UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

MODELO MATEMÁTICO QUE PERMITA EVALUAR EL CAMBIO DE LA DBO_5 SOLUBLE DEBIDO A AGENTES INHIBITORIOS EN UN PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

CARLOS MARIO MONTOYA TABARES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE MINAS

SEDE MEDELLÍN

2012

MODELO MATEMÁTICO QUE PERMITA EVALUAR EL CAMBIO DE LA DBO_5 SOLUBLE DEBIDO A AGENTES INHIBITORIOS EN UN PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

I.Q. Carlos Mario Montoya Tabares

Director: I.Q. M.Sc. Darío Gallego Suárez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al titulo de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Química

Línea de investigación:
Tratamiento de aguas

Grupo de investigación:
Grupo de bioprocesos y flujos reactivos.

Universidad Nacional de Colombia

Maestría en Ingeniería Química

Facultad de Minas

Sede Medellín

2012

Nota de aceptación

_____

_____

_____

_____

Presidente del jurado

_____

Jurado

_____

Jurado

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

- A Dios porque sin su ayuda, nada sería posible.
- A mi esposa Martha Acosta, mis hijos Emiliana y Thomas por su apoyo y constante voz de aliento durante el desarrollo de este trabajo.
- A mi tutor Darío Gallego Suárez, por su confianza, paciencia y sabios consejos durante esta investigación.
- A Diego Agudelo, Rafael Ribadeneira, Jarol Molina y Antonio Quintero por ser las personas que me ayudaron incondicionalmente con este trabajo.

RESUMEN

Palabras Claves: Modelación, inhibición, detergente, grasa, DBO_5 soluble.

El siguiente trabajo presenta un modelo matemático semifísico con base fenomenológica, basado en la velocidad de consumo y transferencia de oxígeno que represente el comportamiento de la DBO_5 soluble bajo el efecto de agentes inhibitorios (detergente-grasa), estos componentes interfieren en la degradación biológica de la materia orgánica durante el proceso de tratamiento de aguas residuales.

Las composiciones de las mezclas (detergente-grasa) se hallaron con la ayuda de un diseño de experimentos (2^2 factorial). Para la medición de la transferencia de oxígeno, los ensayos se realizaron en un reactor discontinuo por el método dinámico, y para la medición de la velocidad de consumo de oxígeno se usó un respirometro manométrico, como reactivos se utilizó agua residual sintética, detergente y una grasa de origen animal. El consumo de sustrato se basó en el supuesto de que hay degradación fraccionada de la mezcla detergente-grasa; la primera fase es una degradación primaria, que consiste en una hidrólisis con un crecimiento de biomasa casi nulo (fase de aclimatación), la segunda fase se refiere a un metabolito de la molécula original y la tercera es una fracción más lentamente biodegradable del metabolito secundario.

Durante la fase de aclimatación la mezcla detergente-grasa altera el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos, retardando su actividad de degradación durante un tiempo inicial, lo que se traduce en un cambio en el orden de reacción, tiempo de aclimatación y constante cinética de la DBO. Para poder comprender este fenómeno se introduce el concepto de DBO Equivalente, DBO_{5+I}.

ABSTRACT

Keywords: Modeling, inhibition, detergent, grease, soluble BOD_5.

This paper presents a mathematical model based semiphysical phenomenological, based on the rate of oxygen consumption and transfer of representing the behavior of BOD_5 soluble under the effect of inhibitory agents (detergent-fat), these components interfere with the biological degradation of organic matter during wastewater treatment. The compositions of the mixtures (detergent-fat) were found with the help of a design of experiments (2^2 factorial). For measuring the oxygen transfer tests were conducted in a batch reactor by the dynamic method and for measuring the oxygen consumption rate is used a manometric respirometer, as reagents synthetic wastewater was used, detergent and an animal fat. Substrate consumption was based on the assumption that fractional degradation of the detergent-fat mixture, the first phase is a primary degradation, which consists of a hydrolysis with an almost zero biomass growth (acclimation phase), the second phase refers to a metabolite of the parent molecule and the third is a slowly biodegradable fraction of secondary metabolite. During the acclimation phase detergent-fat mixture alters the oxygen consumption by the microorganisms, slowing degradation activity during an initial time, which results in a change in the reaction order, acclimatize and kinetic constant BOD. To understand this phenomenon we introduce the concept of Equivalent BOD, BOD_{5+I}.

CONTENIDO

Pág.

AGRADECIMIENTOS II

RESUMEN III

ABSTRACT IV

CONTENIDO V

LISTA DE FIGURAS VII

LISTA DE TABLAS XI

LISTA DE ANEXOS XII

INTRODUCCIÓN 1

1 ANTECEDENTES 6

2 MARCO TEÓRICO 9

2.1 MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE LODOS ACTIVADOS 15

2.1.1 Generalidades 16

2.2 COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO (K_{LA}) 19

2.3 MÓDULO DE THIELE PARA LA TRANSFERENCIA DE OXÍGENO 24

2.4 MODELO MATEMÁTICO 29

2.5 OXÍGENO 30

2.5.1 Medición de la transferencia de oxígeno (K_{la}) en bioprocesos 33

2.6 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA 34

2.6.1 Método dinámico 36

2.6.2 Medición del consumo de oxígeno (OUR) en bioprocesos 38

2.7 METABOLISMO BACTERIANO 41

2.8 CONSTANTE CINÉTICA DE LA DBO_5 47

2.9 PLANTEAMIENTO DEL MODELO 53

3 METODOLOGÍA 57
3.1 REACTOR PARA EL ESTUDIO 57
3.1.1 Parámetros hidrodinámicos 60
3.1.2 Cálculo del número de Reynolds 60
3.1.3 Determinación experimental del tiempo de mezclado. 62
3.1.4 Diseño factorial 62
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS 66
4.1 ESTRUCTURA Y DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO 66
4.1.1 Parámetros hidrodinámicos 67
4.1.2 Tiempo de mezclado 67
4.2 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO KLA 68
4.2.1 Determinación del Kla y la OUR 68
4.2.2 Determinación del Kla y OUR para el agua residual. 72
4.2.3 Resultados del K_{la} y OUR 74
4.3 RESULTADOS DEL MÓDULO DE THIELE PARA LA TRANSFERENCIA DE OXÍGENO 78
4.4 CONSUMO DE OXÍGENO POR PARTE DE LOS MICROORGANISMOS (OUR) 78
4.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO 85
4.6 CONSUMO DE OXÍGENO POR PARTE DE LOS MICROORGANISMOS 86
4.7 CONSTANTES CINÉTICAS DE LA DBO 92
4.8 PARÁMETROS CINÉTICOS MÁS IMPORTANTES DE LAS ECUACIONES HALLADAS 93
4.8.1 Tasa máxima de crecimiento específico 93
4.8.2 Constante de afinidad 94
4.8.3 Constante de hidrólisis 95
4.8.4 Constante de inhibición 96
4.9 VALIDACIÓN DEL MODELO 97
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 98
REFERENCIAS 101
ANEXOS 126

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. β-oxidación de ácidos grasos. 13
Figura 2. Degradación de detergentes (Madigan T. et al, 2004) 14
Figura 3. Perfil de concentraciones y presiones en la interfase gas-líquido. 20
Figura 4. Curva de equilibrio. Significado físico de los coeficientes. 21
Figura 5. Esquema clásico de un tratamiento de aguas residuales por lodos activados. 29
Figura 6. Esquema clásico de un tratamiento de aguas residuales por lodos activados con afectación de agentes inhibitorios. 30
Figura 7. Pasos y resistencias para la transferencia de oxígeno de la burbuja de gas a la célula....31
Figura 8. Curva de crecimiento bacteriano en reactores discontinuos. 32
Figura 9. Descripción esquemática de la técnica de desorción dinámica de absorción de oxígeno para las mediciones de la condición inerte....37
Figura 10. Estructura de la membrana plasmática de una bacteria (Hats Ladyof, 2007). 41
Figura 11. Esquema simplificado de catabolismo de proteínas, polisacáridos y grasas....43
Figura 12. Curva de crecimiento microbiano con sustratos de fácil asimilación. 44
Figura 13. Curva de crecimiento microbiano con sustratos de difícil asimilación....45
Figura 14. Curva de crecimiento microbiano en un medio de cultivo con sustratos de fácil y difícil asimilación....45
Figura 15. Curva característica de DBO, por oxidación de materia con carbono orgánico....47
Figura 16. Periodo de detención del proceso de ensayo de DBO....48
Figura 17. Dimensiones del reactor. 58

Figura 18. Turbina Rushton 59
Figura 19. Inyector burbuja fina. 59
Figura 20. Diseño factorial 2^2 aumentado con tres puntos centrales y las condiciones experimentales a evaluar. 63
Figura 21. Perfil de Oxigeno Disuelto para el tratamiento 5. 70
Figura 22. Velocidad de consumo de oxígeno para el tratamiento 5. 71
Figura 23. Velocidad del cambio de oxígeno disuelto para el tratamiento 5. 71
Figura 24. Determinación de K_{la} para el tratamiento 5. 72
Figura 25. Perfil de oxigeno disuelto para el agua residual. 72
Figura 26. Velocidad de consumo de oxígeno para el agua residual. 73
Figura 27. Velocidad del cambio de oxígeno disuelto para el agua residual. 73
Figura 28. Determinación de K_{la} para el agua residual. 74
Figura 29. Superficie de respuesta para el K_{la}. 77
Figura 30. Gráfico de residuos para el modelo del $K_{la.}$ 77
Figura 31. Acción de la lipasa sobre un triglicérido. 80
Figura 32. Transporte de un surfactante en una interfaz limpia en una solución con concentración de detergente C_o por debajo de la CMC. 88
Figura 33. Régimen alta concentración de micelas 88
Figura 34. Ejemplo de los acuerdos probable de las moléculas de surfactante adsorbido en diferentes grados de cobertura de la superficie (Hasenhuettl and Hartel, 2008). 89
Figura 35. Vía de Biodegradación del Dodecil Sulfate 91
Figura 36. Reacción de hidrólisis enzimática en grasas 91
Figura 37. Ciclo de Krebs. 92
Figura 38. Superficie de respuesta de la tasa máxima de crecimiento específica μ_{h2} 94
Figura 39. Superficie de respuesta para la constante de afinidad de la biomasa por el sustrato $K_{s.}$ 95
Figura 40. Superficie de respuesta de la constante de hidrólisis K. 95
Figura 41. Superficie de respuesta para la constante de inhibición $K_{i.}$ 96
Figura 42. Gráfico de crecimiento de biomasa 60 G- 40 D. 130
Figura 43. Gráfico de consumo de sustrato 60 G- 40 D. 130
Figura 44. Gráfico de consumo de oxígeno 60 G- 40 D. 131

Figura 45. Gráfico de crecimiento de biomasa 60 G- 120 D. 131
Figura 46. Gráfico de consumo de sustrato 60 G- 120 D. 131
Figura 47. Gráfico de consumo de oxígeno 60 G- 120 D. 132
Figura 48. Gráfico de crecimiento de biomasa 140 G- 120 D 132
Figura 49. Gráfico de consumo de oxígeno 140 G- 120 D. 132
Figura 50. Gráfico de consumo de sustrato 140 G- 120 D. 133
Figura 51. Gráfico de crecimiento de biomasa 140 G- 40 D. 133
Figura 52. Gráfico de consumo de sustrato 140 G- 40 D. 133
Figura 53. Gráfico de consumo de oxígeno 140 G- 40 D 134
Figura 54. Gráfico de crecimiento de biomasa 100 G- 80 D. 134
Figura 55. Gráfico de consumo de sustrato 100 G- 80 D 134
Figura 56. Gráfico de consumo de oxígeno 100 G- 80 D 135
Figura 57. Gráfico de crecimiento de biomasa 100 G- 23.44 D. 135
Figura 58. Gráfico de consumo de oxígeno 100 G- 23.44 D. 135
Figura 59. Gráfico de consumo de sustrato 100 G- 23.44 D. 136
Figura 60. Gráfico de crecimiento de biomasa 100 G- 136.56 D. 136
Figura 61. Gráfico de consumo de sustrato 100 G- 136.56 D. 136
Figura 62. Gráfico de consumo de oxígeno 100 G- 136.56 D. 137
Figura 63. Gráfico de consumo de sustrato 43.44 G- 80 D. 137
Figura 64. Gráfico de crecimiento de biomasa 43.44 G- 80 D. 137
Figura 65. Gráfico de consumo de oxígeno 43.44 G- 80 D. 138
Figura 66. Gráfico de crecimiento de biomasa 156.56 G- 80 D. 138
Figura 67. Gráfico de consumo de oxígeno 156.56 G- 80 D. 138
Figura 68. Gráfico de consumo de sustrato 156.56 G- 80 D. 139
Figura 69. Número de potencia versus el número de Reynolds del impulsor para fluidos Newtonianos y diferentes impulsores (Mork, 2002). 144
Figura 70. Gráfica de las curvas de consumo y transferencia de oxígeno para las diferentes mezclas de D y G. ppm oxígeno vs tiempo (min). 149
Figura 71. Gráfica de las curvas de consumo y transferencia de oxígeno para las grasa solamente. ppm oxígeno vs tiempo (min). 149
Figura 72. Gráfica de las curvas de consumo y transferencia de oxígeno para el detergente solamente. ppm oxígeno vs tiempo (min). 150

Figura 73. Gráfica de las curvas de DBO_5 para las mezclas de detergentes y grasas solamente. ppm DBO vs tiempo (min).....150
Figura 74. Superficie de respuesta para la $DBO_{5.}$.....151
Figura 75. Superficie de respuesta para la constante cinetica para la fase tres $K_{3.}$.....151
Figura 76. Superficie de respuesta para la constante de respiración endogena $K_{e.}$.....152
Figura 77. Superficie de respuesta para la constante de mantenimiento de la biomasa por sustrato $m_{s.}$.....152
Figura 78. Superficie de respuesta para la constante de rendimiento de la biomasa $Y_{h2.}$.....153
Figura 79. Superficie de respuesta para la constante de rendimiento de la biomasa $Y_{h3.}$.....153
Figura 80. Superficie de respuesta para el coeficiente de rendimiento de conversión de sustrato $Y_{s3.}$.....154
Figura 81. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno para mantenimiento de la biomasa $m_{o.}$.....154
Figura 82. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno en la segunda fase de crecimiento de la biomasa $Y_{o,1.}$.....155
Figura 83. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno en la tercera fase de crecimiento de la biomasa $Y_{o,2.}$.....155
Figura 84. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno en la fase endógena $Y_{o,e.}$.....156

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1 Condiciones experimentales para las pruebas.....65

Tabla 2 Resultados del K_{la} y OUR 74

Tabla 3 Nivel de significación estadística de los coeficientes estimados en el modelo.....75

Tabla 4 Análisis de varianza de los términos lineales y cuadráticos. 76

Tabla 5 Valores de los parámetros cinéticos hallados por simulación. 128

Tabla 6 Valores de los parámetros cinéticos hallados experimentalmente. 129

Tabla 7 Tabla de los valores de consumo de oxígeno hallados experimentales. 143

Tabla 8 Datos de las curvas de crecimiento de biomasa y consumo de sustrato para las diferentes mezclas de detergente y grasa. 147

Tabla 9 Valores de orden de reacción n, el período de incubación I, la constante de velocidad K. 157

LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A Parámetros cinéticos simulados y experimentales de las diferentes mezclas de detergentes y grasas. 128

ANEXO B Gráficos de crecimiento de biomasa, consumo de sustrato y oxígeno para las diferentes mezclas según diseño de experimentos. 130

ANEXO C Pruebas de laboratorio. 140

ANEXO D Datos de consumo de oxígeno para de las diferentes mezclas de detergente y grasas. 143

ANEXO E Correlaciones gráficas. 144

ANEXO F Reactor utilizado y compresor automático para suministro de aire. 145

ANEXO G Resultados de la curva del trazador. 146

ANEXO H Datos de las curvas de crecimiento de biomasa y consumo de sustrato para las diferentes mezclas de detergente y grasa. 147

ANEXO I Curvas de oxigeno. 149

ANEXO J Parámetros cinéticos del modelo. 151

ANEXO K Constantes cinéticas de la DBO 157

INTRODUCCIÓN

A lo largo del último siglo, el desarrollo de tecnologías basadas en microorganismos para el tratamiento de aguas residuales urbanas que incluyen normalmente sólo agua residual doméstica y en algunos casos se combina con aguas residuales industriales, ha proporcionado excelentes procesos para la destrucción de constituyentes biodegradables en condiciones aerobias.

El método de tratamiento mediante lodos activados se desarrolló por primera vez en Inglaterra en el año 1914 y es el método más comúnmente usado para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales en los países desarrollados (Jones and Shuler, 2010; Sarkar et al., 2010), el tiempo tan corto en el que varía el caudal afluente, la carga de sustrato y características físico químicas hacen que el proceso de lodos activados sea muy complicado. La complejidad de los procesos de tratamiento de aguas residuales ha aumentado dramáticamente durante la última década debido a los requisitos exigidos por la legislación para eliminar los compuestos nitrogenados y de fósforo, junto con los de carbón (Sarkar et al., 2010). La modelación matemática del proceso de lodos activados proporciona una herramienta útil para asistencia en el diseño y control operativo de los procesos (Barnett, et al., 1995; Olsson and Newell, 1999; IWA, 2000).

Los sistemas de lodos activados utilizan microorganismos, en particular bacterias, para la degradación de los compuestos biodegradables que trae consigo el agua residual. Estos microorganismos están en contacto con las aguas residuales en el tanque de lodos activados, donde la biomasa (lodos activados) se alimenta de las impurezas en presencia/ausencia de oxígeno, luego pasan a un sedimentador y más tarde parte se recircula para mantener una población constante, y parte de desecha. En el proceso de lodos activados, la biomasa bacteriana en suspensión (lodos activados) es la responsable de la remoción de contaminantes junto con una serie reacciones de oxido reducción que

ocurren en los tanques, todo esto dependiendo de las concentraciones de oxígeno disuelto (OD).

Las aguas residuales que llegan a las plantas municipales ubicadas en zonas urbanas normalmente reciben aguas residuales domesticas que no presentan problemas de tratamiento, y en algunos casos, aguas residuales industriales que contienen compuestos inhibitorios difíciles de degradar por métodos biológicos; las descargas industriales contienen algunos compuestos químicos los cuales pueden producir inhibición de los microorganismos (Moreno et al., 2003; Buitrón et al., 2004; Garza et al., 2001), causando problemas en el consumo de oxígeno (OUR) por parte de los microorganismos y/o la transferencia de oxígeno (K_{la}) en el agua residual, lo cual es de vital importancia para la depuración de las aguas residuales originando que no se cumplan con las normas establecidas (Moraes et al., 2004) para DBO_5 y Solidos Suspendidos Totales (SST)

La planta de tratamiento de aguas residuales San Fernando es una planta de tipo secundario (lodos activados) a la cual ingresan aguas residuales domésticas e industriales, debido a su ubicación geográfica en la ciudad posibilita el ingreso de aguas residuales de una gran cantidad y variedad de industrias, quienes descargan a la planta detergentes y grasas con concentraciones entre 20-150 ppm y 40-170 ppm respectivamente (según datos históricos de 8 años de operación) que actúan como inhibidores del crecimiento de las poblaciones de microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica (DBO_5), además son de difícil remoción en el proceso de aireación de la planta y terminan finalmente en los cuerpos receptores de agua generando un impacto negativo en el medioambiente.

