procesos de oxidación biológica del sulfuro llevados a cabo por los microorganismos sulfuro-oxidantes y los microorganismos autótrofos desnitrificantes. Pero antes de proceder con su aplicación se describirá el fundamento del método seguido:

### 5.1. Descripción del método

El objetivo de aplicar un análisis de sensibilidad al modelo desarrollado en este trabajo consiste en identificar qué parámetros son responsables de la incertidumbre observada en las salidas del modelo y en qué medida lo son. Para conseguirlo, el análisis de sensibilidad ha sido planteado como un problema de análisis de la varianza siguiendo lo establecido en Sin et al. (2011). Así, la varianza de las salidas del modelo será descompuesta en tantas partes como parámetros se escojan para estudiar la sensibilidad del modelo. Este esquema de trabajo es lo que se conoce con el nombre de **análisis de sensibilidad global**, y consta de dos grandes elementos: en primer lugar un análisis de Monte-Carlo y en segundo lugar el denominado “método de los coeficientes de regresión estandarizados” o “método SRC” (del inglés *Standardized Regression Coefficients*).

#### 5.1.1. Análisis de Monte-Carlo

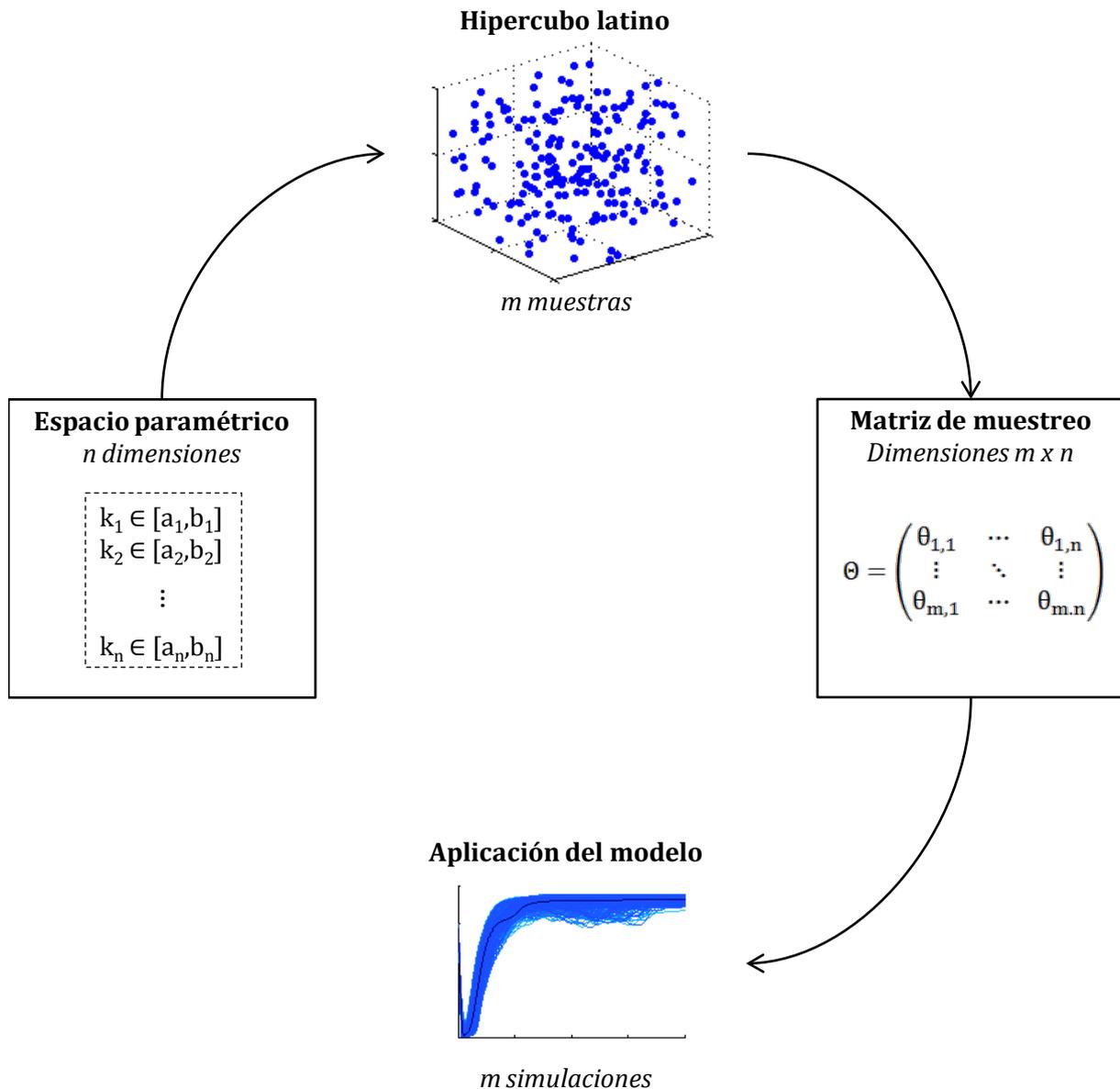
El punto de partida para aplicar un análisis de Monte-Carlo consiste en el conjunto de valores de los parámetros sobre los que se quiera analizar la sensibilidad del modelo. Para cada uno de estos parámetros hay que definir un intervalo acotado de valores. El conjunto de todos los intervalos asociados a los distintos parámetros constituye el espacio paramétrico.

Sobre el espacio paramétrico definido en el paso anterior se va a extraer un conjunto de muestras aleatorias. Siguiendo la metodología de Sin et al. (2011), la técnica de muestreo empleada es el Hipercubo Latino. Esta técnica conduce a la obtención de una matriz de muestreo  $\Theta$  de dimensiones  $m \times n$ , donde  $m$  es el número de muestras

aleatorias extraídas del espacio paramétrico y  $n$  es el número de parámetros para los que se ha definido dicho espacio.

El último paso del análisis de Monte-Carlo consiste en realizar simulaciones con el modelo a partir de las muestras incluidas en la matriz de muestreo. Esto dará lugar a un conjunto de  $m$  simulaciones que se pueden graficar conjuntamente en lo que se denomina un gráfico de espagueti.