Los tensoactivos se utilizan en grandes cantidades de productos para el hogar, detergentes, formulaciones, aplicaciones industriales y como aditivos para mejorar la eficacia de los productos agroquímicos. La mayoría de los detergentes comerciales actuales son compuestos del benceno sulfonato de sodio, denominados sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS) (Liwarska-Bizukojc *et al*. 2006), uno de ellos es el Docecil Sulfonato de Sodio (SDS) que se utiliza experimentalmente a nivel de laboratorio para medir el efecto de los detergentes en el tratamiento de aguas residuales por lodos activados (Liwarska-Bizukojc *et al*. 2006; Majewska-Nowak *et al*. 2005; Eleni *et al*. 2004;

Abdelhafidh *et al*. 2003), por otra parte el Standard Methods tiene el SDS como un patrón estándar para análisis, con base en esto en este trabajo se utilizó el SDS.

Ahora bien, los efluentes de los mataderos contienen altas concentraciones de materia orgánica biodegradable, la mayoría de las cuales consta de lípidos (grasas) y proteínas. Las grasas representan el 40% de la DQO total de las aguas residuales de los mataderos. Las grasas son sustancias poco solubles que impiden la viabilidad de los microorganismos necesarios para el tratamiento de las aguas residuales (Chen *et al*. 2008; Ganesh *et al*. 2006; Matsui *et al*. 2005). Los lípidos representan una fracción importante de la materia orgánica en las aguas residuales y vienen de fuentes como desechos de lácteos, pescado, helados, residuos vegetales y las aguas residuales del matadero (Sung *et al*. 2010).

A la planta San Fernando ingresan ácidos grasos de diferentes pesos moleculares (se determinó un promedio de los ácidos grasos que llegan de un matadero cercano), y teniendo en cuenta que el Standard Methods tiene el ácido laúrico como un patrón estándar para análisis, se optó en este trabajo utilizar para el estándar de grasas el ácido laúrico.

Los detergentes tienen la facultad de afectar la tensión superficial del agua, por otro lado, las grasas de origen animal permanecen casi invariantes en el agua residual ya que son difíciles de degradar por los microorganismos (Rosso et al., 2006; Cammarota et al., 2006), estos dos son componentes importantes de los efluentes industriales produciendo problemas en los sistemas de tratamiento de aguas residuales por lodos activados. Las grasas se convierten en depósitos en las superficies de las paredes y líquidos (capas de grasa), y son de difícil adsorción por la biomasa (lodos activados), dando como resultado un bajo rendimiento global del sistema de tratamiento, lo que se traduce en problemas operativos debido a la insuficiente tasa de transferencia de oxígeno (taponando la salida de aire), la persistencia de espuma, la degradación parcial, y la baja velocidad de degradación (Loperena et al., 2006).

La inhibición se da ya por la estructura o concentración de los compuestos químicos detergentes y grasas, modificando el normal funcionamiento del proceso de aireación, evidencia de esto es el hecho de que los sistemas de aireación funcionan a su máxima

capacidad transfiriendo el aire (oxígeno) necesario para el proceso (medición in situ y en línea del oxígeno disuelto) pero el sistema no es capaz de remover la DBO_5 soluble para lo cual fue diseñado.

Con base en lo anterior el objetivo del presente proyecto es realizar un modelo matemático en función de la variación del consumo de oxígeno (OUR) y la transferencia de oxígeno (K_{la}) en el agua residual, las cuales pueden verse afectadas por la presencia de un detergente y una grasa de origen animal, que permita evaluar el cambio de la DBO_5 soluble en la planta, que sirva como una herramienta para tomar decisiones operativas oportunas en una planta de tratamiento de aguas residuales por lodos activados y permita disminuir el impacto ambiental negativo que generan estas sustancias al verterse en los cuerpos de agua receptores.

Se empleó un diseño factorial 2^2 aumentado en el punto central para estudiar la influencia de los agentes inhibitorios (detergente - grasa) en la remoción de la DBO_5 soluble en un proceso de lodos activados. Con la ayuda del diseño factorial, se determinaron las diferentes combinaciones de mezclas detergente-grasa, para realizar las pruebas en un reactor cilíndrico de fibra de vidrio completamente agitado y con inyección de aire a través de un difusor de burbuja fina. Se evaluó el coeficiente de transferencia de masa (K_{la}) por medio del método dinámico y la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) por respirometria, corroborando mediante el modulo de Thiele que la transferencia no se ve afectada, lo que se interrumpe es el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos, ya que los agentes inhibitorios bloquean los receptores proteicos y por ende la transferencia de electrones, esto da como resultado una alteración en el orden de reacción n, el período de incubación I, la constante de velocidad K, la DBO_u (Rodríguez Manuel G., 1998), lo que se traduce en una baja remoción de la DBO_5 debido a que el tiempo de adaptación (generación de las enzimas necesarias) de los microorganismos al nuevo sustrato, es muy alto comparado con el tiempo de residencia de la planta de tratamiento.

El objetivo general que se persigue es:

Desarrollar un modelo matemático en función de la variación del consumo de oxígeno (OUR) y la transferencia de oxígeno (K_{la}) en el agua residual, las cuales pueden verse

afectadas por la presencia de un detergente y una grasa de origen animal, que permita evaluar el cambio de la DBO_5 soluble en la planta.

Con el fin de cumplir el objetivo general, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Establecer las ecuaciones generales de los balances de masa para el oxígeno, la biomasa y el sustrato con y sin los agentes inhibitorios seleccionados (detergente y una grasa de origen animal).

- Resolver el algoritmo matemático para solucionar las ecuaciones de balances de masa para el oxígeno, la biomasa y el sustrato con y sin la adición de un detergente y una grasa de origen animal para el agua residual sintética.

- Validar el modelo matemático en función de la variación del consumo de oxígeno (OUR) y la transferencia de oxígeno (K_{la}) en el agua residual sintética, las cuales pueden verse afectadas por la presencia de un detergente y una grasa de origen animal, que permita evaluar el cambio de la DBO_5 soluble en la planta.

1 ANTECEDENTES

La degradación biológica de un desecho químico se refiere a la eliminación de los contaminantes por la actividad metabólica de los organismos vivos, por lo general los microorganismos y, en particular, las bacterias que viven en el agua residual. Las aguas residuales industriales que llegan a las plantas de tratamiento son altamente variables en su naturaleza y composición química, esta variabilidad es debido a la actividad humana y los ciclos productivos. En este contexto, los procesos biológicos convencionales no siempre dan resultados satisfactorios, especialmente para el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por la industria química son inhibidoras del tratamiento biológico (Oller et al., 2010).

Una de las consecuencias de las descargas intermitentes a las plantas de tratamiento de aguas residuales, es la inhibición del crecimiento de los microorganismos (lodo activado) que no tienen tiempo para adaptar su metabolismo a las continuas y rápidas variaciones de la composición de las aguas residuales (Henze M., 2000).

Actualmente se cuenta con la capacidad de identificar rápida y fácilmente tales fuentes de descargas intermitentes en términos de DBO_5, Demanda Química de Oxígeno (DQO), SST, pero no que clase de compuesto específico es, y sí a esto se le suma el hecho de que usando los métodos analíticos convencionales puede ser extremadamente difícil determinar la cantidad y tipos de compuestos químicos, debido a que las técnicas usadas para analizar las mezclas complejas de productos químicos o de compuestos específicos son relativamente sofisticadas y costosas (Bourgeois et al., 2001), y en algunos casos demoradas con respecto al tiempo de residencia del compuesto en el proceso de lodos activados. Además, los modelos actuales aunque tienen un modulo de inhibición se consideran una caja negra, ya que no están programados para los agentes inhibitorios seleccionados, por lo que es necesario programarle las ecuaciones correspondientes. Por lo tanto, el desarrollo de un modelo matemático que permita evaluar al cambio de la DBO_5

soluble debido a los agentes inhibitorios (detergentes - grasas) que llegan a las plantas de tratamiento seria de gran importancia.

Un ejemplo de lo anterior, son las descargas de una planta de textiles que vierten grandes fluctuaciones en términos de carga contaminante. Estas aguas residuales contienen una cantidad considerable de sólidos suspendidos y de sustancias lentamente biodegradables tales como aditivos, detergentes, colorantes, y compuestos que alteran el pH y aumentan la temperatura, además, la concentración de DQO fluctúa considerablemente (Gurnham C., 1965). En consecuencia estas descargas generan problemas estéticos (absorbiendo la luz en la recepción de los cuerpos, ríos y lagos) y ambientales interfiriendo con los procesos biológicos acuáticos, debido a la propagación de algas por acumulación de fosfatos; la generación de bióxido de carbono que al dejar el agua inhibe el oxígeno de disuelto en el agua (no favorable a la biodegradación); la selección de microorganismos anaerobios; la formación de la espuma y morbilidad acuática (Rand G., 1995).

Otra fuente de agentes inhibitorios son los efluentes de las curtiembres (ya que algunas de sus descargas contienen gran cantidad de grasas), con consecuencias severas para los sistemas de lodos activados. El ciclo productivo de las curtiembres incluye una serie de tratamientos químicos usando una gran cantidad de productos para su transformación (Iaconi et al., 2002).

En cuanto a modelos de lodos activados (en ingles, *activated sludge model)* existen hoy cuatro generaciones de modelos, el ASM1 original y el más reciente ASM3, capaces de predecir la degradación de la materia orgánica, nitrificación y desnitrificación en lodos, y el ASM2 y su versión modificada ASM2d que incluyen además la remoción biológica del fósforo. Estos modelos fueron propuestos por la Internacional Association of Water (IWA), en la modelación matemática y la operación del tratamiento biológico de las aguas residuales (Hulle et al., 2004), presenta el estado *plus ultra* en el desarrollo del modelo mecánico para una amplia gama de procesos de lodos activados. El ASM1 ha simulado con éxito remoción biológica del nitrógeno en muchas plantas de tratamiento de aguas residuales en donde la nitrificación y la desnitrificación ocurren durante diversas fases o en tanques aerobios y anóxicos. Todos estos modelos son la base del diseño y la operación de plantas de tratamiento de aguas residuales, pero son insuficientes a la hora

de representar el comportamiento de los sitemas que presentan inhibición causadas por detergentes y grasas, ya que aunque tienen incorporado un módulo de inhibición, este no es automático, primero hay que estudiar el fenómeno, plantear las ecuaciones correspondientes y luego acoplarlas al modelo comercial. Es decir, el modelo comercial puede arrojar un resultado que no es correcto ni explica el fenómeno que pasa en el sistema real de lodos activados con inhibición por presencia de estos compuestos.

La presencia de detergentes (Liwarska-Bizukojc *et al*. 2006; Jiao, Y. 2009; Maazuza *et al*. 2009; Mortazavi *et al*. 2008) y grasas (Reddy *et al*. 2003; Jung *et al*. 2002) en el agua residual afluente afecta las dimensiones y forma de los flóculos dando como resultado una disminución en la concentración de biomasa demando más tiempos de retención en el sistema, lo que se traducen una baja remoción de DBO_5.

En consecuencia, el modelo que se plantea en esta investigación incluye los aspectos mencionados anteriormente, y busca servir como base para aplicar en sistemas de lodos activados que presenten este tipo de comportamientos inhibitorios durante el tratamiento aerobio de aguas residuales.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDULES POR LODOS ACTIVADOS.

El continuo crecimiento de la población y la industrialización, han dado lugar a la degradación de los diferentes ecosistemas del planeta. En el caso de los ríos, la contaminación es causada principalmente por la descarga de aguas residuales industriales y domésticas tratadas en forma inadecuada.

Las grasas se encuentran entre los principales componentes de la materia orgánica en las aguas residuales domésticas e industriales (Saatci et al., 2001; Henze, 1992; Raunkjaer et al, 1994; Becker et al, 1999; Quemeneur and Marty, 1994; Chipasa and Medrzycka, 2006; Strydom et al., 1995; Barker and Stuckey, 1999; Dignac et al., 2000; Miron et al., 2000. Pereira et al., 2002; Naidas et al., 2005), por otra parte, las industrias de textiles descargan aguas residuales con una alta variación en carga contaminante, principalmente detergentes (Carvalho et al., 2000). Estos dos compuestos afectan el normal funcionamiento de los microorganismos en un sistema de lodos activados.

El lodo activado es un proceso biológico de tratamiento (tipo secundario) en el cual, el agua residual y el lodo biológico (microorganismos) son mezclados y aireados en un tanque denominado reactor. En este proceso, los microorganismos están completamente mezclados con la materia orgánica del agua residual de manera que ésta les sirve de sustrato alimenticio. Es importante anotar, que la mezcla o agitación se efectúa por medios mecánicos superficiales o sopladores sumergidos, los cuales tienen una doble función, 1) producir mezcla completa y 2) agregar oxígeno al medio para que el proceso se desarrolle.

Los objetivos del tratamiento biológico son tres: (1º) reducir el contenido en materia orgánica de las aguas residuales, (2º) reducir su contenido en nutrientes, y (3º) reducir los agentes patógenos y parásitos.

Estos objetivos se logran por medio de procesos aeróbicos y anaeróbicos, en los cuales la materia orgánica es metabolizada por diferentes grupos bacterianos.

En este método, las bacterias y los protozoarios consumen contaminantes orgánicos solubles biodegradables (por ejemplo: detergentes y grasas) y unen muchas de las pocas fracciones solubles en partículas de flóculos, los cuales son después decantados y retirados del sistema.

Los sistemas de tratamiento secundario son clasificados como película fija o crecimiento suspendido. En los sistemas de película fija (filtros de roca) la biomasa crece en el medio y el agua residual pasa a través de él. En el sistema de crecimiento suspendido (lodos activados) la biomasa está combinada con las aguas residuales.

Los lodos activados, son un proceso usado casi exclusivamente por las grandes ciudades, y fue llamado así por la producción de una masa activada de microorganismos capaz de estabilizar un residuo por vía aeróbica. En la actualidad se usan muchas versiones del proceso original, pero todas ellas son fundamentalmente iguales.

En el proceso de lodos activados un residuo se estabiliza biológicamente en un reactor bajo condiciones aeróbicas donde el oxígeno disuelto debe mantenerse a una concentración de 2 - 4 mg/l. El ambiente aeróbico se logra mediante el uso de aireación por medio de difusores o sistemas mecánicos. Al contenido del reactor se le llama licor mixto. Una vez que el agua residual ha sido tratada en el reactor, la biomasa resultante se separa del líquido en un tanque de sedimentación y parte de los sólidos sedimentados son retornados al reactor; la masa sobrante es eliminada o purgada, puesto que si no fuera así, la masa de microorganismos continuaría aumentando hasta que el sistema se satura.

La biomasa es una mezcla heterogénea de partículas, microorganismos, coloides orgánicos polímeros y cationes, de muy diversas formas, tamaños y densidades. Todos estos parámetros impactan el consumo y transferencia de oxígeno (Germain y Stephenson, 2005).

La transferencia de masa también está relacionada con el tamaño del área de contacto entre las fases gaseosa y líquida, es decir, la forma de la burbuja y la concentración de

sólidos (García-Ochoa et al., 2000). Las características de la burbuja varían según el tipo de aireador usado y la capacidad de incorporación al agua residual de la burbuja creada (Germain y Stephenson, 2005).

La aireación es un proceso esencial en la mayoría de procesos de tratamiento de aguas residuales, y compone la fracción más grande de los costos energéticos de la planta. Los sistemas de aireación pueden alcanzar la oxigenación de las aguas residuales esquilando la superficie (aireadores superficiales) o lanzando burbujas en el fondo del tanque (los aireadores de burbuja gruesa o de burbuja fina).

El estudio de la transferencia de oxígeno en los sistemas de lodos activados por lo general ha sido relacionado con dos variables principales que tienen que ver con el transporte (coeficiente de transferencia volumétrico, K_{la}) y el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos, OUR). Sin embargo, la predicción correcta de la velocidad de transferencia de oxígeno (OTR) en un proceso biológico tiene que realizarse teniendo en cuenta la relación entre ambos (García-Ochoa and Gómez, 2009).

Los procesos biológicos convencionales no siempre ofrecen resultados satisfactorios, sobre todo para el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por la industria química son tóxicos o resistentes a tratamiento biológico (Steber y Wierich, 1986; Bowers et al, 1989.; Adams et al, 1996; Pulgarín y Kiwi, 1996; García et al., 2001; Muñoz and Guieysee, 2006; Lapertot et al, 2006). Por ejemplo, las aguas residuales de las industrias de fabricación de alimentos para mascotas tienen una alta concentración de grasas y una elevada demanda química de oxígeno (DQO), que son difíciles de tratar a través del sistema de tratamiento biológico, principalmente debido a su lenta cinética de biodegradabilidad (Nakhla et al., 2003).

Los principales componentes de las grasas animales son los triglicéridos que consisten en cadenas de ácidos grasos (por ejemplo, ácido palmítico y oleico) unido, como esteres, a glicerol (Wakelin and Foster, 1997). Las aguas residuales de las industrias lácteas (Cammarota et al., 2001; Danalewich et al., 1998; Jung et al., 2002), y los mataderos (Martínez et al., 1995; Masse et al., 2001, 2003), por lo general contienen altos niveles de

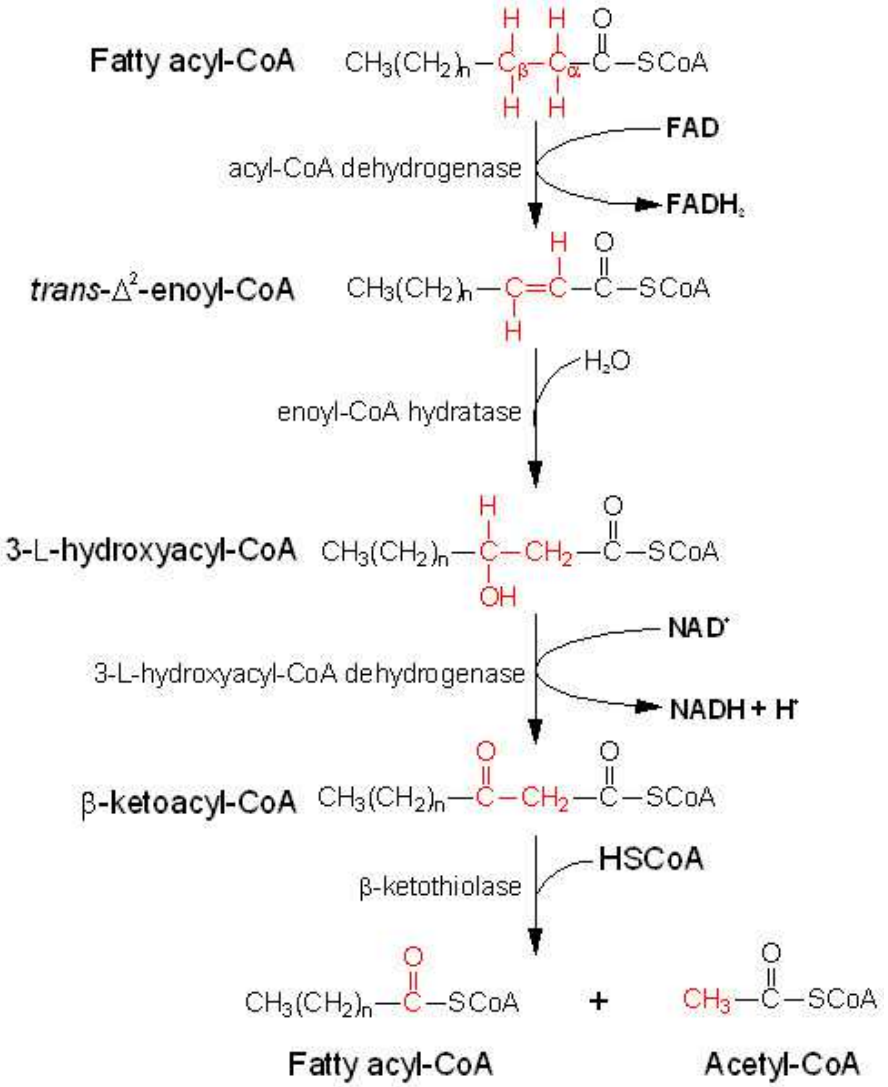
grasas y proteínas que tienen un bajo coeficiente de biodegradabilidad afectando la remoción de DBO_5 soluble.