La siguiente figura recoge de manera gráfica e intuitiva los pasos que se deben seguir para la realización de un análisis de Monte-Carlo:



**Figura 36.** Esquema conceptual del análisis de Monte-Carlo

### 5.1.2. Método de los coeficientes de regresión estandarizados

El análisis de Monte-Carlo realizado anteriormente arroja como resultado para cada componente del modelo un conjunto de tantos perfiles temporales como simulaciones se hayan especificado. Para cada uno de esos perfiles hay que extraer un valor escalar representativo, y siguiendo la metodología de Sin et al. (2011) ese valor será la media del perfil temporal. Con esto será posible aplicar un análisis de regresión lineal múltiple que relacione, para cada componente del modelo, los valores medios de los perfiles con los parámetros sobre los que se está analizando la sensibilidad del modelo. En otras palabras, para cada componente, se realizará un ajuste de un hiperplano de  $n$  dimensiones, donde  $n$  es el número de parámetros que definen el espacio paramétrico sobre el que se extrajeron muestras aleatorias. La ecuación de regresión para el componente  $i$  es una expresión del siguiente tipo:

$$y_{i,est} = a_i + \sum_{j=1}^n b_{i,j} \cdot \theta_j \quad (\text{Ec. 94})$$

Donde  $\theta_j$  es el parámetro  $j$ -ésimo,  $b_{i,j}$  el coeficiente de regresión correspondiente al parámetro  $j$ -ésimo,  $a_i$  el intercepto e  $y_{i,est}$  el valor estimado del componente  $i$ . La obtención de los coeficientes de regresión estandarizados,  $\beta_{i,j}$ , se realiza a partir de los coeficiente de regresión aplicando la siguiente expresión:

$$\beta_{i,j} = \frac{\sigma_{\theta_j}}{\sigma_{y_i}} \cdot b_{i,j} \quad (\text{Ec. 95})$$

Donde  $\sigma_{\theta_j}$  es la desviación estándar de los valores muestreados para el parámetro  $\theta_j$  y  $\sigma_{y_i}$  es la desviación estándar de los valores medios de los perfiles temporales obtenidos durante el análisis de Monte-Carlo para el componente  $i$ .

$\beta_{i,j}$  puede tomar valores entre -1 y 1, y su significado es el siguiente (Sin et al., 2011):

- Cuanto mayor sea el valor absoluto de  $\beta_{i,j}$  mayor será la sensibilidad del componente al parámetro  $\theta_j$ .
- Un valor negativo de  $\beta_{i,j}$  indica una disminución de la concentración del componente  $i$  al aumentar el valor del parámetro  $\theta_j$ , y un valor positivo de  $\beta_{i,j}$

indica un aumento de la concentración del componente  $i$  al aumentar el valor del parámetro  $\theta_j$ .

- Un valor de  $\beta_{i,j}$  próximo a cero indica que el componente  $i$  apenas es sensible al parámetro  $\theta_j$ .

Para que el coeficiente de regresión estandarizado  $\beta_{i,j}$  pueda considerarse una buena medida de la sensibilidad del modelo, debe cumplirse que el coeficiente de determinación del ajuste de regresión lineal múltiple sea  $R^2 \geq 0.7$ , lo que implica que el modelo es lo suficientemente lineal. Además,  $R^2$  puede calcularse a partir de los coeficientes  $\beta_{i,j}$  mediante la siguiente expresión:

$$R_i^2 = \sum_{j=1}^n (\beta_{i,j})^2 \quad (\text{Ec. 96})$$

$\beta_{i,j}^2$  se interpreta como la contribución relativa de la varianza del parámetro  $\theta_j$  a la varianza de los valores medios del componente  $i$ .

## 5.2. Microorganismos sulfuro-oxidantes

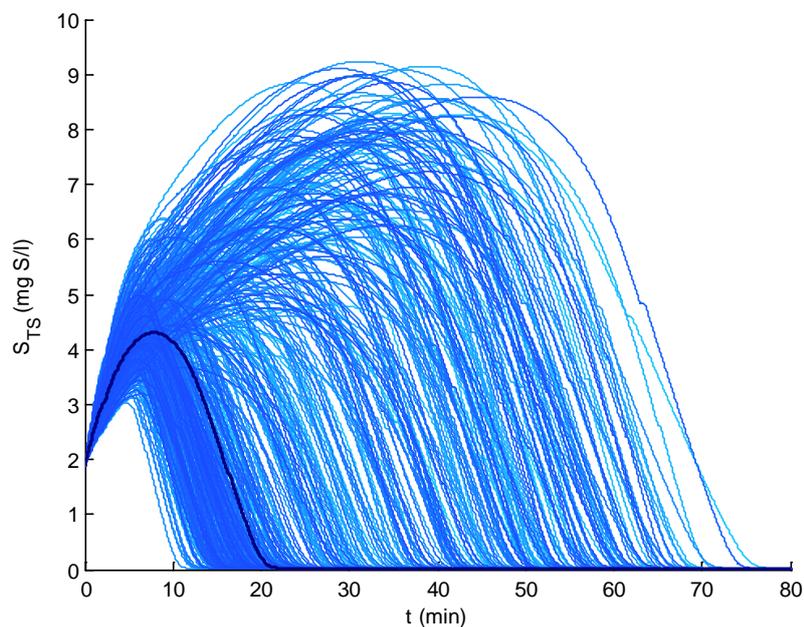
### 5.2.1. Análisis de Monte-Carlo

El espacio paramétrico se ha definido para un total de 13 parámetros, a saber:  $\mu_{SOB}$ ,  $k_{O_2}$ ,  $k_{S_2}$ ,  $[X_{SO}/X_{SOB}]_{\max}$ ,  $\alpha$ ,  $k_{iS_2}$ ,  $k_{SO}$ ,  $\eta_{SO}$ ,  $k_{TS}$ ,  $\eta_{TS}$ ,  $k_{ox}$ ,  $\beta$ ,  $k_{L,O_2}$ . A excepción de los tres últimos, el resto de parámetros fueron calibrados con el ensayo de Mora et al. (2016) en el apartado 4.4.1. Los valores de los tres últimos parámetros fueron tomados de Mora et al. (2016) para tener en cuenta los procesos de oxidación química del sulfuro y de desabsorción de oxígeno. A partir de todos esos valores se ha definido un intervalo para cada parámetro asignando una variación del  $\pm 20\%$  a cada valor, constituyendo de este modo el espacio paramétrico.

Empleando la técnica del hipercubo latino se ha definido la matriz de muestreo en la que para cada parámetro se han obtenido 500 muestras. En este caso la matriz  $\theta$  es de dimensiones  $500 \times 13$ . Con todos estos valores se han realizado un total de 500 simulaciones, obteniendo para cada componente del modelo 500 perfiles temporales. Las simulaciones se han llevado a cabo con las mismas condiciones de Mora et al. (2016), que fueron las consideradas al hacer la calibración en el apartado 4.4.1: un

Reactor SBR con las mismas condiciones de pH y de temperatura y con las mismas condiciones iniciales de concentración de los distintos componentes.

A modo de ejemplo, la siguiente figura muestra las gráficas de concentración obtenidas para el componente  $S_{TS}$  en las 500 simulaciones. En un azul más oscuro se ha resaltado el perfil correspondiente a los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en la calibración, y que se corresponde con el perfil de concentración del componente  $S_{TS}$  mostrado en la Figura 32. Las gráficas del resto de componentes se recogen en el anexo B de este trabajo.



**Figura 37.** Perfiles de concentración del componente  $S_{TS}$  obtenidos al realizar el análisis de Monte-Carlo

### 5.2.2. Coeficientes de regresión estandarizados

La siguiente tabla muestra los valores de los coeficientes de regresión estandarizados correspondientes a los 13 parámetros en relación a cada uno de los componentes del modelo considerados. En negrita se han resaltado para cada componente los dos parámetros con respecto a los que dicho componente es más sensible:

**Tabla 38.** Coeficientes de regresión estandarizados para el modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes

	S <sub>O2</sub>	S <sub>S2</sub>	S <sub>TS</sub>	S <sub>SO4</sub>	X <sub>S0</sub>	X <sub>SOB</sub>
$\mu_{SOB}$	<b>-0.3020</b>	-0.1144	<b>-0.0897</b>	<b>0.3786</b>	<b>-0.3767</b>	<b>0.2932</b>
k <sub>O2</sub>	0.0070	0.0049	-0.0045	-0.0078	0.0150	-0.0085
k <sub>S2</sub>	0.0042	-0.0074	-0.0106	0.0011	0.0162	-0.0022
$[X_{S0}/X_{SOB}]_{max}$	-0.0389	<b>-0.8421</b>	<b>-0.8795</b>	<b>0.7378</b>	<b>0.5147</b>	<b>0.8597</b>
$\alpha$	-0.0066	-0.0092	0.0176	-0.0203	0.0105	-0.0112
k <sub>IS2</sub>	-0.0110	-0.0310	-0.0596	0.0631	0.0031	0.0489
k <sub>S0</sub>	0.1220	-0.0096	-0.0182	-0.0923	0.1638	-0.0548
$\eta_{S0}$	-0.2332	-0.0091	-0.0131	0.2289	-0.3123	0.1696
k <sub>TS</sub>	0.0012	-0.0072	-0.0087	0.0010	0.0137	0.0027
$\eta_{TS}$	-0.0649	0.0007	-0.0671	0.1498	-0.1288	0.0951
k <sub>ox</sub>	-0.1229	<b>-0.1392</b>	-0.0645	0.2684	-0.2377	0.1219
$\delta$	-0.0920	-0.1290	-0.0156	0.2080	-0.2203	0.0743
k <sub>L,O2</sub>	<b>0.9053</b>	-0.1224	-0.0355	-0.0144	0.1281	0.0298
R <sup>2</sup>	0.9708	0.7458	0.7853	0.8698	0.6924	0.8605
$\Sigma\beta^2$	1.0095	0.7746	0.7962	0.8909	0.6700	0.8897

Los valores de R<sup>2</sup> obtenidos al aplicar el ajuste de regresión lineal múltiple indican que en el caso del componente X<sub>S0</sub> los coeficientes de regresión lineal estandarizados no son una buena medida de la sensibilidad del modelo porque está porque R<sup>2</sup> < 0.7. Por su parte, que  $\Sigma\beta^2$  presente valores ligeramente superiores a 1 se debe a una cuestión de precisión numérica y errores de redondeo (Sin et al., 2011).

Los valores obtenidos de  $\beta$  se interpretan de acuerdo con las directrices indicadas en el apartado 5.1.2. En líneas generales se puede decir que el modelo de los microorganismos sulfuro-oxidantes es sensible a los parámetros  $\mu_{SOB}$  y  $[X_{S0}/X_{SOB}]_{max}$  principalmente:

- $\mu_{SOB}$  tiene un efecto positivo sobre los componentes S<sub>SO4</sub> y X<sub>SOB</sub>, lo cual tiene sentido, pues cuanto más grande sea la velocidad de crecimiento de los microorganismos sulfuro-oxidantes cabe esperar una mayor producción de sulfato y una mayor concentración de biomasa. Este parámetro tiene un efecto

negativo sobre los componentes  $S_{O_2}$  y  $S_{TS}$ . Una mayor velocidad de crecimiento conlleva un mayor consumo de oxígeno como aceptor de electrones y de tiosulfato como dador de electrones, hecho que concuerda con los valores calculados.

- $[X_{SO}/X_{SOB}]_{max}$  tiene un efecto positivo sobre los componentes  $S_{SO_4}$  y  $X_{SOB}$ . Cuanto mayor sea este ratio cabe esperar una mayor producción de sulfato en el proceso de crecimiento empleando azufre elemental acumulado intracelularmente, y también cabe esperar una mayor concentración de biomasa. El efecto negativo en este caso tiene lugar sobre los componentes  $S_{S_2}$  y  $S_{TS}$ . En el caso del sulfuro, al poder acumularse intracelularmente una mayor cantidad de azufre elemental, también se podrá oxidar una mayor cantidad de sulfuro. Para el tiosulfato, si el aumento de este ratio supone una mayor disminución en la concentración de sulfuro, esto hará que haya menos sulfuro disponible para ser oxidado químicamente y que por tanto la producción de tiosulfato sea menor.