Por otro lado, la remoción de grasas y aceites por microorganismos ha sido documentada por varios autores (Nunn, 1986; Ratledge, 1993). El ataque inicial sobre los triglicéridos por los microorganismos es extracelular e involucra la hidrólisis de los enlaces ester por las enzimas (lipasas) lipolíticas e hidrolíticas, las cuales separan las unidades moleculares de ácidos grasos de las moléculas de glicerol de los triglicéridos. Después los ácidos grasos ingresan en las células y son fácilmente catabolizados o directamente incorporadas en lípidos complejos. La principal forma de oxidación de los ácidos grasos involucra la repetición de una secuencia de reacciones metabólicas conocida como la beta oxidación (Wakelin and Forester, 1997).

La biodegradación de las grasas en las aguas residuales produce glicerol y ácidos grasos de cadena larga (AGCL) durante la etapa de hidrólisis, este último inhibe la actividad de varios microorganismos (Angelidaki y Ahring, 1992; Hanaki et al., 1981).

Los ácidos grasos se oxidan por un proceso denominado β-oxidación, en el que se liberan a la vez dos carbonos del ácido graso (ver Figura 1). En los Eucariotas, las enzimas responsables de están en las mitocondrias, mientras que en los procariotas son citoplasmáticas. El ácido graso se activa primero con coenzima A; la oxidación es un producto de liberación de *acetil*-CoA y de la formación de un ácido graso más corto en dos carbonos (ver Figura 1) El proceso de β-oxidación se repite y se libera otra molécula de *acetil*-CoA. Se producen dos reacciones de deshidrogenación independientes. En la primera, se transfieren electrones a flavín-adenina dinucleótido (FAD), mientras que en la segunda, se transfieren a NAD^+. La mayor parte de los ácidos grasos tienen un número par de átomos de carbono, y la oxidación completa produce sólo *acetil*-CoA. El *acetil*-CoA formado se oxida luego mediante el ciclo de ácido cítrico o se convierte en hexosas o otros constituyentes celulares mediante el ciclo del glioxilato. Los ácidos grasos son buenos donadores de electrones (Madigan T. et al, 2004)

Figura 1. β-oxidación de ácidos grasos.



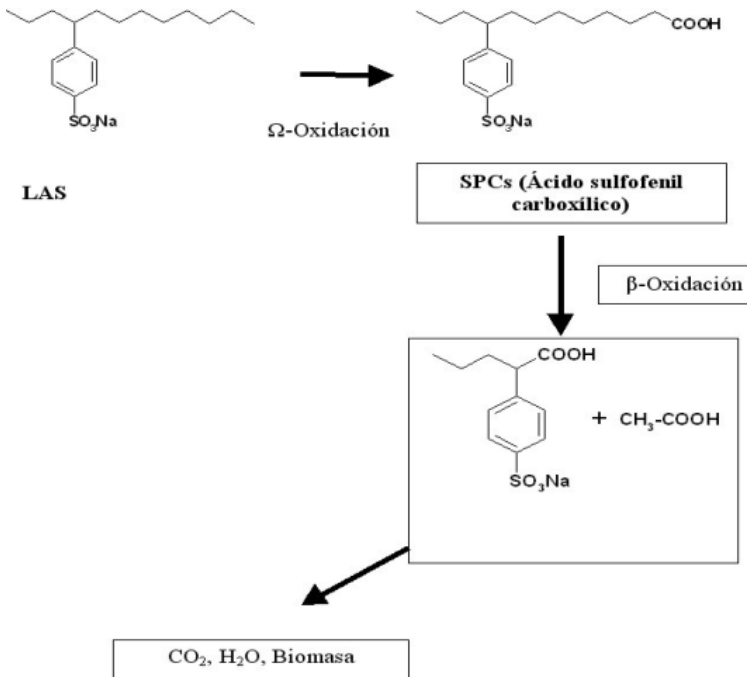
En procesos aerobios, los ácidos grasos de cadena larga bloquean la transferencia de oxígeno al taponar físicamente las salidas de aire, y además, reducen el consumo de oxígeno necesario para la degradación biológica por parte de los microorganismos, debido a la formación de una capa de lípidos en todo el flóculo (Chao and Yang, 1981; Becker et al, 1999; Lemmer and Baumann, 1988; Eckenfelder, 2000), esto da como resultado un bajo rendimiento global del sistema de tratamiento, al haber una degradación parcial y una baja velocidad de degradación (Mendoza-Espinoza and Stephenson, 1996; Tisinger and Drakos, 1996; Wakelin and Foster, 1997), lo que implica una reducción en la

remoción de la DBO_5 soluble. Lo anterior se traduce en una inhibición en la actividad de los microorganismos por efectos metabólicos.

Ahora bien, la biodegradación de detergentes ha sido objeto de investigación desde la década de 1950 cuando se generalizó el uso de detergentes sintéticos. La concentración promedio de detergentes en las aguas residuales domésticas es de 1 a 10 mg/l, y la concentración promedio en las aguas residuales industriales rara vez supera los 300 mg/l (Wagener and Schink, 1987).

Los estudios sobre la degradación de los detergentes citan una biodegradación primaria y/o final (ver Figura 2). La degradación primaria puede ser definida como la que se ha producido cuando la estructura ha cambiado lo suficiente para que una molécula pierda sus propiedades surfactantes. La degradación última, se dice que se produjo cuando una molécula de surfactante, ha quedado convertida en CO_2, CH_4, agua, sales minerales y biomasa (Scott and Jones, 2000).

Figura 2. Degradación de detergentes (Madigan T. et al, 2004)



Los reportes de literatura muestran que la mayoría de los detergentes comerciales a bajas concentraciones tienen una rápida biodegradación en un ambiente aeróbico. La

biodegradación a concentraciones altas (especialmente por encima de la Concentración Crítica Micelar (CMC) pero por debajo de los umbrales tóxicos) sigue siendo desconocida (Chunlong et al., 1999).

2.1 MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE LODOS ACTIVADOS

Uno de los modelos más conocidos y utilizados para diseñar las plantas de tratamiento por lodos activados es el de MacCarty y Lawrence (1970). El modelo es una simplificación utilizada para diseñar las plantas, considerando un régimen estacionario siendo la DBO_5 o DQO total la variable de entrada del proceso. Este modelo es el expuesto en los libros clásicos de tratamiento de aguas, pero este no permite predecir el comportamiento de las plantas, ni determinar con exactitud la demanda de oxígeno y producción de lodos.

En los últimos años, aparecieron cambios importantes en las teorías y prácticas de diseño de los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales, constituyendo claramente un nuevo paradigma entre el enfoque clásico, muchas veces empírico, y las tendencias actuales asentadas en la formulación de modelos mecanísticos más precisos. Estos modelos presentan todas las ventajas de la simulación dinámica, una mayor exactitud de las predicciones y diseño, y vuelven obsoleta una buena parte de las simplificaciones e imprecisiones de los métodos antiguos. Cambian, radicalmente, hasta los métodos de caracterizar las aguas residuales, con la aparición, por ejemplo, de una nueva forma de fragmentar la demanda química de oxígeno.

La cinética tipo Monod para el crecimiento de los microorganismos es la más usada para describir las observaciones experimentales de los procesos de degradación biológica de sustrato. El modelo ASM1 (Henze et al., 1987), es un modelo de lodo activado que describe la degradación orgánica de la fuente del carbón y la remoción biológica del nitrógeno, es una ilustración conveniente del uso de la cinética del crecimiento de Monod para describir procesos de degradación. El estudio se enfocó en la identificación estructural de los parámetros basados en Monod.

2.1.1 Generalidades

En los años 70, la Universidad de Cap Town (Sur-África) fue una de las pioneras de la modelación dinámica con los trabajos del profesor G.V.R. Marais. Otros trabajos tuvieron lugar después o simultáneamente en un número muy restringido de universidades de Europa y Estados Unidos. Parte de los pioneros fueron reunidos luego en 1980 en el primer grupo de estudio de la IAWQ (actual IWA) formado por Henze (Dinamarca), Grady (USA), Gujer (Suiza) y Marais (Sur-África).

Las conclusiones del grupo fueron publicadas en 1987 (Henze et al., 1987) en un informe que presentaba lo conocido hoy como el modelo ASM1, modelo dedicado a describir la degradación de materia orgánica, nitrificación y desnitrificación en un proceso de lodos activados. Los logros más destacados del grupo fueron un consenso en los procesos biológicos que integran el modelo, la estandarización de los símbolos, la presentación del modelo utilizando una notación matricial, la propuesta de valores de "default" de los parámetros del modelo, la adopción de la DQO y su fraccionamiento para caracterizar las aguas y lodos, un código de programación para el desarrollo futuro de software de modelación.

En 1995, se publicó la versión ASM2, la cual está dirigida a predecir el comportamiento del fósforo. En 1999 hubo dos otras modificaciones con la aparición de la versión ASM2d (versión modificada del ASM2) y de la versión ASM3 (alternativa al ASM1).

El modelo ASM1 de lodo activado incorpora los procesos básicos de la biotransformación de una planta de tratamiento de aguas residuales por lodos activados (Henze et al., 1987). Aunque este es un modelo determinista y se mira comúnmente como el estado *plus ultra*, tiene algunas desventajas. Primero, la calibración de todos los parámetros (cinéticos) es una tarea dispendiosa que requiere varios métodos para realizar la calibración (combinaciones) de los parámetros reportados en la literatura, los cuales son costosos en su ejecución y estandarización (Kristensen et al., 1998; Vanrolleghem et al., 1996). En segundo lugar, el modelo es altamente no lineal debido al aspecto de Monod como cinética en las ecuaciones, por lo que la puesta en práctica del modelo y/o de las técnicas estándares, que están bastante desarrolladas no es factible. El tercero y, en el contexto de la modificación y del diseño, la desventaja más importante es el carácter

determinista del modelo. Debido a la variación algo imprevisible y/o desconocido de las características del afluente y de los parámetros cinéticos es difícil determinar la incertidumbre de la calidad efluente (simulada) sin acoplar el modelo a un módulo estocástico de la simulación.

La identificación estructural y práctica de los modelos bioquímicos basados en Monod han progresado desde los primeros estudios (Pohjanpalo H., 1978; Holmberg A., 1982) y sigue siendo ampliamente usado en la investigación (Kappeler J. and Gujer W., 1992). Las contribuciones importantes ahora existen tanto en los principios de estimación (Holmberg A., 1982; Surmacz-Gorska et al., 1996; Yoong et al., 2001) como en sus aspectos prácticos (Petersen et al., 2003) dando como resultado un protocolo sistemático de estimación (De Pauw et al., 2005; Petersen et al., 2002). Esta evolución también fue estimulada por la introducción de los modelos ASM (Henze M., 2000) cuya identificación de parámetros es ahora considerado como un aporte importante en el tratamiento de aguas residuales (Gernaey et al., 2004).

Para elegir y diseñar un proceso biológico eficaz para el tratamiento de las aguas residuales, la caracterización de las aguas residuales es una parte integral en las estrategias biológicas del tratamiento. Los estudios de la caracterización de las aguas residuales han sido conducidos extensivamente en las aguas residuales municipales (Almeida et al., 2002; Ekama et al., 1986; Henze M., 1992; Kappeler, J. and Gujer W., 1992; Lesouef et al., 1992; Nuhoglu et al., 2005) puesto que el modelo fue basado en este tipo de aguas.

En este contexto, la respirometría es una herramienta básica para la identificación del modelo y muchas de las investigaciones se han dedicado a proporcionar límites de la incertidumbre a las estimaciones de los parámetros y a diseñar mejores experimentos especialmente cuando la estructura modelo a priori se específica como en el modelo ASM (Brunner et al., 1988; De Pauw et al., 2005; Marsili-Libelia S. and Tabanib F., 2003; Petersen et al., 2003; Vanrolleghem et al. 1996; Vanrolleghem et al., 1995).

La obtención de parámetros cinéticos y estequiométricos (K_{la}, OUR, OTR, entre otros) correspondientes a la degradación biológica de los compuestos presentes en las aguas residuales industriales, resulta necesario para el adecuado diseño y operación de los

sistemas de lodos activados. Debido a que la respirometría es una técnica rápida y poco costosa, ha sido aplicada por diferentes autores para determinar dichos parámetros (Cech et al., 1984; Orupold et al., 2001). La respirometría es la medición e interpretación de la velocidad de consumo de oxígeno por parte de los microorganismos (biomasa) en estudio bajo condiciones definidas y controladas. Las medidas respirométricas están basadas en la determinación de los cambios que se producen en la velocidad de respiración de los microorganismos presentes cuando son expuestos a un sustrato.

La modelación de procesos biológicos es a la vez un instrumento para describir y verificar los procesos cinéticos que intervienen en el tratamiento biológico de las aguas residuales, y una herramienta para predecir el comportamiento de los procesos, aplicable al diseño, evaluación y control de procesos de tratamiento. Los modelos de los procesos de tratamiento varían en su complejidad, según el número de componentes y procesos biológicos considerados; según se trate de modelos de estado estacionario o dinámico; y según que el reactor biológico se considere un dominio con concentraciones homogéneas o distribuidas en el espacio (Morgenroth et al., 2002).

Hay que remarcar que los modelos de estado estacionario suelen utilizarse para el diseño de plantas de tratamiento, mientras que los modelos dinámicos se utilizan más para evaluar el comportamiento de una planta ante situaciones históricas o futuras, y para el control de plantas. En estos últimos modelos se describe el proceso biológico a través de un número de componentes del agua residual, que siguen unos procesos biológicos de transformación, y cuya concentración se expresa a través de un sistema de ecuaciones diferenciales, que se obtienen mediante balances de materia de los diferentes componentes. En algunos casos hay que aplicar balances de energía y de cantidad de movimiento (Escalas A., 2006).

Con base en lo anterior y teniendo en cuenta que los modelos antes mencionados no incluyen en sus ecuaciones la inhibición (esto aparece como una caja negra en el modelo) causada por algunos compuestos que normalmente están presentes en las aguas residuales, se pretende entonces desarrollar en este trabajo, el conjunto de ecuaciones necesarias para la evaluación del efecto inhibitorio de los detergentes y las grasas sobre el consumo y transferencia de oxígeno por parte de los microorganismos en un sistema de lodos activados; Luego poderlas incorporar a un modelo ASM1y utilizar este nuevo

modelo como una herramienta vital para tener una mejor comprensión del proceso, pudiendolo así operar y controlar eficazmente.

2.2 COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO (K_{LA})

Son muchas las operaciones industriales en las que se pone en contacto una fase líquida y una gaseosa produciéndose el transporte de materia entre ambas. En muchas de estas operaciones, por ejemplo reacciones químicas heterogéneas gas-líquido y fermentaciones, el contacto entre tales fases se realiza en un tanque agitado que contiene el líquido haciendo circular el gas a través del mismo.

Dado el desconocimiento actual de la turbulencia en el diseño de equipos para llevar a cabo las mencionadas operaciones, es necesario el conocimiento de los coeficientes volumétricos de transferencia de materia medios a través de las fases líquido y gas.

Supóngase una fase gaseosa G, que contiene un soluto cuya presión parcial en dicha fase es p y una fase líquida L con concentración molar del mismo soluto c.

En una porción de superficie interfacial gas-líquido A, en la que se establece un perfil de concentraciones de soluto como el indicado en la figura 1, suponiendo que en dicha superficie interfacial se alcanza el equilibrio instantáneamente se cumplirá:

Ecuación 1
$$NA = \frac{p - p_o}{\frac{1}{k_g A}} = \frac{c_o - c}{\frac{1}{k_1 A}} = \frac{p - p_e}{\frac{1}{k_g A}} = \frac{c_e - c}{\frac{1}{k_L A}}$$

La Ecuación 1 expresa el caudal de materia transferido, como el cociente entre una fuerza impulsora y una resistencia a la transferencia. El significado de los términos de dicha ecuación es:

N: cantidad de materia transferida por unidad de superficie y unidad de tiempo.

p_0: presión parcial de soluto en la superficie interfacial.

C_0: concentración molar del soluto en equilibrio con p_0, en la superficie interfacial.

p_e: presión parcial de soluto en el gas en equilibrio con un líquido de concentración molar de soluto c.

C_e: concentración molar de soluto en el líquido en equilibrio con un gas de presión parcial de soluto p.

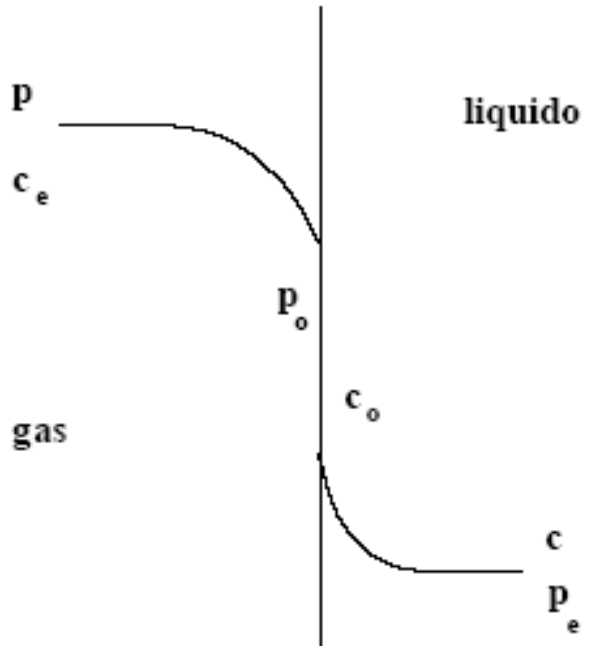
k_g: coeficiente individual medio de transferencia de materia en la fase gaseosa.

k_l: coeficiente individual medio de transferencia de materia en la fase líquida.

k_G: coeficiente global medio de transferencia de materia expresado en presiones parciales.

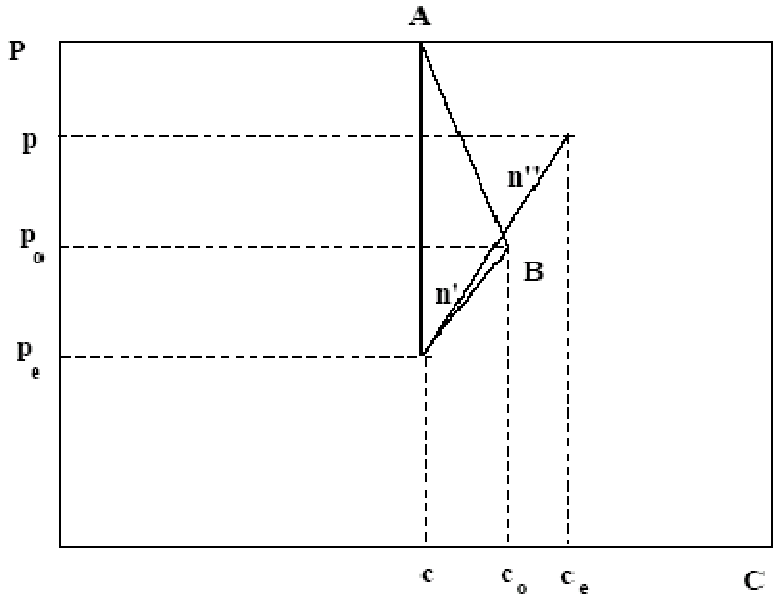
k_L: coeficiente global medio de transferencia de materia expresado en concentraciones molares.

Figura 3. Perfil de concentraciones y presiones en la interfase gas-líquido.