### 5.3. Microorganismos autótrofos desnitrificantes

#### 5.3.1. Ensayo nº1

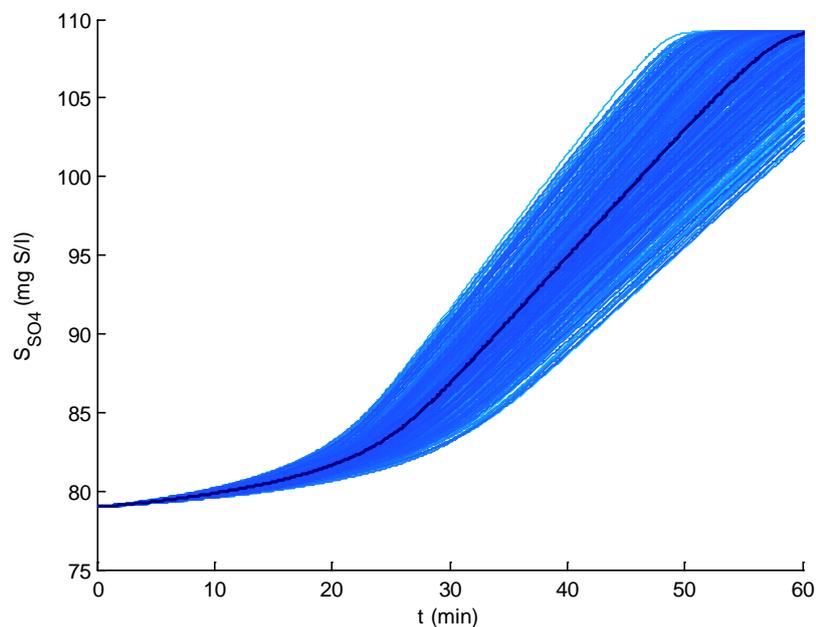
##### 5.3.1.1. Análisis de Monte-Carlo

El espacio paramétrico se ha definido para un total de 6 parámetros, a saber:  $\mu_{AD}$ ,  $\eta_{AD1,1}$ ,  $\mu_{AD}$ ,  $\eta_{AD1,2}$ ,  $k_{NO_3,1}$ ,  $k_{S_2}$ ,  $k_{S_2}$ ,  $k_{S_2}$ ,  $k_{SO}$ . Todos estos parámetros fueron calibrados con el ensayo de Mora et al. (2015a) empleando nitrato como aceptor de electrones, como se mostró en el apartado 4.4.2.1. A partir de todos esos valores se ha definido un intervalo para cada parámetro asignando una variación del  $\pm 20\%$  a cada valor, constituyendo de este modo el espacio paramétrico.

Empleando la técnica del hipercubo latino se ha definido la matriz de muestreo en la que para cada parámetro se han obtenido 500 muestras. En este caso la matriz  $\Theta$  es de dimensiones 500 x 6. Con todos estos valores se han realizado un total de 500 simulaciones, obteniendo para cada componente del modelo 500 perfiles temporales. Las simulaciones se han llevado a cabo con las mismas condiciones de Mora et al. (2015a), que fueron las consideradas al hacer la calibración en el apartado 4.4.2.1: un

Reactor SBR con las mismas condiciones de pH y de temperatura y con las mismas condiciones iniciales de concentración de los distintos componentes.

A modo de ejemplo, la siguiente figura muestra las gráficas de concentración obtenidas para el componente  $S_{SO_4}$  en las 500 simulaciones. En un azul más oscuro se ha resaltado el perfil correspondiente a los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en la calibración, y que se corresponde con el perfil de concentración del componente  $S_{SO_4}$  mostrado en la Figura 33. Las gráficas del resto de componentes se recogen en el anexo B de este trabajo.



**Figura 38.** Perfiles de concentración del componente  $S_{SO_4}$  obtenidos al realizar el análisis de Monte-Carlo con los datos del ensayo nº1

### 5.3.1.2. Coeficientes de regresión estandarizados

La siguiente tabla muestra los valores de los coeficientes de regresión estandarizados correspondientes a los 6 parámetros en relación a cada uno de los componentes del modelo considerados. En negrita se han resaltado para cada componente los dos parámetros con respecto a los que dicho componente es más sensible:

**Tabla 39.** Coeficientes de regresión estandarizados para el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes en el ensayo n<sup>o</sup>1

	$S_{NO3}$	$S_{S2}$	$S_{S0}$	$S_{SO4}$	$X_{AD}$
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$	<b>-0.7484</b>	<b>-0.9914</b>	-0.2351	<b>0.6617</b>	<b>0.7014</b>
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2}$	<b>-0.6383</b>	-0.0073	<b>-0.9509</b>	<b>0.7259</b>	<b>0.6885</b>
$k_{NO3,1}$	0.0390	0.0193	0.0412	-0.0407	-0.0400
$k_{S2}$	0.1102	<b>0.1088</b>	0.0679	-0.1046	-0.1073
$k_{iS2}$	-0.1583	0.0029	<b>-0.2400</b>	0.1809	0.1713
$k_{S0}$	0.0324	-0.0051	0.0531	-0.0379	-0.0355
$R^2$	0.9926	0.9893	0.9937	0.9930	0.9928
$\Sigma\beta^2$	1.0073	0.9953	1.0263	1.0116	1.0097

Los valores de  $R^2$  obtenidos al aplicar el ajuste de regresión lineal múltiple indican que el modelo posee un comportamiento lineal con respecto a los componentes recogidos en la tabla. De nuevo ocurre que  $\Sigma\beta^2$  presenta valores ligeramente superiores a 1, hecho que se debía a una cuestión de precisión numérica y errores de redondeo

En líneas generales se puede decir que el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes para el ensayo n<sup>o</sup>1 es sensible los parámetros  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$  y  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2}$  principalmente:

- $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$  tiene un efecto positivo sobre los componentes  $S_{SO4}$  y  $X_{AD}$ . Cuanto más grande sea la velocidad de crecimiento de los microorganismos autótrofos desnitrificantes empleando sulfuro como dador de electrones y nitrato como aceptor de electrones cabe esperar una mayor producción de sulfato y una mayor concentración de biomasa. El efecto negativo tiene lugar sobre los componentes  $S_{NO3}$  y  $S_{S2}$ , pues al aumentar  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$  es de esperar un mayor consumo de nitrato como aceptor de electrones y de sulfuro como dador de electrones.
- $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,2}$  tiene un efecto positivo sobre los componentes  $S_{SO4}$  y  $X_{AD}$  por los mismos motivos que  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,1}$ , aunque en este caso el dador de electrones es el azufre elemental extracelular. El efecto negativo tiene lugar sobre los componentes  $S_{NO3}$  y  $S_{S0}$  al consumirse más nitrato y más azufre elemental.

### 5.3.2. Ensayo nº2

#### 5.3.2.1. Análisis de Monte-Carlo

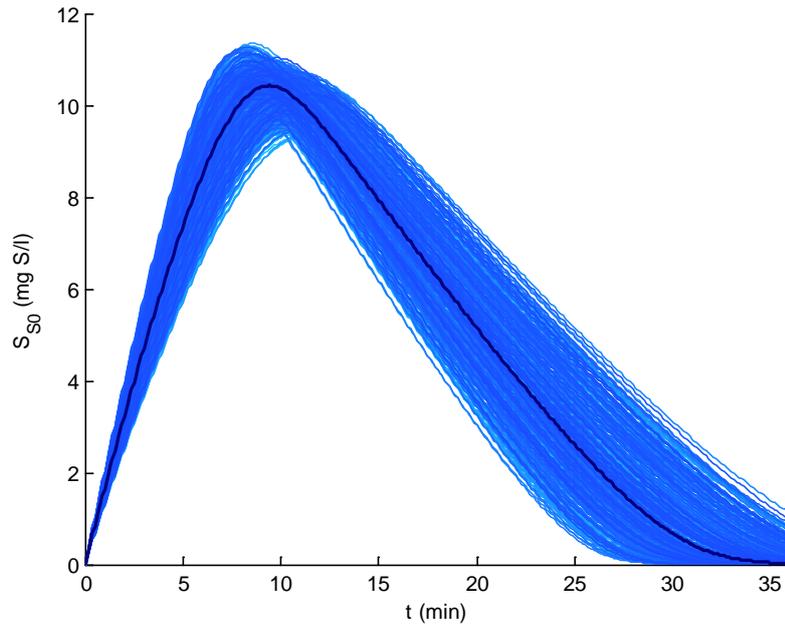
El espacio paramétrico se ha definido para un total de 6 parámetros, a saber:  $\mu_{AD}$ ,  $\eta_{AD1,3}$ ,  $\mu_{AD}$ ,  $\eta_{AD1,4}$ ,  $k_{NO2,1}$ ,  $k_{S2}$ ,  $k_{iS2}$ ,  $k_{S0}$ . Todos estos parámetros fueron calibrados con el ensayo de Mora et al. (2015a) empleando nitrito como aceptor de electrones, como se mostró en el apartado 4.4.2.2. A partir de todos esos valores se ha definido un intervalo para cada parámetro asignando una variación del  $\pm 20\%$  a cada valor, constituyendo de este modo el espacio paramétrico.

Empleando la técnica del hipercubo latino se ha definido la matriz de muestreo en la que para cada parámetro se han obtenido 500 muestras. En este caso la matriz  $\Theta$  es de dimensiones  $500 \times 6$ . Con todos estos valores se han realizado un total de 500 simulaciones, obteniendo para cada componente del modelo 500 perfiles temporales. Las simulaciones se han llevado a cabo con las mismas condiciones de Mora et al. (2015a), que fueron las consideradas al hacer la calibración en el apartado 4.4.2.2: un Reactor SBR con las mismas condiciones de pH y de temperatura y con las mismas condiciones iniciales de concentración de los distintos componentes.

A modo de ejemplo, la Figura 39 (página siguiente) muestra las gráficas de concentración obtenidas para el componente  $S_{S0}$  en las 500 simulaciones. En un azul más oscuro se ha resaltado el perfil correspondiente a los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en la calibración, y que se corresponde con el perfil de concentración del componente  $S_{S0}$  mostrado en la Figura 34. Las gráficas del resto de componentes se recogen en el anexo B de este trabajo.

#### 5.3.2.1. Coeficientes de regresión estandarizados

La Tabla 40 (página siguiente) muestra los valores de los coeficientes de regresión estandarizados correspondientes a los 6 parámetros en relación a cada uno de los componentes del modelo considerados. En negrita se han resaltado para cada componente los dos parámetros con respecto a los que dicho componente es más sensible:



**Figura 39.** Perfiles de concentración del componente  $S_{S0}$  obtenidos al realizar el análisis de Monte-Carlo con los datos del ensayo n<sup>o</sup>2

**Tabla 40.** Coeficientes de regresión estandarizados para el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes en el ensayo n<sup>o</sup>2

	$S_{N02}$	$S_{S2}$	$S_{S0}$	$S_{S04}$	$X_{AD}$
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,3}$	<b>-0.4760</b>	<b>-0.9800</b>	-0.0750	<b>0.3920</b>	<b>0.4812</b>
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,4}$	<b>-0.8518</b>	0.0032	<b>-0.9707</b>	<b>0.8929</b>	<b>0.8489</b>
$k_{N02,1}$	0.0959	0.0551	0.0829	-0.0945	-0.0960
$k_{S2}$	0.1252	<b>0.2214</b>	0.0371	-0.1071	-0.1263
$k_{iS2}$	-0.1339	0.0053	<b>-0.1549</b>	0.1409	0.1335
$k_{S0}$	0.0957	0.0005	0.1087	-0.1002	-0.0954
$R^2$	0.9892	0.9889	0.9894	0.9893	0.9892
$\Sigma\beta^2$	1.0041	1.0126	0.9920	1.0013	1.0043

Los valores de  $R^2$  obtenidos al aplicar el ajuste de regresión lineal múltiple indican que el modelo posee un comportamiento lineal con respecto a los componentes recogidos en la tabla. Como ya se ha comentado que  $\Sigma\beta^2$  presente valores ligeramente superiores a 1 se debe a una cuestión de precisión numérica y errores de redondeo

En líneas generales se puede decir que el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes para el ensayo nº2 es sensible los parámetros  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,3}$  y  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD1,4}$ , y la interpretación es análoga a la del apartado 5.3.1.2 pero en este caso es el nitrito el que actúa como aceptor de electrones.

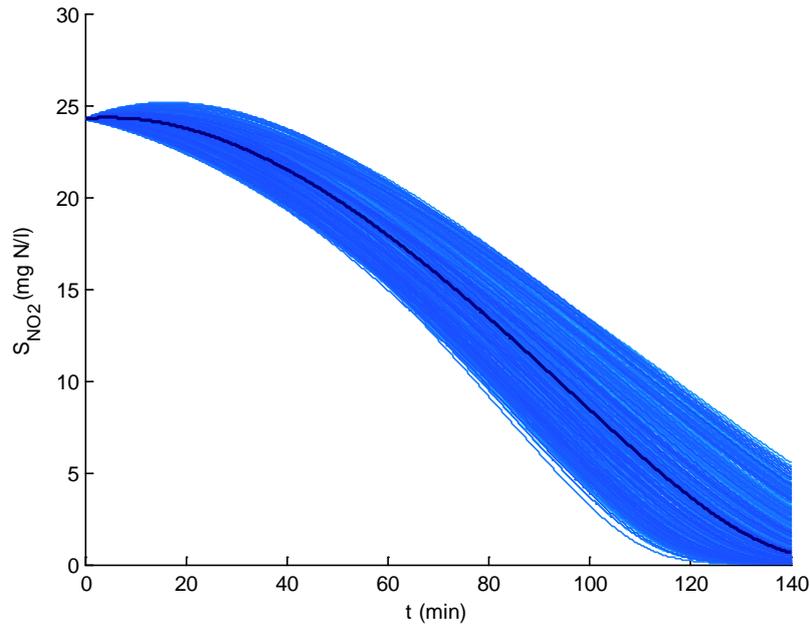
### **5.3.1. Ensayo nº3**

#### **5.3.1.1. Análisis de Monte-Carlo**

El espacio paramétrico se ha definido para un total de 5 parámetros, a saber:  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1}$ ,  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2}$ ,  $k_{NO2,2}$ ,  $k_{NO3,2}$ ,  $k_{TS}$ . Todos estos parámetros fueron calibrados con el ensayo de Mora et al. (2015b) como se mostró en el apartado 4.4.2.3. A partir de todos esos valores se ha definido un intervalo para cada parámetro asignando una variación del  $\pm 20\%$  a cada valor, constituyendo de este modo el espacio paramétrico.