En la curva de equilibrio, la Figura 3, y de la Ecuación 1, teniendo en cuenta el significado físico de las pendientes, se deduce la relación entre los coeficientes individuales y globales:

Figura 4. Curva de equilibrio. Significado físico de los coeficientes.



Ecuación 2 $$\frac{1}{K_G A} = \frac{1}{k_g A} + \frac{n'}{k_1 A} = \frac{n''}{K_L A}$$

En el caso de que se cumpliera la ley de Henry, la curva de equilibrio sería una recta $(p = Hc)$ y, por tanto, la Ecuación 2 se reduciría a la expresión:

Ecuación 3 $$\frac{1}{k_G A} = \frac{1}{k_g A} + \frac{H}{k_1 A} = \frac{H}{k_L A}$$

En algunos casos concretos se puede considerar que una de las resistencias a la transferencia de materia, la opuesta por la fase líquida o la opuesta por la fase gaseosa, es despreciable. Así, si se cumple la ley de Henry se tiene:

a) Para solutos muy solubles en la fase líquida, o sea, para valores de la constante de Henry muy bajos, se podrá despreciar de la Ecuación 3 el término H/K_{La} frente a $1/k_gA$, por lo que se cumplirá:

Ecuación 4 $$K_g = K_G$$

En este caso la transferencia de materia en la fase gaseosa controla el proceso.

b) Para solutos muy insolubles en la fase líquida, es decir, para valores muy elevados de la constante de Henry, se podrá despreciar de la Ecuación 3 el término 1/kgA frente al H/K_{la}, por lo que se cumplirá:

Ecuación 5 $$k_1 = K_L$$

En este caso es la transferencia de materia en la fase líquida es la etapa controlante del proceso.

En los casos en que intervienen gotas, burbujas, etc., el área interfacial de transferencia resulta difícil de evaluar, por lo que se introduce un parámetro “a” que representa la superficie interfacial de transferencia por unidad de volumen, denominándose al producto k·a coeficiente de transporte volumétrico.

En el metabolismo aeróbico el oxígeno actúa como último aceptor de electrones, siendo este proceso clave para la generación de energía (ATP).

Debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua (7 mg/l a 35ºC) y a que los microorganismos son capaces de utilizar solamente el oxígeno disuelto, es evidente que éste deberá ser suministrado continuamente al medio de cultivo. De esta manera, la transferencia de materia en la fase líquida es la etapa controlante del proceso de tratamiento con lodos activados.

Macroscópicamente, la transferencia de oxígeno puede explicarse mediante la ecuación $RO_2 = K_{la} (C^*-C_L)$, donde RO_2 es la velocidad de transferencia de oxígeno, K_{la} es el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, C* es la concentración que estaría en equilibrio con la presión parcial de oxígeno en el seno de la fase gaseosa. Según la ley de Henry, $PO_2 = H.C^*$ y C_L es el valor de la concentración de oxígeno en el seno del liquido. La diferencia de estos dos últimos términos es la fuerza impulsora de la transferencia. El K_{la} es una constante de proporcionalidad que puede tomar diferentes formas dependiendo del modelo que se utilice para explicarla.

Un procedimiento para la estimación de la tasa de utilización de oxígeno en los reactores biológicos de las plantas de tratamiento de aguas residuales, se basa en la modelación matemática de la variación de oxígeno disuelto (OD) en el reactor, teniendo en cuenta los aportes de aire a través del parámetro denominado coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{la}), así como la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) necesario para la actividad biológica. Dicha variación es un parámetro esencial en el tratamiento de las aguas residuales por lodos activados, ya que los microorganismos necesitan el oxígeno para su metabolismo interno, logrando así consumir la materia orgánica biodegradable y alcanzando la remoción deseada de DBO_5 soluble, cuando uno de estos dos parámetros se afecta, los microorganismos no logran alcanzar la remoción de la DBO_5 soluble para lo cual está diseñado el proceso. El procedimiento de estimación consta de las etapas de calibración del parámetro K_{la}, obtención de una expresión para OD, y reestructuración de dicha expresión para obtener el valor de la tasa de utilización de oxígeno (OUR).

La caracterización de las aguas residuales puede realizarse con la ayuda de métodos físico-químicos o biológicos. Entre los métodos biológicos, la respirometría se ha convertido en uno de los métodos más comúnmente utilizados para caracterizarlas (Petersen et al, 2003; Lagarde et al, 2005).

En un sistema aerobio, la variación del oxígeno disuelto debido a los agentes inhibidores detergente-grasa, se puede determinar por medio de la respirometría, la cual es una técnica que se fundamenta en la utilización del oxígeno con el metabolismo energético. Esta permite que el consumo de oxígeno en un ambiente microbiano sea utilizado como parámetro sustituto para el crecimiento de la célula o remoción de sustrato. Las técnicas respiro métricas se han utilizado intensamente para la determinación de la DBO, toxicidad y de los parámetros biocinéticos de las aguas residuales tóxicas y no tóxicas (Spanjers et al., 1993; Vanrolleghem et al., 2004). La OUR puede ser también usada para determinar la velocidad de crecimiento específico y otros coeficientes cinéticos (Henze et al., 1987; Vanrolleghem et al., 1999) debido a los agentes inhibidores detergente-grasa. El conocimiento de la velocidad de respiración y de la función de la transferencia del oxígeno es de interés en control y diagnostico del proceso de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, PTAR (Linberg and Carlsson, 1996).

El valor de la OUR en los reactores biológicos de tratamiento de aguas residuales es un parámetro de gran interés para conseguir una explotación óptima de los procesos que en este tipo de reactores se produce. A través de dicho valor se puede extraer información sobre los requerimientos de oxígeno que son necesarios para el correcto funcionamiento de la planta: la calidad del efluente, el estado biológico del proceso, la presencia de inhibiciones, en este caso la causada por detergentes y grasas que afectan la remoción de la DBO_5 soluble. Todos estos datos son pueden de proporcionar, tras su posterior análisis, un grado de conocimiento importante del funcionamiento de la planta y dar herramientas potentes con las cuales se puede actuar y optimizar el procedimiento.

El procedimiento de respirometría está basado en una modelación o abstracción matemática de la variación de oxígeno disuelto, denotado como OD, en el reactor, y que a través de dicha modelación y con una serie de etapas, se consiguen resultados estimativos muy fiables de la tasa de utilización de oxígeno (OUR) (Ayessa et al., 2003).

La respirometría es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de las aguas residuales y del lodo activado, constituye un procedimiento establecido para determinar el estado de la actividad microbiana y para la calibración de modelos cinéticos microbianos. Los principios de la respirometría se han ilustrado a fondo (Spanjers et al., 1998), mientras que su uso como herramienta para la caracterización rápida de las aguas residuales y del lodo activado también ha propuesto (Brouwer et al., 1998; Spanjers et al., 1993). La respirometría se puede también utilizar para la calibración de los modelos cinéticos del lodo activado propuestos por la IWA (Vanrolleghem et al., 1999), los cuales aunque tienen un modulo de inhibición, no están programados y no permiten ver el efecto inhibitorio que tienen los detergentes y grasas en la remoción de DBO_5 soluble, por eso se hace necesario modelar las ecuaciones y acoplarlas al modelo para complementarlo y mejorarlo.

2.3 MÓDULO DE THIELE PARA LA TRANSFERENCIA DE OXÍGENO

En un bioreactor además del comportamiento cinético superficial existe un proceso de difusión que puede ser comparado con la difusión en poros. El modelo que describe este comportamiento es el Módulo de Thiele.

Cuando el proceso global se ve afectado por problemas difusionales dentro de la estructura porosa del catalizador, se establece un gradiente de concentraciones, de manera que el interior de la superficie se encuentra expuesto a menor concentración de reactante que la superficie cercana al exterior.

La aproximación teórica general para estudiar la resistencia a la difusión en el interior del catalizador, consiste en desarrollar una ecuación matemática, simultáneamente para transferencia de materia y reacción química, tanto para reactantes como para productos, para expresar así la difusión dentro y fuera del catalizador poroso.

Se realiza un balance al catalizador donde se encuentran inmovilizadas las células en estado estacionario, así:

Ecuación 6

$$\frac{d(W_{Ar}r^2)}{dr} + q_o X r^2 = 0$$

Donde:

W_{Ar}: Flux de Oxigeno al interior de la célula.

r: Radio de la célula, suponiendo que el microorganismo es esférico.

q_o: Velocidad específica de consumo de oxígeno

X: Concentración de biomasa.

El oxígeno cede electrones al interior de la célula por difusión, así se tiene:

Ecuación 7

$$\frac{d(W_{Ar}r^2)}{dr} = -D_e \frac{dC_A}{dr}$$

Donde:

D_e: Difusividad efectiva.

C_A: Concentración de oxigeno al interior de la célula.

Ecuación 8

$$\frac{d(-D_e\left(dC_A/dr\right)\cdot r^2)}{dr}+q_o X r^2=0$$

Derivando y reorganizando se tiene:

Ecuación 9

$$\frac{d^2C_A}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dC_A}{dr}-\frac{q_o X}{D_e}C_A^0=0$$

Cambiando la ecuación anterior en forma adimensional, a continuación se presentan los cambios de variable (Fogler, 2006).

Ecuación 10

$$\psi=\frac{C_A}{C_{Ab}}$$

C_{ab}: Concentración de un sustrato en el seno del líquido.

Ecuación 11

$$\lambda=\frac{r}{R}$$

Así la ecuación se transforma en:

Ecuación 12

$$\frac{d^2\psi}{d\lambda^2}+\frac{2}{\lambda}\frac{d\psi}{d\lambda}-\frac{q_o XR^2}{D_e C_{Ab}}\psi^0=0$$

De la ecuación anterior se encuentra el modulo de Thiele, este modulo ya ha sido reportando por otros autores (Tzoris, et al., 2006; Stewart y Raquepas, 1995).

Ecuación 13

$$\varphi=\sqrt{\frac{q_o XR^2}{D_e C_{Ab}}}$$

Sin embargo el módulo de Thiele obtenido es difícil de determinar experimentalmente, por lo que en este caso, se utiliza el Módulo observable de Thiele, que se presenta a continuación (Doran, 1995):

Ecuación 14

$$\Phi = \left(\frac{V_p}{S_x} \right) \frac{r_{a,obs}}{D_{Ae} C_{as}}$$

Donde V_p es el volumen del catalizador, S_x el área superficial externa, $r_{A,obs}$ es la velocidad de reacción observada por unidad de volumen de células, $\mathcal{D}_{Ae}$ es la difusividad efectiva del sustrato, y C_{As} es la concentración de sustrato en la superficie externa. Particularmente, considerando que las células son esféricas, se obtiene:

Ecuación 15

$$\Phi = \left(\frac{R}{3} \right) \frac{r_{a,obs}}{D_{Ae} C_{as}}$$

Para evaluar la trasferencia interna se consideran los siguientes criterios Weisz (Doran, 1995. Chiu, et.al., 2007):

- $\Phi \leq 0{,}3$ La resistencia interna a la transferencia de masa es despreciable.
- $\Phi \geq 3$ La resistencia interna a la transferencia de masa es importante y controla la reacción.

Por otro lado, también puede determinarse la relevancia de la transferencia de masa externa (del fluido al catalizador) mediante el Módulo observable de transferencia de masa externa:

Muchas ecuaciones contienen el término de C_{AS}, concentración de un sustrato en la superficie externa del catalizador. Este término se utiliza en el análisis de las condiciones límites utilizadas para la solución del balance de masas.

Se suponía que C_{AS} es una cantidad conocida. Sin embargo, debido a las concentraciones de superficie son muy difíciles de medir con precisión, se deben encontrar maneras de estimar C_{AS} utilizando principios teóricos.

La velocidad de transferencia de masa a través de una capa límite líquido es representada por la siguiente ecuación:

Ecuación 16

$$N_A = k_s a\left(C_{ab} - C_{as}\right)$$

Donde N_A es la tasa de transferencia de masa, C_{ab}, concentración de un sustrato en el seno del líquido, K_s es el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida y *a* es la superficie externa del catalizador; "a" se puede representar como *Sx/Vp*. En el estado estacionario, la tasa de transferencia de sustrato a través de la capa límite debe ser igual a la tasa de consumo por el catalizador, ra_{obs}. Por lo tanto:

Ecuación 17

$$r_{a,obs} = k_s \frac{S_x}{V_p}\left(C_{ab} - C_{as}\right)$$

Donde r_{aobs} es la tasa por volumen de catalizador. Reordenando se obtiene:

Ecuación 18

$$\frac{C_{as}}{C_{ab}} = 1 - \frac{V_p}{S_x}\frac{r_{a,obs}}{k_s C_{ab}}$$

La ecuación se puede utilizar para evaluar Cas antes de aplicar las ecuaciones en las secciones anteriores, calculando las concentraciones de sustrato interno y los factores de eficacia. La magnitud de la masa externa efectos de transferencia puede medirse a partir de la ecuación anterior.

Cas/Cab = 1 indica que no hay limitaciones en la transferencia masa externa; la concentración de sustrato en la superficie es aproximadamente igual a la del seno del líquido. Por otra parte, si Cas/Cab <<1 indica un gradiente de concentración muy fuerte en la capa límite y fuertes efectos en la transferencia masa externa. Se puede definir de la ecuación un módulo observable para la transferencia de masa externa, Ω:

Ecuación 19

$$\Omega = \frac{V_p}{S_x}\frac{r_{a,obs}}{k_s C_{ab}}$$

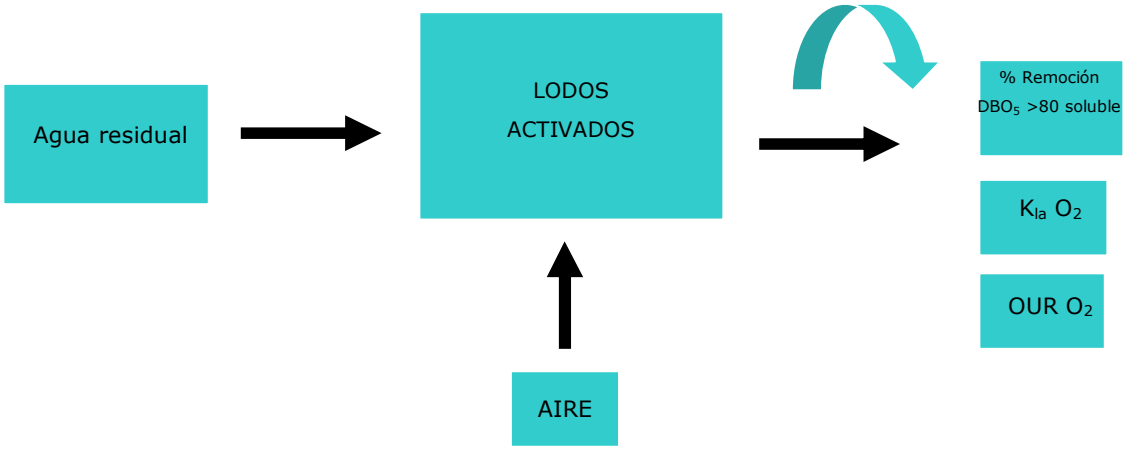
Donde k_s es el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, y C_{Ab} es la concentración de sustrato en el fluido. Para una geometría esférica, se tiene:

Ecuación 20

$$\Omega = \left(\frac{R}{3}\right)\frac{r_{a,obs}}{k_s C_{ab}}$$

2.4 MODELO MATEMÁTICO

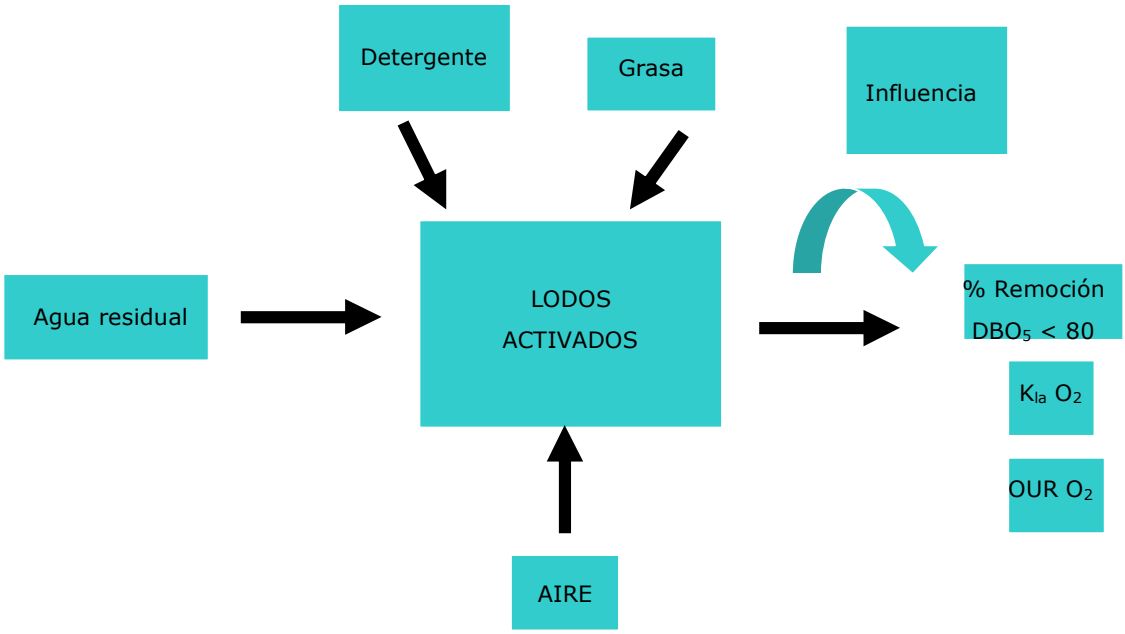
Figura 5. Esquema clásico de un tratamiento de aguas residuales por lodos activados.



En la gráfica anterior se representa el esquema clásico de un tratamiento de aguas residuales por lodos activados en modo discontinuo, inicialmente el proceso consta de un reactor el cual contiene los microorganismos necesarios para la depuración de las aguas residuales afluentes, para lograr una adecuada remoción de la DBO_5 soluble es indispensable inyectar aire (oxígeno) para lograrlo, este oxígeno se transfiere desde el aire al agua residual y luego es consumido por los microorganismos en sus procesos metabólicos, obteniendo el resultado deseado.

Luego en otro momento, se realiza el mismo proceso pero se le agregan agentes inhibitorios (detergentes y grasas) los cuales pueden influir sobre la transferencia y/o el consumo de oxígeno, lo que por ende afecta la DBO_5 soluble, en la siguiente gráfica se representa el proceso.

Figura 6. Esquema clásico de un tratamiento de aguas residuales por lodos activados con afectación de agentes inhibitorios.