Empleando la técnica del hipercubo latino se ha definido la matriz de muestreo en la que para cada parámetro se han obtenido 500 muestras. En este caso la matriz  $\Theta$  es de dimensiones 500 x 5. Con todos estos valores se han realizado un total de 500 simulaciones, obteniendo para cada componente del modelo 500 perfiles temporales. Las simulaciones se han llevado a cabo con las mismas condiciones de Mora et al. (2015b), que fueron las consideradas al hacer la calibración en el apartado 4.4.2.3: un Reactor SBR con las mismas condiciones de pH y de temperatura y con las mismas condiciones iniciales de concentración de los distintos componentes.

A modo de ejemplo, la siguiente figura muestra las gráficas de concentración obtenidas para el componente  $S_{NO2}$  en las 500 simulaciones. En un azul más oscuro se ha resaltado el perfil correspondiente a los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en la calibración, y que se corresponde con el perfil de concentración del componente  $S_{NO2}$  mostrado en la Figura 35. Las gráficas del resto de componentes se recogen en el anexo B de este trabajo.



**Figura 40.** Perfiles de concentración del componente  $S_{NO2}$  obtenidos al realizar el análisis de Monte-Carlo con los datos del ensayo n<sup>º</sup>3

### 5.3.1.2. Coeficientes de regresión estandarizados

La siguiente tabla muestra los valores de los coeficientes de regresión estandarizados correspondientes a los 5 parámetros en relación a cada uno de los componentes del modelo considerados. En negrita se han resaltado para cada componente los dos parámetros con respecto a los que dicho componente es más sensible:

**Tabla 41.** Coeficientes de regresión estandarizados para el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes en el ensayo n<sup>º</sup>3

	$S_{NO2}$	$S_{NO3}$	$S_{TS}$	$S_{SO4}$	$X_{AD}$
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1}$	-0.0013	<b>-0.9226</b>	<b>-0.2682</b>	<b>0.2682</b>	<b>0.3182</b>
$\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2}$	<b>-0.9802</b>	<b>-0.3329</b>	<b>-0.9401</b>	<b>0.9401</b>	<b>0.9240</b>
$k_{NO2,2}$	0.0623	0.0817	0.0773	-0.0773	-0.0795
$k_{NO3,2}$	<b>0.0976</b>	0.0330	0.0936	-0.0936	-0.0919
$k_{TS}$	-0.0025	0.1192	0.0324	-0.0324	-0.0389
$R^2$	0.9954	0.9925	0.9961	0.9961	0.9962
$\Sigma\beta^2$	0.9742	0.9839	0.9715	0.9715	0.9713

Los valores de  $R^2$  obtenidos al aplicar el ajuste de regresión lineal múltiple indican que el modelo posee un comportamiento lineal con respecto a los componentes recogidos en la tabla.

En líneas generales se puede decir que el modelo de los microorganismos autótrofos desnitrificantes para el ensayo nº3 es sensible los parámetros  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,1}$  y  $\mu_{AD} \cdot \eta_{AD2,2}$ , y la interpretación es la siguiente: ambos tienen un efecto positivo sobre los componentes  $S_{SO4}$  y  $X_{AD}$  debido a una mayor producción de sulfato y a una mayor concentración de biomasa; y el efecto negativo se produce sobre el componente  $S_{TS}$ , que actúa en ambos procesos de crecimiento como dador de electrones, y sobre los componentes  $S_{NO2}$  y  $S_{NO3}$  cuando actúan como aceptores de electrones.

## 6. CONCLUSIONES

El modelo matemático desarrollado en este trabajo ha sido concebido para su aplicación en el post-tratamiento de un efluente anaerobio mediante un sistema de fangos activados. Se han tenido en cuenta los procesos de eliminación biológica de materia orgánica y nutrientes tomando como referencia el modelo BNRM2 (Barat et al., 2013), y se han comparado los resultados del modelo aquí desarrollado al implementarlo en el software MatLab con los calculados con el software DESASS mediante el desarrollo de un caso práctico consistente en un esquema A<sup>2</sup>/O. Las diferencias entre ambos modelos son mínimas y pueden deberse a que en DESASS se tienen en cuenta los procesos de desabsorción de gases. Aunque a la hora de desarrollar el modelo de este trabajo también se han definido estos procesos, en el momento de su implementación no han sido considerados. Esto ha sido así debido a que el coeficiente de transferencia de un gas disuelto en el agua depende de la superficie de contacto entre la fase líquida y la fase gaseosa y de la agitación de la fase líquida, y al estar ligados estos factores de la geometría del reactor y del sistema de agitación, se decidió no asignar ningún valor numérico a dicho parámetro para ningún componente gaseoso. En cualquier caso, es de esperar que la influencia de los procesos de desabsorción no sea de importancia en relación a la calidad final del efluente del sistema de tratamiento que se desee estudiar.

La oxidación del sulfuro puede tener lugar por dos vías: por vía biológica, al estar ésta vinculada al metabolismo de los microorganismos sulfuro-oxidantes cuando el oxígeno es empleado como aceptor de electrones y al de los microorganismos autótrofos desnitrificantes en el caso de que el aceptor de electrones sea el nitrito o el nitrato; o por vía química mediante un proceso de oxidación química del sulfuro

El modelo de oxidación biológica del sulfuro ha sido elaborado a partir del modelo para los microorganismos sulfuro-oxidantes definido en Mora et al. (2016) y de los modelos para los microorganismos autótrofos desnitrificantes definidos en Mora et al. (2015a) y Mora et al. (2015b). Con respecto a dichos modelos en el modelo matemático aquí desarrollado se han planteado una serie de modificaciones debido a los siguientes motivos: i) esos modelos estaban incompletos al no considerar, por mencionar algunos ejemplos, el efecto de la concentración de nutrientes, de la fuente de

carbono, de la temperatura y del pH en los distintos procesos. El modelo desarrollado en este trabajo sí que los ha tenido en cuenta; ii) el efecto de la concentración del componente sulfuro ha sido modelado en todos los procesos de crecimiento mediante un término de Haldane con el que se pretendía evaluar el supuesto efecto inhibitor de dicho componente. En este trabajo se ha considerado que el efecto inhibitor es debido únicamente a la especie ácido sulfhídrico, por lo que se ha planteado un término de Monod para el componente sulfuro y un término de inhibición para la especie ácido sulfhídrico. Con el nitrito ha pasado algo muy similar en los procesos de crecimiento de los microorganismos autótrofos desnitrificantes: en los modelos bibliográficos se ha planteado un término de Haldane y en este trabajo se ha considerado que el efecto inhibitor es únicamente debido a la especie ácido nitroso, planteando un término de Monod para el componente nitrito y un término de inhibición para la especie ácido nitroso; y iii), incluso dando por válidos los términos de Haldane para los componentes sulfuro y nitrito, los modelos bibliográficos incurrían en un error matemático al no normalizar las expresiones cinéticas.