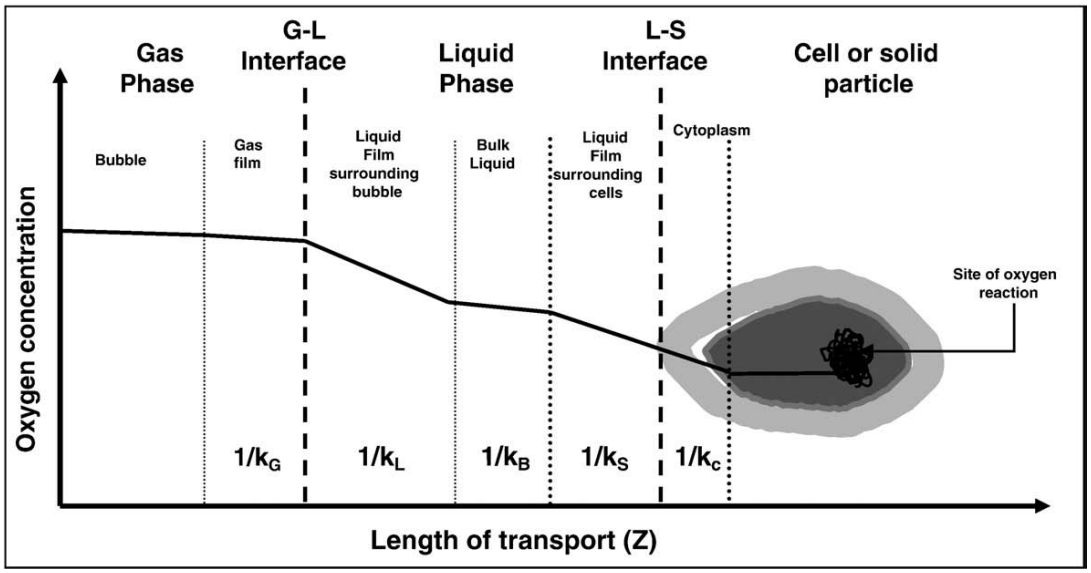


2.5 OXÍGENO

La característica general de los problemas de transferencia de masa en un biorreactor aerobio es que, el oxígeno pasa desde una fase a otra en la cual se encuentran los microorganismos. Las diferentes etapas presentes en este fenómeno son:

- Transporte del oxígeno desde la fase gaseosa hacia la interfase gas-líquido.
- Difusión del oxígeno a través de la interfase gas-líquido.
- Transporte del oxígeno a través de la fase líquida hasta las vecindades del microorganismo.
- Difusión del oxígeno en la interfase líquido-sólido (célula)
- Difusión intrapartícula (intracelular)
- Reacción bioquímica intracelular.

Figura 7. Pasos y resistencias para la transferencia de oxígeno de la burbuja de gas a la célula.



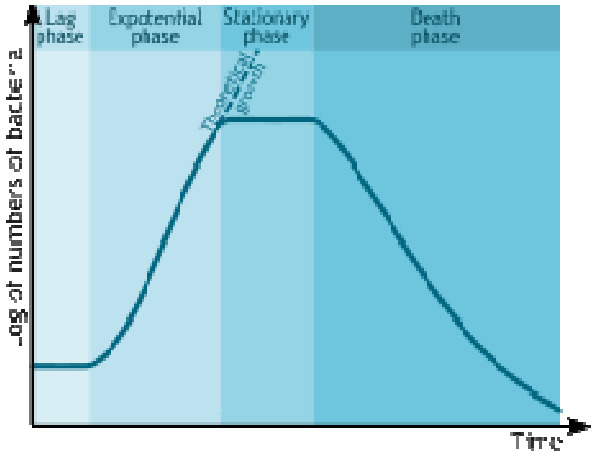
(i) el traslado desde el interior de la burbuja y la película de gas, (ii) el movimiento a través de la interfase gas-líquido, (iii) la difusión a través de la película líquida relativamente estancada en torno de la burbuja, (iv) el transporte a través de los líquidos a granel, (v) difusión a través de la película de líquido relativamente estancada en torno a las células, (vi) la circulación a través de la interfaz líquido-célula, y (vii) el transporte a través del citoplasma al sitio de la reacción bioquímica. (García and Gómez, 2009).

La figura 7 representa la transferencia de oxígeno (K_{la}) de la burbuja de gas a interior de la célula en condiciones normales, es decir, el oxígeno llega a la pared celular de los microorganismos y es consumido sin problema para sus procesos metabólicos, por medio de los cuales degradan la materia orgánica presente en el agua residual afluente, lo que a su vez se traduce en la remoción de la DBO_5 soluble. Cuando se presentan agentes inhibitorios (detergente-grasa) se interrumpe este proceso (transferencia y/o consumo de oxígeno) no logrando la remoción deseada de la DBO_5 soluble.

El oxígeno consumido por los microorganismos es usado en sus procesos metabólicos incluidos en todas las fases de su crecimiento, en reactores discontinuos los patrones típicos de crecimiento de microorganismos muestran (ver Figura 8) una fase inicial lenta (fase aclimatación o retardo), seguida de una fase rápida exponencial (fase logarítmica) y,

a continuación una fase estacionaria donde casi no se produce el crecimiento debido a las limitaciones de nutrientes.

Figura 8. Curva de crecimiento bacteriano en reactores discontinuos.



Por lo que un modelo cinético que describa el efecto de los agentes inhibitorios (detergente-grasa) en el consumo y/o transferencia de oxígeno disuelto sería de gran ayuda para comprender el proceso y poderlo optimizar, logrando así, la remoción deseada de la DBO_5 soluble. Esto se logra mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales que representen el modelo cinético del proceso. Para alcanzar este objetivo, se requiere el conocimiento de la tasa de transferencia y consumo de oxígeno por los microorganismos (influenciado por el detergente y la grasa), expresados como el coeficiente de transferencia de masa volumétrica (K_{la}) y la vlecocidad de consumo de oxígeno (OUR) respectivamente.

El consumo y transferencia de oxígeno generalmente no han sido descritos juntos, y a menudo se medían por métodos diferentes. Hoy día, es habitual obtener los valores experimentales con la misma técnica, por ejemplo, determinación simultánea de ambos OUR y OTR (K_{la}) en el mismo experimento. Varios métodos se han desarrollado para calcularlos.

La determinación experimental del consumo y transferencia de oxígeno se puede realizar siguiendo los métodos siguientes (Quintero, 1981).

1. Oxidación de sulfito

2. Técnica de eliminación de gas.

3. Balance de oxígeno en el sistema.

4. Técnica dinámica.

El balance de masa para el oxígeno disuelto (en el supuesto de un reactor bien mezclado) en la fase líquida se puede escribir como:

Ecuación 21
$$\frac{dC}{dt} = OTR - OUR$$

Ecuación 22
$$\frac{dC}{dt} = K_{la}(C^* - C) - OUR$$

Donde dC/dt es la acumulación de oxígeno en la fase líquida, el primer término del lado derecho es la velocidad de transferencia de oxígeno (OTR) y el segundo término es la velocidad de consumo de oxígeno (OUR).

2.5.1 Medición de la transferencia de oxígeno (K_{la}) en bioprocesos

Inicialmente se analizarán las tres primeras etapas, es decir el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, K_{la}, sin la presencia de microorganismos (Van't Riet, 1983).

Se considera una burbuja de aire moviéndose en un líquido en fermentación. El oxígeno debe pasar desde el interior de la burbuja hacia el líquido y posteriormente ser consumido por los microorganismos. Se ha señalado una serie de pasos o etapas en este fenómeno tan complejo; sin embargo se restringe nuestro estudio a sólo tres etapas como son:

- El transporte de oxígeno desde el seno de la burbuja de aire hacia la interfase.
- La difusión del oxígeno a través de la interfase gas-liquido.
- El transporte a través del líquido.

Es muy difícil medir la presión parcial de la sustancia que se transporta de una fase a otra en la interfase misma (p_i), siendo más fácil conocer la presión parcial de equilibrio de

la sustancia en la masa de la fase líquida, p^*. Del mismo modo, es más fácil determinar la concentración C^* de la sustancia en equilibrio con p_G que la concentración en la interfase, C_i (García et al., 2000; García et al., 2010)

Por lo tanto, evaluar la transferencia de oxígeno en un sistema de fermentación implica el cálculo de las resistencias diversas al paso del oxígeno desde la burbuja de aire hasta su difusión en la célula.

Para el estudio de un problema de transferencia de masa, son importantes las condiciones de la interfase. Con excepción de los casos de transferencia extremadamente intensos o de acumulación de partículas sólidas en la interfase, la experiencia muestra que existe equilibrio entre las fases a través de la interfase.

En otras palabras, la concentración de oxígeno en el gas, junto a la interfase, está en equilibrio con la concentración de oxígeno en el líquido, también junto a la interfase.

Ya que existe equilibrio entre las fases en la interfase, se puede aplicar las leyes que rigen en el equilibrio. La manera más simple es por la ley de Henry:

Ecuación 23 $$p_i = H'.C_i$$

2.6 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

Si existe una diferencia de concentraciones de oxígeno disuelto en el líquido (C_L) y en la interfase (C_i), ocurre una transferencia de masa, la cual es representada empíricamente por:

Ecuación 24 $$N = k_L\left(C_i - C_L\right)$$

La diferencia de concentración (C_i - C_L) debe mantenerse para garantizar la transferencia de oxígeno a través de la interfase (difusión) y por analogía al caso de la fase liquida, el flujo de oxígeno por difusión a través del gas es:

Ecuación 25 $$N = k_G\left(p - p_i\right)$$

La Ecuación 24 y la Ecuación 25 son de difícil aplicación, pues raramente se conocen C_i y p_i en la interfase, por lo que se recurre al uso de los coeficientes globales de transferencia de masa tanto para la fase líquida K_L, como para la fase gaseosa, K_G, como siguen:

Ecuación 26

$$K_L = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_L}\right) + \left(\frac{1}{k_g H'}\right)}$$

y

Ecuación 27

$$K_G = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_G}\right) + \left(\frac{H'}{k_L}\right)}$$

Resultando las expresiones:

Ecuación 28

$$N = K_L\left(C_g^* - C_L\right)$$

y

Ecuación 29

$$N = K_G\left(p - p^*\right)$$

En la Ecuación 28 y la Ecuación 29 C_g^* es la concentración de oxígeno en una solución en equilibrio con una fase gaseosa donde la presión parcial del gas es p; p* es la presión parcial de oxígeno en una mezcla gaseosa en equilibrio con una fase líquida, en la cual la concentración de oxígeno es C_L.

Los valores de C_g^* y p* se pueden obtener a partir de datos de equilibrio reportados en la literatura. Por lo general, C_g^* varía entre 7 y 10 ppm. La determinación de K_L ó K_G es mucho más sencilla que la de k_L ó k_G. En ciertos casos puede ocurrir $K_L = k_L$ ó $K_G = k_G$.

Si H' es muy pequeño, por la Ecuación 27 se observa que $K_G = k_G$, es decir, $K_L >> k_G$ la resistencia a la transferencia de oxígeno es mayor en el gas que en el líquido, y será la fase gaseosa la controlante de la transferencia de oxígeno. La igualdad entre K_L y k_L ocurre en caso contrario, la absorción de oxígeno por el agua en los procesos biológicos,

es el caso más común, pues debido a la agitación, el oxígeno desde la burbuja de aire llega a la interfase con facilidad. En estas condiciones, el flujo de transferencia de masa será expresado por:

Ecuación 30 $$N = k_L\left(C_g^* - C_L\right)$$

En síntesis, los coeficientes de transferencia de masa dependen de:

- Las propiedades de las dos fases.
- La geometría del sistema (burbujas, gotas, lechos continuos)
- El tipo de régimen que existe entre las dos fases (laminar o turbulento)

El número de variables que intervienen en los cálculos de estos coeficientes es, pues, tan grande y su influencia tan compleja que, a no ser en algunos casos triviales, no existen teorías que lleven a expresiones matemáticas de estos coeficientes. Esto es tan evidente en el caso de régimen turbulento, que es lo que ocurre en la mayoría de los casos de transferencia de masa industrial (Quinteros, 1981).

2.6.1 Método dinámico

El método dinámico es una de las técnicas que se basan en la medición de la concentración de oxígeno disuelto en el medio para la absorción o desorción del mismo. Después de un cambio en la concentración en el gas de entrada, se analiza la dinámica de cambio en la concentración de oxígeno disuelto. En este método la Ecuación 22 puede usarse de nuevo, siendo ahora OUR $\simeq$ 0, ya que la transferencia se da en 1 minutos o menos y el consumo sólo es evidente luego de varias horas, la integración entre dos momentos diferentes da como resultado:

Ecuación 31 $$Ln\frac{C^* - C_2}{C^* - C_1} = k_{la}\left(t_2 - t_1\right)$$

La técnica de absorción dinámica, consiste en producir la eliminación de oxígeno en la fase líquida, por ejemplo por medio de burbujas de nitrógeno o por la adición de sulfito de

sodio, hasta que la concentración de oxígeno es igual a cero. Luego, el líquido se pone en contacto de nuevo con el aire y se mide la variación (aumento) de la concentración de oxígeno con el tiempo.

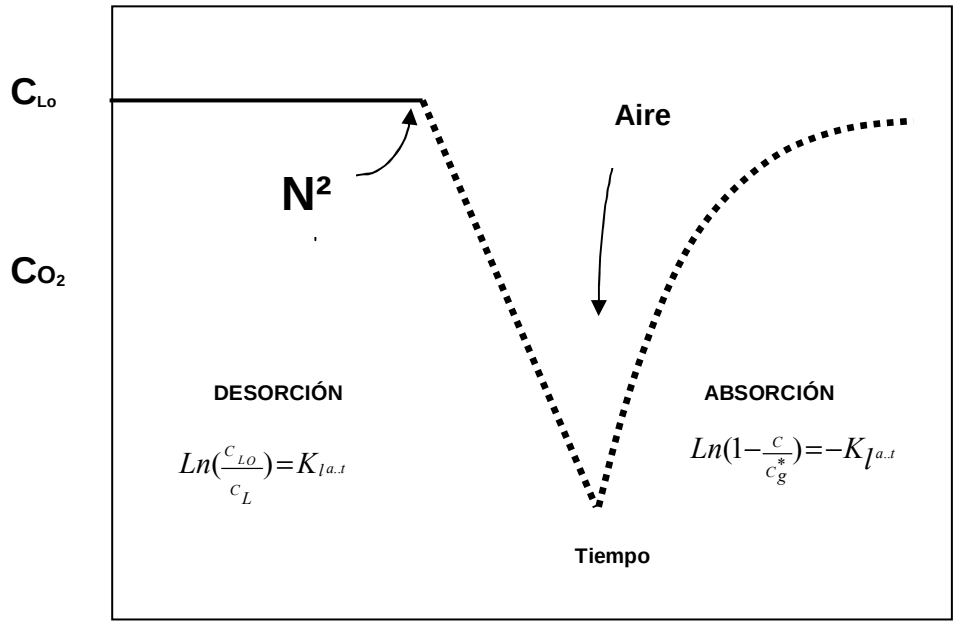
En estas condiciones: $t_1 = 0$, $C_1 = C_{LO}$, la Ecuación 31 puede ser expresada como:

Ecuación 32

$$Ln\frac{C_{Lo}}{C_L} = k_{la}.t$$

La Ecuación 31 y la Ecuación 32 describen la evolución temporal de oxígeno disuelto en el reinicio de la aireación o cuando se omiten los microorganismos, en ambos casos, K_{la} puede determinarse a partir de la pendiente de la ln *f* (C_L) vs tiempo (ver figura 9)

Figura 9. Descripción esquemática de la técnica de desorción dinámica de absorción de oxígeno para las mediciones de la condición inerte.



Los términos K_l y "a" resultan difíciles de medir en forma directa en una fermentación; lo normal es evaluarlo como K_{la}, denominándosele coeficiente de transferencia volumétrica. Entendiéndose que la Ecuación 32 sólo muestra la variación de C_L con el tiempo, una integración entre los límites a t = 0 y $C_L = 0$ da el resultado siguiente:

Ecuación 33

$$Ln(1-\frac{C_L}{C_g^*}) = K_{La}.t$$

El valor de C_g^* a condiciones ambientales del laboratorio es constante; por lo tanto, la Ecuación 33 es una recta de Ln (1 - C_L/C_g^*) vs t con pendiente igual a -K_{la}. Las mediciones experimentales necesarias para evaluar K_{la} deben consistir de variaciones de $C_L(t)$. Esta técnica es interesante para el estudio de la influencia de las condiciones operativas sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, y es ampliamente empleada en la literatura (García and Gómez, 1998; Sánchez, et al., 2000; Puthli, et al., 2005; Djelal et al., 2006).

2.6.2 Medición del consumo de oxígeno (OUR) en bioprocesos

Los métodos dinámicos se basan en la técnica propuesta por la Taguchi y Humphrey (1966) para la medición de la actividad respiratoria de los microorganismos que están creciendo activamente en el biorreactor. Si el suministro de aire al biorreactor está apagado, la concentración de oxígeno disuelto disminuye a una tasa equivalente al consumo de oxígeno por la respiración de los microorganismos.

En estas condiciones la Ecuación 22 puede simplificarse a:

Ecuación 34

$$\frac{dC}{dt} = -OUR = Q_{O2}X$$

Donde, X es la concentración de biomasa la cual no es constante, pero en el tiempo en el que transcurre la medición de la OUR, se asume como constante ya que el cambio neto de la biomasa tiende a cero. Qo_2, es la velocidad específica de consumo de oxígeno y X es la concentración de biomasa, el producto Qo_2X sigue siendo el consumo de oxígeno requerido por los microorganismos.

Por otro lado, el concepto de coeficiente de energía de mantenimiento para consumo de sustrato fue propuesto primero por PIRT (Pirt, S. J., 1965) en el estudio de unos microorganismos cultivados en un quimiostato. El modelo de PIRT (Heijnen and Roels, 1981) se considera válido para la descripción de mantenimiento, se aplica a casi cualquier

sustrato de los que participan en el metabolismo energético celular y esta soportado por datos experimentales y consideraciones energéticas.

De acuerdo con esto, la OUR ha sido generalmente relacionada tanto con la concentración de biomasa en el cultivo (oxígeno necesario para el mantenimiento de la biomasa) y la tasa de producción de biomasa (oxígeno necesario para el crecimiento) (García et al., 2000; Calik et al., 2004; Pinches and Pallent, 1986; Krebser et al., 1988; Rowe et al., 2003; Gómez et al., 2006; Santos et al., 2006; Pinches and Pallent, 1986; Murugan et al., 2006), de la siguiente manera:

Ecuación 35

$$\frac{dC_{O_x}}{dt} = -OUR = Q_{O_x} X$$

Co_x: Consumo de oxígeno por parte de la biomasa.

Ecuación 36

$$OUR = Q_{O_x} X = m_{O_2} X + \frac{1}{Y_{O_x}} * \frac{dX}{dt}$$

Y_{O_x} : Coeficiente de consumo de oxígeno para la biomasa en las diferentes etapas del proceso.

$\frac{dX}{dt}$: Cambio neto de la biomasa el cual depende la concentración de sustrato, el oxígeno disuelto y el tiempo.

La degradación de la materia orgánica en un sistema de lodos activados, es realizada principalmente por la acción de microorganismos en presencia de oxígeno disuelto (O_2), que descomponen la materia orgánica mediante la oxidación y a su vez promueve el crecimiento de nuevos microorganismos mediante la síntesis de masa celular (biomasa).

Para la modelación de la cinética del crecimiento de los microorganismos es generalizado el uso de la ecuación de Monod.

Ecuación 37

$$u = u_{\max} \frac{S}{K_S + S}$$

Donde la tasa de crecimiento promedio (μ) depende de, la tasa de crecimiento máxima que puede alcanzar el microorganismo (μ_{max}), de la concentración de sustrato (S) y de la concentración de sustrato a la que se alcanza una tasa de crecimiento igual a la mitad de la máxima (K_S) cuando el sustrato es un factor limitante. El régimen hidráulico en todo el biorreactor en modo discontinuo se asume que es completamente mezclado (CSTR), con base en esto el cambio neto de sustrato se puede representar así:

Ecuación 38

$$\frac{dS}{dt} = -(u_{\max} \frac{S}{K_S + S} X + mX)$$

Ecuación 39

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} X - k_e X$$

Donde *S* y *X* son las concentraciones sustrato y biomasa respectivamente, *Y* es el coeficiente de rendimiento, *m* el factor que representa el sustrato utilizado para el metabolismo de mantenimiento, y k_e el factor que representa el metabolismo endógeno, la muerte, la decadencia (Henze et al., 2000; Nakhla et al., 2006).

Dado que en este trabajo se utilizaron agentes inhibitorios (detergente y grasa) los cuales aumentaron la DQO de un valor promedio de 600 mg/l a 12,000 mg/l y la DBO_5 no se incremento en la misma proporción (250 mg/l a 500 mg/l), por lo que la relación DBO/DQO que normalmente es de 0.5, con estos agentes inhibitorios la relación DBO/DQO es de 0.042, lo que significa que es sustrato recalcintrante. Con base en lo anterior, el modelo de Haldane se puede utilizarse como la función de velocidad cinética generalizada para la degradación del sustrato y crecimiento de la biomasa, debido a su capacidad para tener en cuenta el efecto de inhibición en alta concentración, y de la muerte celular y/o mantenimiento en el metabolismo de baja concentración (Kesavan and Law, 2005), según esto las ecuaciones quedan de la siguiente forma:

Ecuación 40

$$\frac{dS}{dt} = -\left(u_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} X + mX \right)$$

La constante de inhibición K_i (mg/l) corresponde a la mayor concentración de sustrato en el que la tasa de crecimiento específico es igual a la mitad del máximo tasa de crecimiento específico sin inhibiciones

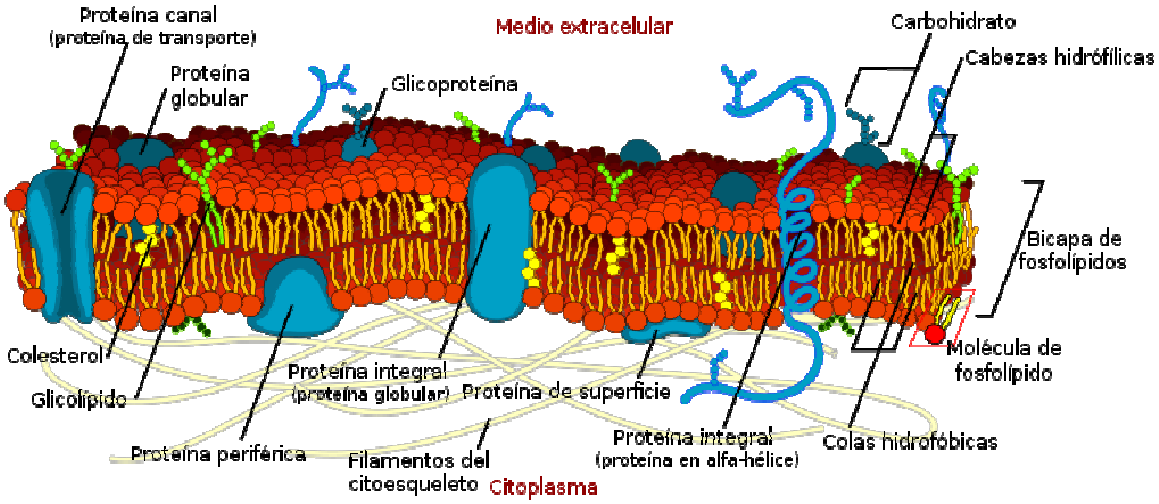
Ecuación 41

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} X - k_e X$$

Las ecuaciones anteriores representan un balance general de biomasa en un reactor discontinuo (Lin et al., 2008; Deront et al., 1998; Tobajas and García, 1999; Pearson et al., 1991; Low and Chase, 1999; Minkevich et al., 2000; Cao and Alaerts, 1996; Bodizs et al., 2007; García et al., 2009; García et al., 2010; Guillermondii et al., 2002; Kayombo et al., 2003; Jubany et al., 2005; Ramalho, 1996).

2.7 METABOLISMO BACTERIANO

Figura 10. Estructura de la membrana plasmática de una bacteria (Hats Ladyof, 2007).



El metabolismo bacteriano es un conjunto de reacciones químicas destinadas a transformar las moléculas nutritivas para los microorganismos en elementos que serán posteriormente utilizados para la síntesis de componentes estructurales y la conservación de la energía.

En los seres vivos el metabolismo es muy flexible y se puede ajustar a la cantidad y tipo de nutrientes disponibles en el medio que rodea al microorganismo. Esta característica de adaptación al medio dependerá de los recursos moleculares que posea el microorganismo, como por ejemplo las enzimas, para sintetizar los compuestos básicos para su desarrollo a partir del sustrato y calidad nutritiva del medio en el que se encuentra (Parés and Juárez, 1997).

El metabolismo se puede dividir en dos grandes partes: el catabolismo y el anabolismo.

La fase del metabolismo que descompone las moléculas grandes en pequeñas es el catabolismo. Las moléculas grandes como las proteínas, las grasas (lípidos) o los azúcares (carbohidratos), que provienen de nutrientes del medio ambiente, se descomponen enzimáticamente. El producto de esta descomposición o degradación lo forman las moléculas más simples y pequeñas como, por ejemplo, el ácido láctico, el ácido acético, el bióxido de carbono, el amoniaco y la úrea. De estas reacciones químicas de degradación se obtiene la energía química contenida en las estructuras de las grandes moléculas. Esta energía se conserva en forma de molécula conocida como adenosintrifosfato (ATP), la cual es de vital importancia en el metabolismo de cualquier organismo vivo (Price, 1999).

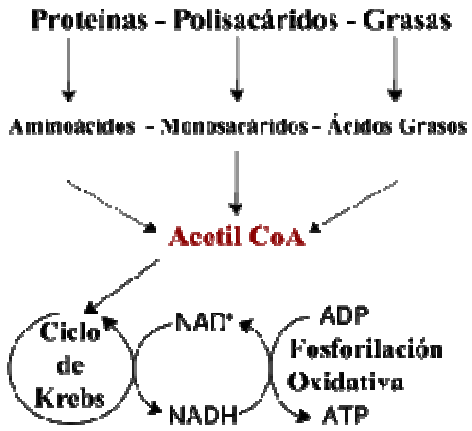
Por otra parte, el anabolismo es la fase del metabolismo durante la cual se sintetizan de nuevo las moléculas que la bacteria o célula utiliza para regenerarse, mantenerse o dividirse, como son: las grasas, las proteínas, los azúcares o carbohidratos y los ácidos nucleicos (ADN y ARN), que forman parte funcional o estructural de los organismos. Esto lo lleva a cabo el microorganismo o la célula a partir de los constituyentes primarios que se obtienen de los nutrientes. Sin embargo, tales procesos de síntesis requieren de energía y ésta la proporciona el ATP que fue generado durante el catabolismo. Así, el anabolismo y el catabolismo se llevan a cabo simultáneamente y cada uno está regulado en forma muy precisa, ya que ambos procesos son interdependientes.

La degradación de los nutrientes como proteínas, lípidos y carbohidratos se da mediante reacciones enzimáticas que ocurren una después de la otra. Este proceso de degradación está dividido en tres etapas que a grandes rasgos son las siguientes:

La primera consiste en la conversión de moléculas complejas a moléculas más simples; esto quiere decir que una proteína, que no es más que una cadena de aminoácidos, tiene que ser convertida de nuevo en sus constituyentes, que son los aminoácidos, para que éstos puedan ser debidamente aprovechados en la segunda etapa de degradación. Estos procesos degradativos no requieren de energía y ocurren en el interior del microorganismo (Mathews et al., 2002).

La segunda etapa consiste en la conversión de estas moléculas, ya bastante simples, en una aún más simple y común, independientemente del origen de las moléculas. Es decir, que tanto los carbohidratos como las proteínas o los lípidos son convertidos en este orden a una molécula mucho más simple llamada "acetil coenzima A" (Barrett et al., 1999).

Figura 11. Esquema simplificado de catabolismo de proteínas, polisacáridos y grasas.



Es a partir de esta molécula, que la tercera etapa del metabolismo se lleva a cabo y consiste en generar la energía que necesita la célula para realizar procesos vitales, como desplazarse o dividirse. En esta etapa ocurre uno de los ciclos metabólicos más importantes de la biología: el ciclo de los ácidos tricarboxílicos o ciclo de Krebs. Así pues, todas las moléculas que sirven a un organismo como fuente de subsistencia son llevadas,

por medio de diversos caminos de degradación, a un camino metabólico común (Mathews et al., 2002).

De acuerdo a lo anterior las bacterias que están en un medio con sustratos de fácil asimilación como la glucosa, comenzaran un crecimiento rápido y normalizado en el medio de cultivo (véase Figura 12), mientras que aquellas que se encuentren en medios con sustratos más complejos presentaran una fase de latencia más prolongada en la cual el microorganismo se está adaptando a las condiciones adversas y sintetizando las enzimas necesarias para la descomposición de elementos como grasas y carbohidratos complejos (véase Figura 13). Entre estas enzimas podemos encontrar a las hidrolasas y lipasas.

Otra situación que se puede presentar es aquella en la que los medios son mixtos y las cantidades de sustratos fácilmente asimilables son más pequeñas que los de difícil asimilación, presentándose curvas atípicas de crecimiento de microorganismos (véase Figura 14).

Figura 12. Curva de crecimiento microbiano con sustratos de fácil asimilación.

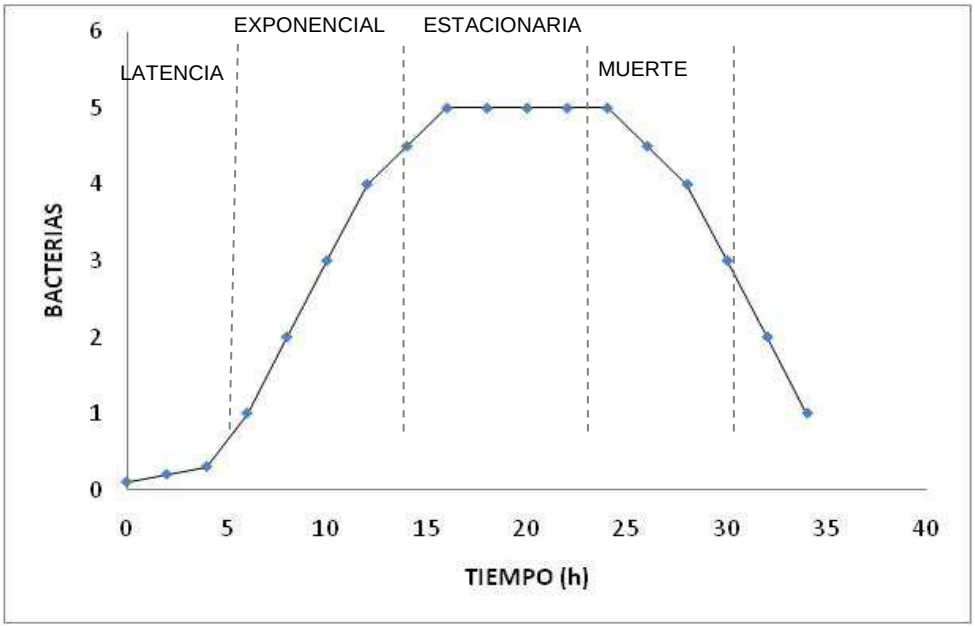


Figura 13. Curva de crecimiento microbiano con sustratos de difícil asimilación.

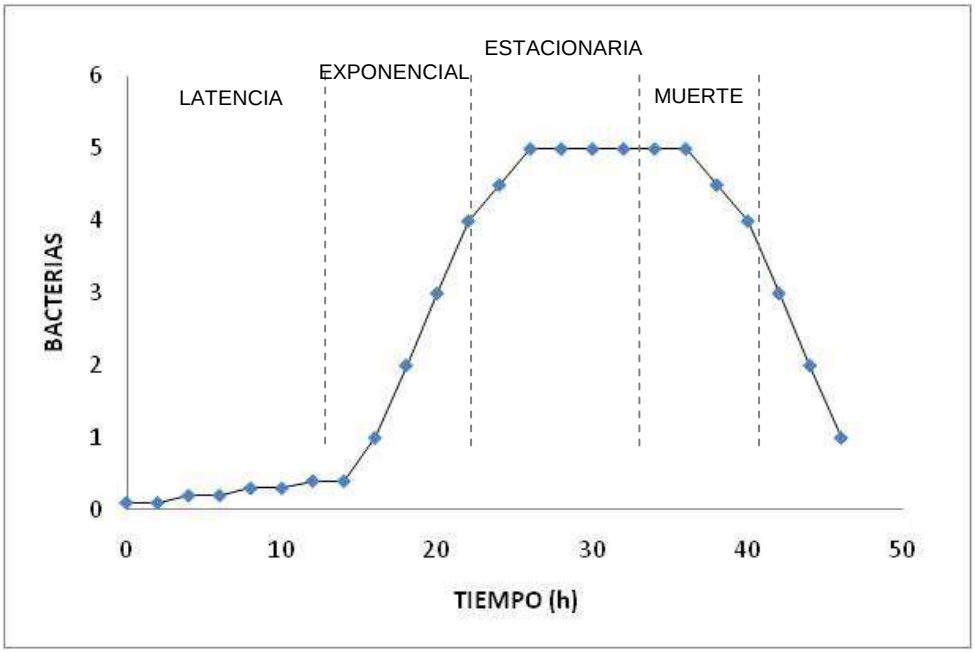
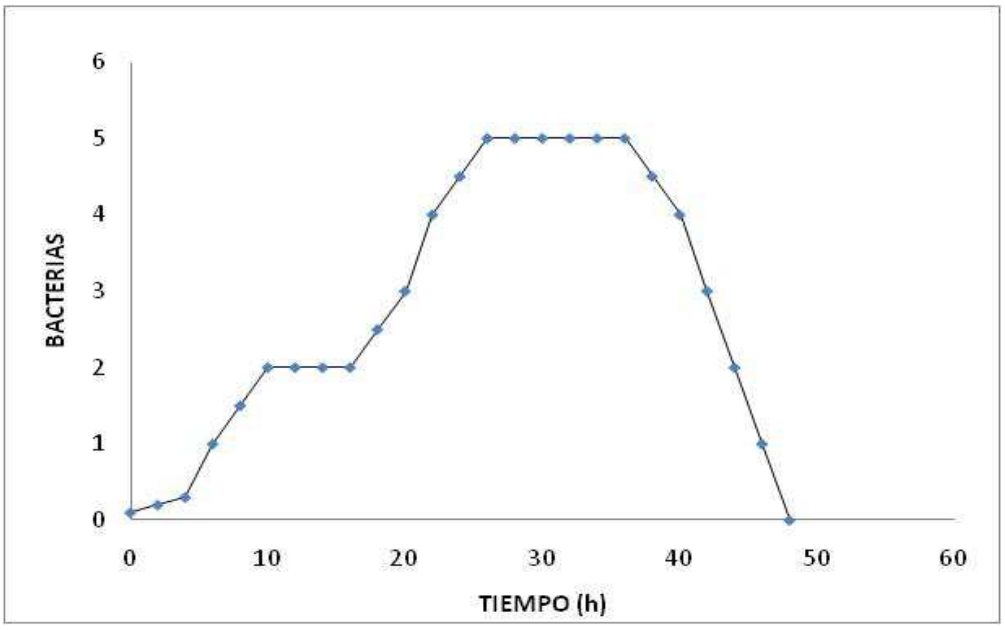


Figura 14. Curva de crecimiento microbiano en un medio de cultivo con sustratos de fácil y difícil asimilación.



La cinética de crecimiento también se puede ver afectada en varias etapas y rutas metabólicas por los diferentes sustratos que se encuentran en el medio, ya que estos

sustratos cuando están en cantidades exacerbadas como por ejemplo las grasas y detergentes pueden encapsular la célula evitando la difusión de otros sustratos y compuestos fácilmente asimilables. Un ejemplo de esta interferencia se da en la cadena transportadora de electrones en la membrana plasmática de las bacterias, la cual media las reacciones bioquímicas que producen adenosintrifosfato (ATP).

Las bacterias pueden usar múltiples cadenas de transporte de electrones, e incluso simultáneamente, también pueden usar diferentes donadores de electrones. Las bacterias también generan un gradiente de protones, para ello utilizan al menos tres bombas de protones, al igual que las mitocondrias, aunque se han descrito casos en los que sólo existen dos o incluso una.

Evidentemente siempre tiene que existir al menos una bomba de protones para poder generar el gradiente electroquímico, que es esencial para la generación de ATP (Lengeler et al., 1999).

Los donadores de electrones más comunes son las moléculas orgánicas. Los organismos que usan moléculas orgánicas como fuente de energía son conocidos como *organotrofos*. Sin embargo, existen procariotas que son capaces de utilizar fuentes inorgánicas como fuente de energía y se les conoce por ello con el nombre de litotrofos. Estos donadores inorgánicos incluyen al hidrógeno, al monóxido de carbono, el amonio, el nitrito, sulfuro, el ion ferroso y el oxígeno (Barrett et al., 1999).

Las bacterias pueden usar un gran número de donadores de electrones. Cuando utilizan materia orgánica como fuente de energía, el donador puede ser el NADH o el succinato, en tal caso los electrones entran a la cadena de transporte mediante la NADH deshidrogenasa, que es similar al complejo I mitocondrial, o bien mediante la succinato deshidrogena, que es similar al complejo II. Otras deshidrogenasas pueden ser utilizadas dependiendo del donador; ejemplos pueden ser la formato deshidrogenasa, la lactato deshidrogenasa, la gliceraldehído-3-fosfato deshidrogenasa, H_2 deshidrogenasa, también conocida por el nombre de hidrogenasa (White, 1999).

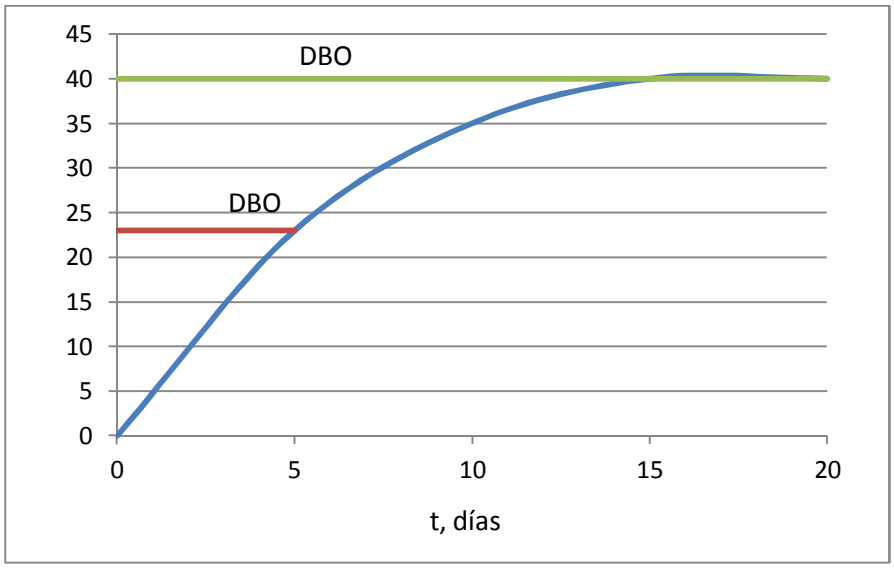
Las cadenas de transporte de electrones bacterianas, son en general, inducibles. Dependiendo del medio en el que estén creciendo las bacterias sintetizarán distintos

complejos transmembranas que producirán diferentes transportes en sus membranas. Por ello cuando un compuesto se encuentra de manera abundante en el medio y no actúa como donador de electrones puede interrumpir el gradiente normal y generar un desbalance en metabolismo bacteriano (Fenchel et al., 2006).

2.8 CONSTANTE CINÉTICA DE LA DBO_5

La inhibición que se presenta puede ser debido a un impedimento físico, ya que el agente inhibidor, encapsula el floc evitando que las moléculas de oxígeno puedan llegar hasta la membrana celular de los microorganismos, impidiendo que se realicé la transferencia de electrones, lo que traduce en un bloqueo en la función fisiológica de los microorganismos para llevar a cabo el proceso de respiración. Esta forma de inhibición conlleva a la modificación de la constante cinética de la DBO. Una curva típica de DBO se muestra en la Figura 15.