El modelo de oxidación biológica del sulfuro ha sido implementado en el software Excel y sus parámetros han sido calibrados a partir de los ensayos de laboratorio presentados en Mora et al. (2015a), Mora et al. (2015b) y Mora et al. (2016). Se han llevado a cabo un total de cuatro calibraciones, y en todos los casos las concentraciones predichas por el modelo y los datos observados se ajustan adecuadamente.

En cuanto a la oxidación química del sulfuro, se ha comparado el modelo planteado en Nielsen et al. (2006) con el de Mora et al. (2016). Por medio de dicha comparación se ha decidido tomar como referencia el de Nielsen et al. (2006) para el desarrollo del modelo de oxidación química del sulfuro de este trabajo al ser más completo que el de Mora et al. (2016). En la implementación del modelo, sin embargo, se optó por considerar la cinética presentada en Mora et al. (2016) para integrarla con los procesos de crecimiento de los microorganismos sulfuro-oxidantes y así poder calibrar los parámetros cinéticos con los datos experimentales.

Aunque la opción más interesante con respecto al metano disuelto resultante de la aplicación de un tratamiento anaerobio sea plantearse su recuperación como biogás, la posibilidad de que éste se encuentre presente en el efluente de un reactor anaerobio, y que por lo tanto se acabe por desprender a la atmósfera, ha llevado a realizar una

extensa revisión bibliográfica en relación a la eliminación biológica del metano. El modelo de Chen et al. (2015b) ha sido tomado como referencia para los procesos de los microorganismos DAMO, pero no ha sido posible encontrar ningún modelo para los microorganismos metanotróficos aerobios. Con respecto al modelo de Chen et al. (2015b) también se han propuesto y justificado una serie de modificaciones en este trabajo, pero como la biomasa presente en sus ensayos era muy variada, se decidió no calibrar el modelo de los microorganismos DAMO.

La incorporación del modelo de equilibrio químico ha permitido tener en cuenta el efecto del pH sobre los distintos procesos. Dicho modelo se ha elaborado a partir de aquellos componentes cuya concentración podía expresarse como suma de las concentraciones de varias especies que estaban relacionadas mediante un equilibrio químico dependiente del pH. Los valores de las constantes de equilibrio dependen de la temperatura, y las expresiones que permiten calcularlas han sido tomadas del software Visual MINTEQ (Gustafsson, 2013). El modelo de equilibrio químico ha sido implementado en el software MatLab y se han llevado a cabo dos simulaciones. Los resultados han sido comparados con los del software Visual MINTEQ, obteniendo valores esencialmente idénticos.

Por último se ha realizado un análisis de sensibilidad de los procesos de oxidación biológica del sulfuro a partir de los valores calibrados de los parámetros del modelo y de las concentraciones de los distintos componentes en los ensayos de Mora et al. (2015a), Mora et al. (2015b) y Mora et al. (2016). El análisis de sensibilidad se ha desarrollado en el software MatLab, y ha consistido en un análisis de Monte-Carlo a cuyos resultados se ha aplicado el método de los coeficientes de regresión estandarizados. Con esto ha sido posible cuantificar la sensibilidad de cada uno de los componentes del modelo a cada uno de sus parámetros. Los resultados obtenidos para los microorganismos sulfuro-oxidantes demuestran que los componentes involucrados son sensibles a la velocidad de crecimiento de los microorganismos y al máximo contenido de azufre elemental intracelular. En el caso de los microorganismos autótrofos desnitrificantes, los componentes son sensibles principalmente a las velocidades de crecimiento de los distintos procesos.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que el modelo matemático desarrollado reproduce adecuadamente los datos experimentales consultados en la

bibliografía, lo que le confiere una capacidad de predicción suficiente como para ser aplicado en el diseño de ensayos de laboratorio, el dimensionamiento de plantas piloto o incluso de plantas de tratamiento a mayor escala. Además, los resultados ponen de relieve las limitaciones de los modelos consultados para la oxidación biológica del sulfuro y la eliminación biológica del metano, lo que sugiere que debe realizarse una mayor investigación al respecto antes de su incorporación a un modelo global.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Allison, J.; Brown, D.; Novo-Gradac, K. (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. EPA/600/3-91/021; Order No. PB91-182469.

Barat Baviera, R.; Serralta Sevilla, J.; Ruano García, MV.; Jiménez Douglas, E.; Ribes Bertomeu, J.; Seco Torrecillas, A.; Ferrer, J. (2013). Biological Nutrient Removal Model N°2 (BNRM2): A general model for Wastewater Treatment Plants. *Water Science and Technology*. 67(7):1481-1489. doi:10.2166/wst.2013.004.

Cai, C.; Hu, S.; Guo, J.; Shi, Y.; Xie, G.; Yuan, Z. (2015). Nitrate reduction by denitrifying anaerobic methane oxidizing microorganisms can reach a practically useful rate. *Water Research* 87, 211-217.

Chapra, S. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. McGraw-Hill.

Chen, X.; Guo, J.; Shi, Y.; Hu, S.; Yuan, Z.; Ni, B. (2014). Modeling of simultaneous anaerobic methane and ammonium oxidation in a membrane biofilm reactor. *Environmental Science & Technology* 45, 9540-9547.

Chen, X.; Guo, J.; Shi, Y.; Xie, G.; Liu, Y.; Yuan, Z.; Ni, B. (2015a). A new approach to simultaneous ammonium and dissolved methane removal from anaerobic digestion liquor: A model-based investigation of feasibility. *Water Research* 85, 295-303.

Chen, X.; Guo, J.; Shi, Y.; Xie, G.; Yuan, Z.; Ni, B. (2015b). Achieving complete nitrogen removal by coupling nitrification-anammox and methane-dependent denitrification: A model-based study. *Biotechnology & Bioengineering* 113, 1035-1045.

Chernicharo, C. (2007). *Anaerobic Reactors*. IWA Publishing.

Ding, Z.; Ding, J.; Fu, L.; Zhang, F.; Zeng, R. (2014). Simultaneous enrichment of denitrifying methanotrophs and anammox bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology* 98: 10211-10221.

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 de la Universidad Politécnica de Valencia.