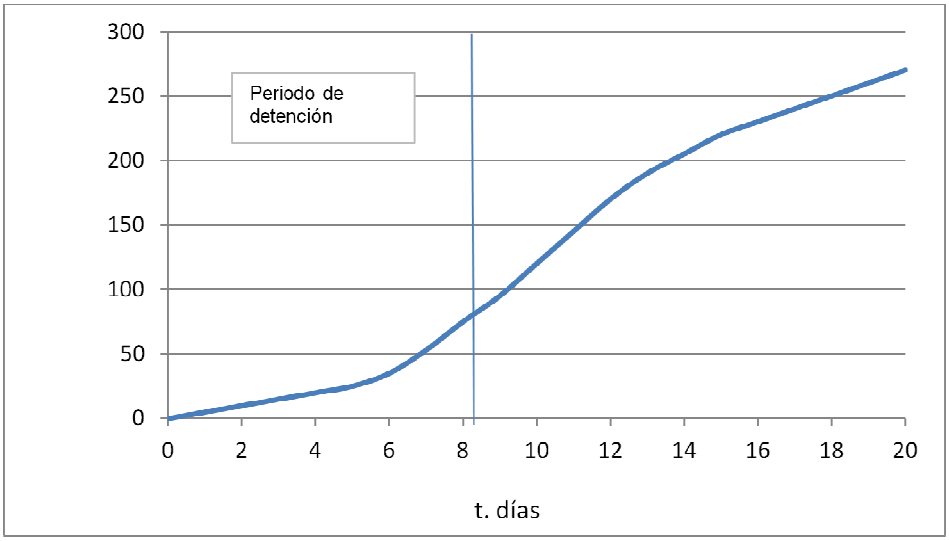
Figura 15. Curva característica de DBO, por oxidación de materia con carbono orgánico.



En muchas de las aguas residuales industriales, la presencia de tóxicos interfiere con el crecimiento y desarrollo de la población de microorganismos (Ramalho, 1996). Las curvas

resultantes de DBO que presentan un retardo en el proceso se representan en la figura 16.

Figura 16. Periodo de detención del proceso de ensayo de DBO.



La cinética de la reacción de la DBO (oxígeno utilizado) de aguas residuales urbanas, se suele considerar de primer grado, y la degradación de efluentes urbanos con mezcla de aguas industriales o sólo industriales es diferente de los urbanos, por lo que el orden de la reacción es diferente de uno.

La expresión cinética de orden n para la demanda bioquímica de oxígeno de un agua residual se puede representar de la siguiente forma (Ramalho, 1996):

Ecuación 42 $$-\frac{dDBO}{dt} = K * DBO^n$$

Donde: DBO Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)

K: Constante de velocidad.

N: Orden de reacción.

La constante de velocidad para la inmensa mayoría de las reacciones químicas sigue la ley de Arrhenius (Levenspiel, 1998):

Ecuación 43 $$K = K_0 * e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

K_0: Constante, denominada factor de frecuencia.

ΔE: Energía de activación, cal/mol.

R: Constante de los gases, 1.9872 cal/ºK•mol.

T: Temperatura absoluta, ºK.

La ecuación de Arrhenius se simplifica en la práctica común de la Ingeniería Sanitaria (Hernández, 1998) a:

Ecuación 44 $$K = K_{20^\circ} * \theta^{T_c - 20}$$

Con θ = 1.047 para temperaturas de 15 a 30ºC.

La medida de la DBO por el método respirométrico se determina tabulando las lecturas del oxígeno consumido en función del tiempo. El oxígeno utilizado por los microorganismos se mide por la disminución de la presión que hay en el espacio de cabeza de la botella de medida, relacionado con la masa de oxígeno absorbida, por la ecuación de los gases perfectos:

Ecuación 45 $$mO_2 = \frac{\Delta PVM}{RT}$$

Donde:

$m0_2$: Masa de oxígeno absorbida.

ΔP: Caída de presión.

V: Volumen.

M: peso molecular del oxígeno.

La Ecuación 42 de orden n generalizado (Richardson, 1994) integrada conduce a:

Ecuación 46 $$DBOn = \left[\frac{1}{DBO_i^{n-1}} + (n-1) + K * t \right]^{\frac{1}{1-n}}$$

$n \neq 1$

Donde: DBO_i Concentración inicial de la DBO del agua residual.

La inmensa mayoría de las referencias bibliográficas de la medida de la DBO se refieren a cinéticas de primer grado, con n=1, la integración de la Ecuación 42 produce:

Ecuación 47 $$DBO_1 = DBO_i * e^{-kt}$$, n=1

Durante el análisis respirométrico, la DBO de la mezcla agua residual sintética y agentes inhibitorios disminuye desde el valor inicial DBO_i, hasta anularse. El valor experimental y(t): DBO_u- DBO, DBO ejercida, oxígeno absorbido, comienza en 0 y aumenta hasta un valor asintótico DBO_u (DBO última) que corresponde con DBO_i. La medida experimental de la DBO ejercida, y(t) (Metcalf, 1998) es complementaria de la DBO con respecto a DBO_u :

Ecuación 48 y(t) = DBOu – DBO

Para reacciones de primer orden la Ecuación 47 se transforma en la expresión más generalizada:

Ecuación 49 $$y_1(t) = DBOu * \left(1 - e^{-kt}\right)$$

Para reacciones de orden n la Ecuación 47 se puede representar de la siguiente manera:

Ecuación 50 $$y_n(t) = DBOu - \left[\frac{1}{DBO_u^{n-1}} + (n-1) + K * t \right]^{\frac{1}{1-n}}$$

El valor de $y_{(5)}$, es el valor de la Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días, denominado DBO_5, incubado a 20 ℃.

La definición de la DBO_5 para efluentes con agentes inhibidores, cuya biodegradación está retrasada durante un período inicial, tiene que modificarse para conservar su significado, por lo que se introduce el concepto de DBO_{5+I} (DBO ejercida en los 5+I primeros días de desarrollo), Demanda Bioquímica de Oxígeno Equivalente a la degradación que se obtendría en 5 días, si los microorganismos presentes estuviesen aclimatados desde el inicio a los agentes inhibitorios, adaptación que ocurre en la misma determinación al transcurrir el tiempo (Rodríguez Manuel G., 1998)

La determinación de la DBO_5 de aguas residuales con agentes inhibitorios implica determinar:

I: Tiempo de aclimatación.

N: Orden de reacción.

K: Constante de velocidad.

DBO_u: DBO última.

DBO_{5+I} equivalente a la DBO_5.

El desarrollo de la DBO ejercida de aguas residuales con agentes inhibitorios comienza con desarrollo frenado o inhibido, hasta que los microorganismos en sucesivas generaciones, van adaptándose al nuevo sustrato y comienzan a metabolizarlo. La cinética de biodegradación descrita por la Ecuación 50, en estas circunstancias, está retrasada en el tiempo de aclimatación I, estando la DBO ejercida retrasada y(t-I) (Grady, 1996). Para su cálculo se aplica la función de transferencia de la función retraso, obtenida directamente de la definición de la transformación de Laplace (Kuo, 1994):

Ecuación 51 $$L_{(s)} = e^{-I*s}$$

Donde:

L: Función retraso.

S: Frecuencia compleja. ($s=\sigma + i\,\omega$) [t^{-1}].

I: Tiempo de retraso.

La DBO ejercida retrasada en el dominio de Laplace es:

Ecuación 52 $$Y_{(s)} = y_n(S) * e^{-I*s}$$

Donde:

$Y_{(S)}$: Transformada de Laplace de la DBO ejercida retrasada.

$yn_{(S)}$: Transformada de Laplace de yn (t).

Para aplicar Ecuación 52, se utiliza la expresión:

Ecuación 53 $$e^{-I*s} = \underrightarrow{Lim}_{\infty}\left(\frac{I*s}{N}+1\right)^{-N}$$

Se utiliza la aproximación N = 11, con error relativo inferior a 3 %, y se sustituye la Ecuación 52 en 53, aplicando a la Ecuación 50, y pasando del dominio complejo al dominio del tiempo, por la transformación de Laplace inversa, se obtiene la ecuación diferencial:

Ecuación 54 $$y_n(t) = Y + \frac{dY}{dt}I + \frac{d^2Y}{dt^2}\frac{5*I^2}{11} + \frac{d^3Y}{dt^3}\frac{3*5*I^3}{11^2} + \frac{d^4Y}{dt^4}\frac{2*3*5*I^4}{11^3} + \frac{d^5Y}{dt^5}\frac{2*3*7*I^5}{11^4} + \frac{d^6Y}{dt^6}\frac{2*3*7*I^6}{11^5} + \frac{d^7Y}{dt^7}\frac{2*3*5*I^7}{11^6} + \frac{d^8Y}{dt^8}\frac{3*5*I^8}{11^7} + \frac{d^9Y}{dt^9}\frac{5*I^9}{11^8} + \frac{d^{10}Y}{dt^{10}}\frac{I^{10}}{11^9} + \frac{d^{11}Y}{dt^{11}}\frac{I^{11}}{11^{11}}$$

Siendo Y la DBO ejercida retrasada en el tiempo I:

Ecuación 55 $$Y_{(t)} = y_n(t-1)$$

El orden de reacción n, el período de incubación I, la constante de velocidad K y la DBO_u, se obtienen por un proceso de ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 55. Se procede iterativamente con parámetros cinéticos iniciales de prueba, refinándose por integración de la Ecuación 55 numéricamente por el método de Runge-Kuta de 4° orden, y minimización de las diferencias cuadráticas de los datos integrados a los datos experimentales. El proceso de cálculo se realizó haciendo uso de las funciones ode45 (iniciales de Ordinary Differential Equation) y fmins (minimización de funciones), de MatLab (1997).

2.9 PLANTEAMIENTO DEL MODELO

El modelo que se planteó y desarrolló en este estudio es un modelo de tipo semifísico con base fenomenológica, el cual tiene las siguientes ecuaciones de partida:

a) El balance de masa para el oxígeno disuelto (en el supuesto de un reactor bien mezclado) en la fase líquida se puede escribir como:

Ecuación 56 $$\frac{dC}{dt} = K_{la}(C^* - C) - OUR$$

Donde dC/dt es la acumulación de oxígeno en la fase líquida, el primer término del lado derecho es la velocidad de transferencia de oxígeno (OTR) y el segundo término es la velocidad de consumo de oxígeno (OUR).

b) El consumo de oxígeno por parte de la biomasa se puede representar como.

Ecuación 57 $$OUR = Q_{O_x} X = m_{O_2} X + \frac{1}{Y_{O_x}} * \frac{dX}{dt}$$

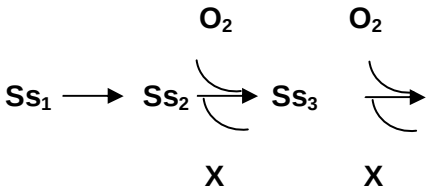
Y_{O_x} : Coeficiente de consumo de oxígeno para la biomasa en las diferentes etapas del proceso.

$\frac{dX}{dt}$: Cambio neto de la biomasa el cual depende la concentración de sustrato, el oxígeno disuelto y el tiempo.

c) La biomasa depende la concentración de sustrato, el oxígeno disuelto y el tiempo.

Ecuación 58
$$\frac{dX}{dt} = Y\frac{dS}{dt}X - k_e X$$

d) Se propone el siguiente modelo de degradación de sustrato, el cual se puede representar así:



La parte inicial del proceso se puede explicar como una hidrólisis con una cinética de orden cero (Ramalho, 1996), la cual tiene la siguiente forma:

Ecuación 59
$$\frac{dS_{s_1}}{dt} = -KS_{s_1}X$$

Luego de esta hidrólisis, se evidencia un rápido crecimiento de biomasa, consumo de sustrato (*Ss₂*) y consumo de oxígeno.

Ecuación 60
$$\frac{dSs_2}{dt} = -\left[\frac{u_{h_2}}{Y_{h_2}}\right]X + KS_{s_1}X$$

Ecuación 61

$$u_{h_2} = \frac{u_{\max h_2} S_{s_2}}{K_{s_2} + S_{s_2} + \frac{S_{s_2}^2}{K_i}} + m_{s_{s_2}}$$

Se considera que hay una tercera etapa en la cual hay una fase de latencia y muertes de microorganismos, en la cual se consume un sustrato (S_{s3}) lentamente biodegradable proveniente de (S_{s2}), se asume en este tramo, que el crecimiento sigue una cinética de primer orden, la cual se puede definir como:

Ecuación 63

$$u_{h_3} = k_3 S_{s_3}$$

Ecuación 64

$$\frac{dSs_3}{dt} = -\frac{u_{h_3}}{Y_{h_3}} X + Y_{ss3} \frac{u_{h_2}}{Y_{h_2}} X$$

Como el consumo de sustrato se da en tres etapas y está íntimamente ligado al consumo de oxígeno, el consumo de oxigeno se expresa así para las diferentes etapas:

Ecuación 65

$$OUR = m_{O_2} X + \frac{1}{Y_{O_x}} * \frac{dX}{dt} = Y'_{O_{x,1}} u_{h_2} X + Y'_{O_{x,2}} u_{h_3} X - Y'_{O_{x,e}} K_e X$$

Los parámetros de las ecuaciones son los siguientes:

$Y'_{O_{x,1}}$, $Y'_{O_{x,2}}$, $Y'_{O_{x,e}}$, m_{O_2}, K, $u_{\max h_2}$, K_{s_2}, Ki, $m_{s_{s_2}}$, Y_{h_2}, Y_{h_3}, k_3, Y_{ss3}, y K_e

Dichos parámetros se determinaron a partir de los resultados experimentales por el ajuste matemático utilizando el programa Matlab 2008, suponiendo valores iniciales (valores típicos reportados en la literatura para las diferentes constantes) y utilizándolos en las ecuaciones del modelo para calcular el crecimiento de biomasa, el consumo de sustrato y oxígeno con el tiempo, se compararon los ensayos realizados y repitiendo el proceso de

iteración, hasta obtener un valor mínimo de la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y teóricos.

Las condiciones de límite para detergentes y grasas con concentraciones entre 20-150 ppm y 40-170 ppm respectivamente.

Por último se hallaron las superficies de respuesta para cada parámetro en función de detergentes y grasas, luego se elaboró el algoritmo con todas las ecuaciones y parámetros, al cual se le ingresa la concentración de grasa y detergente y la resolución del modelo arroja como variable de respuesta la concentración de DBO_5 y los valores de los demás parámetros según sea el caso.

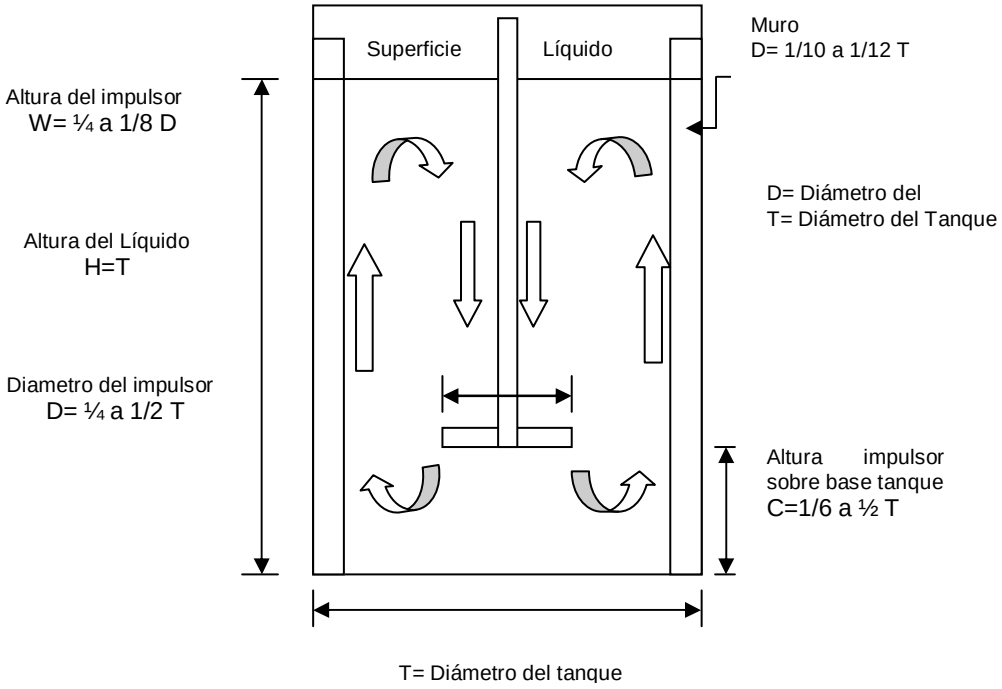
3 METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología utilizada para la evaluación de la transferencia y consumo de oxígeno en una muestra de agua residual sintética, la cual se ve afectada por la presencia de detergentes y grasas (origen animal) que influyen sobre la cinética de degradación de la DBO_5 soluble, esto se realiza en un reactor aerobio de 6 litros de volumen efectivo, utilizando agua residual sintética y una cepa de microorganismos comerciales estándar. En la primera parte se presenta el reactor empleado para el estudio, donde se determinaron los siguientes parámetros hidrodinámicos: el número de Reynolds, la velocidad de disipación de energía por unidad de masa, el tamaño de los remolinos de Kolmogoroff y el esfuerzo cortante. En la segunda parte se muestra el diseño factorial usado para hallar las composiciones de las mezclas (detergente y grasa). La evaluación del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno por el método dinámico en modo en discontinuo se realizó en un reactor de fibra de vidrio, por otro lado, el consumo de oxígeno (OUR) se determinó en un respirométro.

3.1 REACTOR PARA EL ESTUDIO

Las mediciones de la transferencia de oxígeno se realizaron en un reactor cilíndrico de fibra de vidrio (ver Anexo F), conformando por un reactor con agitación mecánica (Hayward et al., 1997). La geometría dentro del reactor se muestra en la Figura 17.

Figura 17. Dimensiones del reactor.

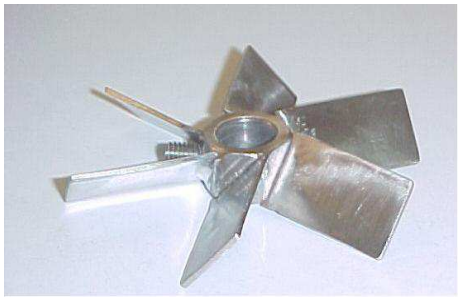


Cuatro deflectores igualmente espaciados se ajustaron a la pared del reactor. Las dimensiones relativas del reactor y el impulsor son las siguientes:

- Altura reactor / diámetro del tanque: Z/T = 1.52
- Diámetro del impulsor / diámetro de tanque: D/T = 0,39
- Altura impulsor sobre base tanque / diámetro de tanque: C/T = 0,348
- Ancho deflector / diámetro de tanque: B/T = 0,10
- Alto deflector / diámetro del impulsor: W/T = 0,20
- T = 23 cm.

El impulsor es una turbina de 6 paletas inclinadas a 45º, también llamada turbina Rushton, para garantizar flujo axial y evitar cizallamiento de los microorganismos.

Figura 18. Turbina Rushton



La agitación mecánica es necesaria para romper las burbujas de gas, pero debe evitar la ruptura de las células. Un aumento de la potencia de entrada podría mejorar sustancialmente la OTR, pero sería perjudicial para el proceso debido a que las fuerzas que se generan pueden dañar los microorganismos (Camposano et al., 1958).

En el fondo se instaló un difusor de membrana fina (inyector) de 6 cm de diámetro (iguales a los de la planta San Fernando), el aire se suministrará por el fondo del reactor a través del inyector (aumentando así el área superficial de las burbujas) para garantizar una buena transferencia de oxígeno a la mezcla agua residual sintética, detergente y grasa.