Ferrer, J.; Pretel, R.; Durán, F.; Giménez, J.; Robles, A.; Ruano, M.V.; Serralta, J.; Ribes, J.; Seco, A. (2015). Design methodology for submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBR): A case study. *Separation and Purification Technology* 141: 378-386.

Ferrer, J.; Seco, A. (1992). Tratamiento de aguas. Tomo I: Introducción a los tratamientos de aguas residuales. Editorial UPV.

Ferrer, J.; Seco, A. (2007). Tratamientos biológicos de aguas residuales. Editorial UPV.

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. *Bioresource Technology* 102: 8799-8806.

Gustafsson, J.P. (2012). Visual MINTEQ (v 3.0). A Windows version of MINTEQA2. <http://vminteq.lwr.kth.se/>.

Habashi, F.; Bauer, E. (1966). Aqueous oxidation of elemental sulfur. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5: 469-471.

Hanson, R.; Hanson, T. (1996). Methanotrophic Bacteria. *Microbiological Reviews* 60: 439-471.

Hawkes, H.A. (1963). *The Ecology of Waste Water Treatment*. Pergamon Press.

He, Z.; Cai, C.; Geng, S.; Lou, L.; Xu, X.; Zheng, P.; Hu, B. (2013). Modeling nitrite-dependent anaerobic methane oxidation process: parameters identification and model evaluation. *Bioresource Technology* 147: 315-320.

Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; van Loosdrecht, M. (2000). *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Publishing.

Henze, M.; van Loosdrecht, M.; Ekama, G.; Brdjanovic, D. (2008). *Biological Wastewater Treatment. Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing.

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 de la Universidad Politécnica de Valencia.

Khan, A.; Gaur, R.; Tyagi, V.K.; Khursheed, A.; Lew, B.; Mehrotra, I.; Kazmi, A. (2011). Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 55: 1232-1251.

Lau, G.; Sharma, K.; Chen, G.; van Loosdrecht, M. (2006). Integration of sulphate reduction, autotrophic denitrification and nitrification to achieve low-cost excess sludge minimisation for Hong Kong sewage. *Water Science & Technology* 53: 227-235.

Lu, H.; Wu, D.; Tang, D.; Chen, H.; van Loosdrecht, M.; Ekama, G. (2011). Pilot scale evaluation of SANI® process for sludge minimization and greenhouse gas reduction in saline sewage treatment. *Water Science & Technology* 63.10: 2149-2154.

Mackenzie, F. (2011). *Our Changing Planet: An Introduction to Earth System Science and Global Environmental Change*. Pearson.

Mei, X.; Wang, Z.; Miao, Y.; Wu, Z. (2016). Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor: Operating parameters optimization and energy balance analysis. *Energy* 98: 146-154.

Membrane Technology (2015). AnMBR generates power and water for reuse from industrial wastewater. *Membrane Technology* 2015(1): 9-10.

Mo, W.; Zhang, Q. (2013). Energy-nutrients-water nexus: Integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management* 127: 255-267.

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

Mora, M.; Fernández, M.; Gómez, J.; Cantero, D.; Lafuente, J.; Gamisans, X.; Gabriel, D. (2015a). Kinetic and stoichiometric characterization of anoxic sulfide oxidation by SO-NR mixed cultures from anoxic biotrickling filters. *Applied Microbiology and Biotechnology* 99: 77-87.

Mora, M.; Dorado, A.; Gamisans, X.; Gabriel, D. (2015b). Investigating the kinetics of autotrophic denitrification with thiosulfate: Modeling the denitrification mechanisms and the effect of the acclimation of SO-NR cultures to nitrite. *Chemical Engineering Journal* 262: 235-241.

Mora, M.; López, L.; Lafuente, J.; Pérez, J.; Kleerebezem, R.; van Loosdrecht, M.; Gamisans, X.; Gabriel, D. (2016). Respiriometric characterization of aerobic sulfide, thiosulfate and elemental sulfur oxidation by S-oxidizing biomass. *Water Research* 89: 282-292.

Nielsen, A.; Vollertsen, J.; Hvitved-Jacobsen, T. (2003). Determination of kinetics and stoichiometry of chemical sulfide oxidation in wastewater of sewer networks. *Environmental Science & Technology* 37: 3853-3858.

Nielsen, A.; Vollertsen, J.; Hvitved-Jacobsen, T. (2006). Kinetics and stoichiometry of aerobic sulfide oxidation in wastewater from sewers - Effects of pH and temperature. *Water Environment Research* 78: 275-283.

Phelps, E.B.; Lackey, J.B. (1944). *Stream Sanitation*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Reyes-Ávila, J.; Razo-Flores, E.; Gómez, J. (2004). Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research* 38: 3313-3321.

Sánchez, J. (2016). Estudio del tratamiento del efluente de un reactor anaerobio de membranas sumergidas (SAnMBR) mediante un sistema de fangos activados. Tesis doctoral de la Universidad de Valencia.

Sander, R. (1999). Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.

Sin, G.; Gernaey, K.; Neumann, M.; van Loosdrecht, M.; Gujer, W. (2011). Global sensitivity analysis in wastewater treatment plant model applications: Prioritizing sources of uncertainty. *Water Research* 45: 639-651.

Tang, S.; Yue, D.; Ku, D. (2007). *Engineering and Costs of Dual Water Supply Systems*. IWA Publishing.

Viruela, A.; Murgui, M.; Gómez-Gil, T.; Durán, F.; Robles, A.; Ruano, M.V.; Ferrer, J.; Seco, A. (2016). Water resource recovery by means of microalgae cultivation in outdoor photobioreactors using effluent from an anaerobic membrane bioreactor fed with pre-treated sewage. *Bioresource Technology* 218: 447-454.

von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. IWA Publishing.

Wang, J.; Lu, H.; Chen, G.; Lau, G.; Tsang, W.; van Loosdrecht, M. (2009). A novel sulphate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment. *Water Research* 43: 2363-2372.

Winkler, M.; Ettwig, K.; Vannecke, T.; Stultiens, K.; Bodgan, A.; Kartal, B.; Volcke, E. (2015). Modelling simultaneous anaerobic methane and ammonium removal in a granular sludge reactor. *Water Research* 73: 323-331.

Wu, D.; Ekama, G.; Chui, H.; Wang, B.; Cui, Y.; Hao, T.; van Loosdrecht, M.; Chen, G. (2016). Large-scale demonstration of the sulphate reduction autotrophic denitrification nitrification integrated (SANI®) process in saline sewage treatment. *Water Research* 100: 496-507.

Zhou, Y.; Pijuan, M.; Zeng, R.; Yuan, Z. (2008). Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying-enhanced biological phosphorus removal sludge. *Environmental Science & Technology* 42: 8260-8265.