Figura 19. Inyector burbuja fina.

En un reactor de tanque agitado (CSTR), el impulsor tiene la función de producir una mezcla para el sistema de cultivo y producir un régimen de agitación adecuada que, maximice la difusión de gases en el líquido y minimice la producción de esfuerzos cortantes que puedan afectar el funcionamiento de los microorganismos (Deveci, 2004).

3.1.1 Parámetros hidrodinámicos

Se determinan diferentes parámetros hidrodinámicos tales como el número de Reynolds, la velocidad de disipación de energía por unidad de masa, el tamaño de los remolinos de Kolmogoroff y el esfuerzo cortante.

3.1.2 Cálculo del número de Reynolds.

El número de Reynolds del impulsor determina el grado de turbulencia generada en el reactor, además, es necesario conocerlo ya que de este depende la transferencia de gas y la mezcla en el sistema. El número de Reynolds (Dickey and Fenic, 1976; Cruz et. al., 1998; Maranga et al., 2004; Arratia et al., 2004; Rezic et al., 2006; Triveni et al., 2010; Rudolph et al., 2007) se puede definir como:

Ecuación 66

$$\mathrm{Re} = \frac{N_A * D^2 * \rho}{u}$$

N_A = Velocidad del impulsor (rev/s)

ρ = Densidad del agua (gr /cm^3)

μ = Viscosidad dinámica del agua (gr/cm-s)

D = Diámetro del impulsor (cm)

Re = Número de Reynolds

El número de Reynolds debe ser mayor que 10.000 para asegurar un régimen turbulento.

El número de Reynolds (Re) es un número adimensional utilizado en diseño de reactores y fenómenos de transporte para caracterizar el movimiento de un fluido. Es un cociente entre los términos convectivos y los términos viscosos de las ecuaciones de Navier-Stokes que gobiernan el movimiento de los fluidos (Szeqkely and Themelis, 1971; Dickey and Fenic, 1976). Las fuerzas de inercia se asocian con un aumento en el flujo del momento a través del sistema, se espera que las fuerzas de inercia dominen para valores grandes de número de Reynolds y que las fuerzas viscosas predominen para número de Reynolds pequeños.

Además el número de Reynolds permite predecir el carácter turbulento o laminar en ciertos casos. Así por ejemplo en conductos si el número de Reynolds es menor de 2000 el flujo será laminar y si es mayor de 10000 el flujo será turbulento, en el cual es turbulento en las zonas próximas al impulsor y laminar en las partes más apartadas del impulsor (Dickey and Fenic, 1976).

En un flujo turbulento, las fuerzas tangenciales que afectan los microorganismos están relacionadas con el tamaño de los remolinos más pequeños generados en el CSTR (Cruz et. al., 1998; Deveci, 2002; Deveci, 2004; Maranga et. al., 2004; Boswell et al., 2003).

El tamaño de los remolinos se puede determinar de la siguiente forma:

Ecuación 67

$$\eta = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}$$

Donde v es la viscosidad cinemática y ε la velocidad de disipación de energía por unidad de masa. En un CSTR discontinuo puede ser calculada por la siguiente relación (Cruz et. al., 1998; Maranga et. al., 2004; Byrne et al., 2002).

Ecuación 68

$$\varepsilon = \frac{N_p * N_A * D^5}{V}$$

Donde Np es el número de potencia del impulsor. La ecuación anterior se basa en la suposición de que para un volumen V en la cual la energía es disipada es D^3.

Por lo tanto reacomodando la Ecuación 68 se tiene:

Ecuación 69

$$\varepsilon = N_p * N_A^3 * D^2$$

El número de potencia fue obtenido de la curva de número de potencia en función del Reynolds y el tipo de impulsor.

Anexo E (Mork, 2002; Rudolph et al., 2007).

El esfuerzo cortante se puede calcular con la Ecuación 70 (Cruz et. al., 1998; Maranga et. al., 2004).

Ecuación 70 $$\tau = \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2} * u$$

En un sistema biológico el esfuerzo de corte puede definirse como el esfuerzo interno o resultante de las tensiones paralelas a la sección transversal de de un microorganismo (Van Houten, et al., 1996; Trujillo and Valdez, 2006; García Camacho, et al., 2000).

3.1.3 Determinación experimental del tiempo de mezclado.

El tiempo de mezclado fue determinado experimentalmente empleando la "Técnica de Respuesta del pH" (Van´t Riet and Tramper, 1991). El trazador usado es una solución de ácido clorhídrico (1 ml. con concentración 3.9 M), el mismo se introduce en forma de pulso a 10 mm de la superficie del líquido, las variaciones de pH fueron registradas en función del tiempo. El tiempo de mezclado se determina según el criterio de homogeneidad determinado por el tiempo que tarda el pH en alcanzar un valor de $\pm$ 5 % del valor final.

3.1.4 Diseño factorial

Se utilizó un diseño factorial para hallar la composición de las mezclas a preparar para distintas concentraciones de detergente y grasas en el agua residual sintética. Esto con el objetivo de tener distintos niveles de concentración para el desarrollo del modelo y poder determinar el orden de las pruebas según las mezclas halladas para poder minimizar errores.

El diseño empleado para recopilar los datos experimentales es un diseño central compuesto que consiste en un diseño factorial 2^k codificado en la forma usual aumentado por n_c puntos centrales y por 2k puntos axiales ubicados en las coordenadas codificadas $(\pm\alpha,0,\ldots,0)$, $(0,\pm\alpha,\ldots,0)$, …, $(0,0,\ldots,\pm\alpha)$ donde α es un valor a escoger.

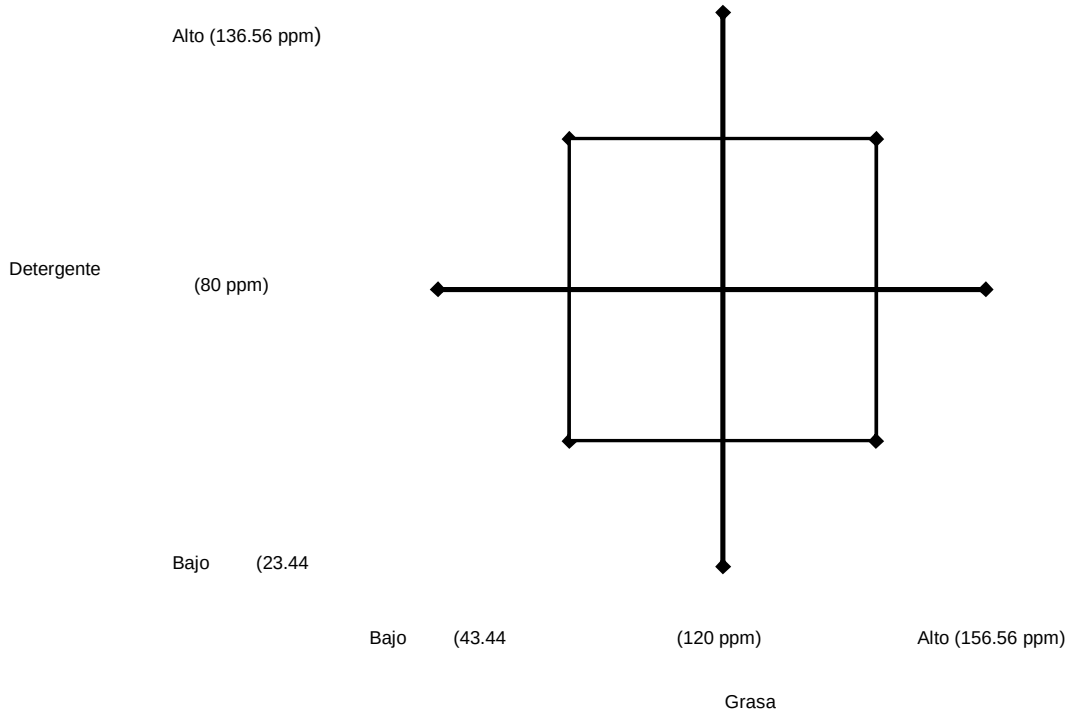
Un diseño central se convierte en rotable mediante la elección de α. El valor de α para lograr la conversión a diseño rotable, depende del número de puntos de la porción factorial del diseño (n_F). De hecho, $\alpha = (n_F)^{1/4}$ proporciona un diseño compuesto central

rotable. Para un diseño 2^2 n_F es igual a 4 puntos. Por lo tanto, el valor de α para lograr la invariabilidad en el giro es 1.414.

La rotabilidad es una propiedad muy importante en la elección de un diseño de superficie de respuesta, dado que la finalidad de este diseño es la optimización y se desconoce la localización del óptimo antes de correr el experimento, por lo que tiene sentido usar un diseño que proporcione estimaciones igualmente precisas en todas las direcciones.

La representación gráfica y la matriz de diseño para $k = 2$, $\alpha = 1.414$ y $n_c = 3$ son:

Figura 20. Diseño factorial 2^2 aumentado con tres puntos centrales y las condiciones experimentales a evaluar.



Variables controlables:

- Concentración de detergente (ppm)
- Concentración de grasa (ppm)

Variables de respuesta:

- Velocidad de consumo de oxígeno (OUR)
- Coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{la})
- DBO_5 soluble.

Variables fijas:

- La especie y cepa bacteriana
- Los medios de cultivo y concentración de nutrientes
- La temperatura
- El pH del medio
- La composición química del sustrato
- El tipo de reactor.
- Tipo y posición del inyector

El diseño factorial 2^2 con puntos centrales permite (Montgomery, 1991):

- Obtener una estimación del error.
- Verificar interacciones (términos de producto cruzado)
- Determinar efectos cuadráticos puros (curvatura)

En este diseño se asume que:

- Los factores son fijos. Las concentraciones de detergentes y grasas fueron seleccionados, y no elegidos al azar.

- El diseño es completamente aleatorizado. La escogencia de las unidades experimentales, así como la asignación de estas a cada uno de los tratamientos considerados, se realizó de manera aleatoria.

- Se satisface la suposición usual de normalidad, el error es una variable aleatoria independiente normal con media cero y varianza.

Tabla 1 Condiciones experimentales para las pruebas.

Condiciones	Variables naturales		Variables codificadas	
	Grasa (ξ_1)	Detergentes (ξ_2)	Grasa (X_1)	Detergentes (X_2)
1	60	40	-1	-1
2	60	120	-1	1
3	140	40	1	-1
4	140	120	1	1
5	100	80	0	0
6	100	80	0	0
7	100	80	0	0
8	100	23.44	0	-1.414
9	100	136.56	0	1.414
10	43.44	80	-1.414	0
11	156.56	80	1.414	0

Las variables codificadas (X_1 y X_2) están en función de las variables naturales (ξ_1, ξ_2) así:

Ecuación 71
$$x_1 = \frac{\xi_1 - 100(\text{Punto central})}{40(\text{distancia punto central})}$$

Ecuación 72
$$x_2 = \frac{\xi_2 - 80(\text{Punto central})}{40(\text{distancia punto central})}$$

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ESTRUCTURA Y DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

En las plantas de tratamiento de aguas residuales por lodos activados (proceso aerobio), el oxígeno es el componente fundamental del sistema, ya que es esencial para el correcto crecimiento de los microorganismos (García-Ochoa et al., 2000a; Calik et al., 2004; Liu et al., 2006a).

Debido a la baja solubilidad del oxígeno en los tanques de aireación (lodos activados), se requiere un suministro continuo de este para lograr una óptima operación del sistema. Para poder llegar a esto, se requiere conocer la tasa de transferencia de oxígeno (OTR), y si es posible predecir el comportamiento del biorecator. Muchos estudios se han realizado tratando de mejorar la eficiencia de la transferencia de oxígeno. (Arrua et al., 1990; Badino et al., 2001; Galaction et al., 2004; Puthli et al., 2005; Clarke et al., 2006).

La concentración de oxígeno disuelto en un sistema de lodos activados depende principalmente de la velocidad de transferencia de oxígeno (fase gaseosa a la fase líquida), la velocidad a la que el oxígeno es transportado hasta las células, donde es consumido, y a la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) por parte de los microorganismos, los cuales lo utilizan para el crecimiento, mantenimiento y producción de nueva biomasa.

Otras variables importantes en la transferencia de masa (oxígeno) de gas-líquido y el consumo por parte de los microorganismos en un biorreactor, son las condiciones hidrodinámicas, parámetros geométricos, tipo de microorganismos utilizados, condiciones ambientales (ej. la temperatura, pH), sales minerales, carga de agua residual afluente y agentes inhibitorios contenidos en esta, entre ellos los detergentes y grasas.

4.1.1 Parámetros hidrodinámicos

Con la ecuación 66 se determinó el número de Reynolds con los siguientes datos, N_A = 3.333 (rev/s); ρ = 1.0 (gr /cm^3): μ = 0.00933 (gr/cm-s); D = 8.97 (cm), lo que arrojo un Re = 28, 718, lo que implica un régimen turbulento, es decir, la turbulencia está totalmente desarrollada generando remolinos.

Con la ecuación 67 se determinó el tamaño de los remolinos y aunque el tamaño calculado de los remolinos de Kolmogoroff (6 μm) fue un poco más grande que el tamaño promedio de las células (aproximadamente 4 μm, dato suministrado por el proveedor), se puede concluir que las tasa de agitación de 200 rpm no causa ningún efecto significativo en las células. Estos resultados están de acuerdo con los informes previos que muestran que no es el flujo turbulento del líquido el responsable de la lesión celular en las tasas de agitación normalmente evaluadas en biorreactores, es el efecto combinado de la agitación, aspersión y atrapamiento de burbujas por la formación de vórtices que conduce a la muerte celular (Michaels et al., 1996; Maranga et al., 2004).

Los valores de tamaño de los remolinos y el esfuerzo cortantes están dentro del intervalo aceptable reportado en la literatura < 25 μm (Kelly et al., 2006; Moreira et al., 1995), con esto se corrobora que el reactor en fibra de vidrio empleado fue adecuado para las mediciones realizadas al no afectar los microorganismos.

4.1.2 Tiempo de mezclado

El Anexo G muestra un perfil experimental típico obtenido en el presente trabajo para la respuesta al pulso de ácido. Con respecto a la tendencia de la curva en el Anexo G se puede apreciar la inclinación hacia la izquierda del gráfico al inicio de la prueba (máxima concentración del ácido) indicando el predomino de mezcla completa dentro del reactor. El trazador comenzó a estabilizarse muy rápidamente después de inyectarlo en el sistema, lo que sugiere un tiempo de mezcla corto (aproximadamente 6 segundos) en el reactor comparado con los 5 minutos en promedio que demoró la medición del K_{la}, esto corrobora una tendencia del reactor a comportarse como mezcla completa. (Levenspiel, 1981; http://www.caldereriaargerinox.com/reactores-quimicos/cstr.html)

4.2 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO KLA

El coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{la}) se determinó por el método dinámico. Según las curvas y los valores del K_{la} extraídos de las mismas, se puede apreciar que están en el mismo intervalo y son valores similares, sólo hay tres valores diferentes los cuales son un poco mayores, estos concuerdan con los valores más altos de OUR, esto se debe a que la transferencia de oxígeno fue mejorada por el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos (Djelal et al., 2006; García-Ochoa and Gómez, 2009).

A continuación se muestra la forma como se halló el $K_{la.}$

4.2.1 Determinación del Kla y la OUR

Para determinar el Kla y la OUR se realizó el siguiente procedimiento:

a. Se gráfica la concentración de oxígeno disuelto vs. tiempo en la parte que corresponde a la transferencia de oxígeno.

Tiempo (min)	Concentración Oxígeno Disuelto (O.D.)
805	5.65
800	5.34
795	4.77
790	3.79
785	1.66
780	0.46

b. De la gráfica se halla la línea de tendencia polinómica de orden 2 y su respectiva ecuación A.

$y = -0{,}0076x^2 + 12{,}3196x - 4.963{,}4395$ Ecuación A.

$R^2 = 0{,}9865$

c. Se deriva la ecuación A.

$dy/dx = -0{,}0153x+12{,}3196$ Ecuación B.

d. Con la ecuación B se calcula los valores de dy/dx con los valores de oxígeno disuelto.

dy/dx = -0,0153*(5.65)+12,3196=0.01918

0.01918
0.09558
0.17198
0.24838
0.32478
0.40118

e. Se grafican los valores de concentración de oxígeno disuelto vs. tiempo en la parte que corresponde al consumo de oxígeno.

f. Se halla la línea de tendencia polinómica de orden 1 y su respectiva ecuación C.

y = -0.01459x + 12.73762 Ecuación C.

R^2 = 0.94780

g. A los valores hallados en el paso “d” con la ecuación B se le resta la pendiente de la ecuación C.

0.00459
0.08099
0.15739
0.23379
0.31019
0.38659

h. Se grafican los datos hallados en “g” con la concentración de oxígeno disuelto.

dy/dx + qx (mg/l·min)	Concentración Oxígeno Disuelto (O.D.)
0.00459	5.65
0.08099	5.34
0.15739	4.77
0.23379	3.79
0.31019	1.66
0.38659	0.46

i. Se gráfica dy/dx + qx vs. O.D. y se halla la línea de tendencia polinómica de orden 1 y su respectiva ecuación.

j. El valor de K_{la} es el inverso de la pendiente de dy/dx + qx vs. O.D.

Figura 21. Perfil de Oxigeno Disuelto para el tratamiento 5.

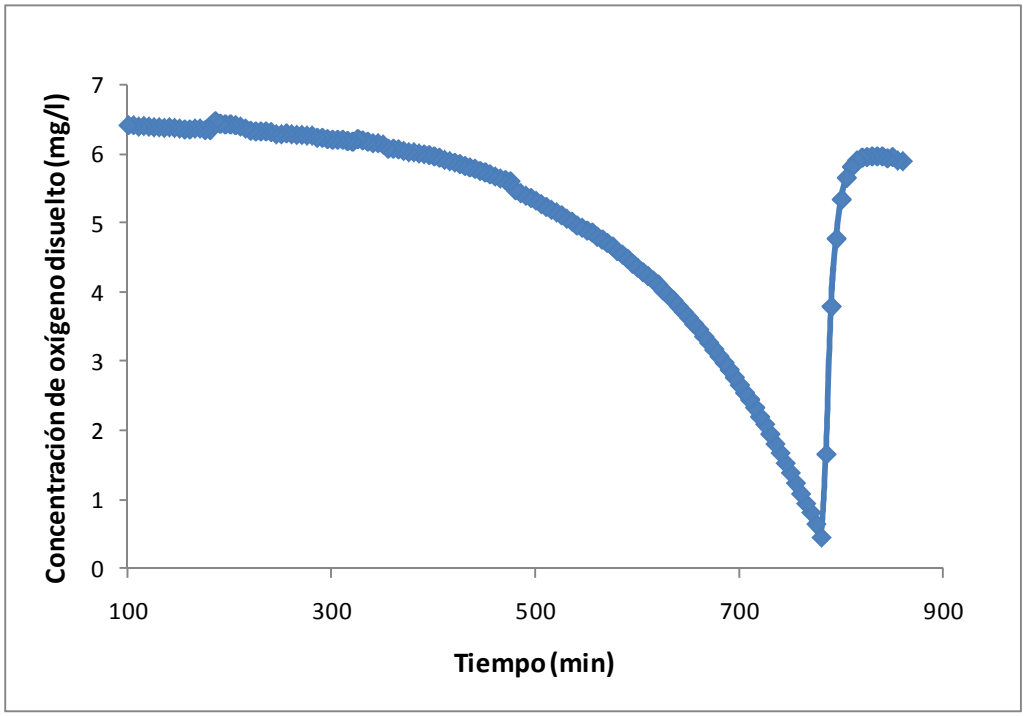


Figura 22. Velocidad de consumo de oxígeno para el tratamiento 5.

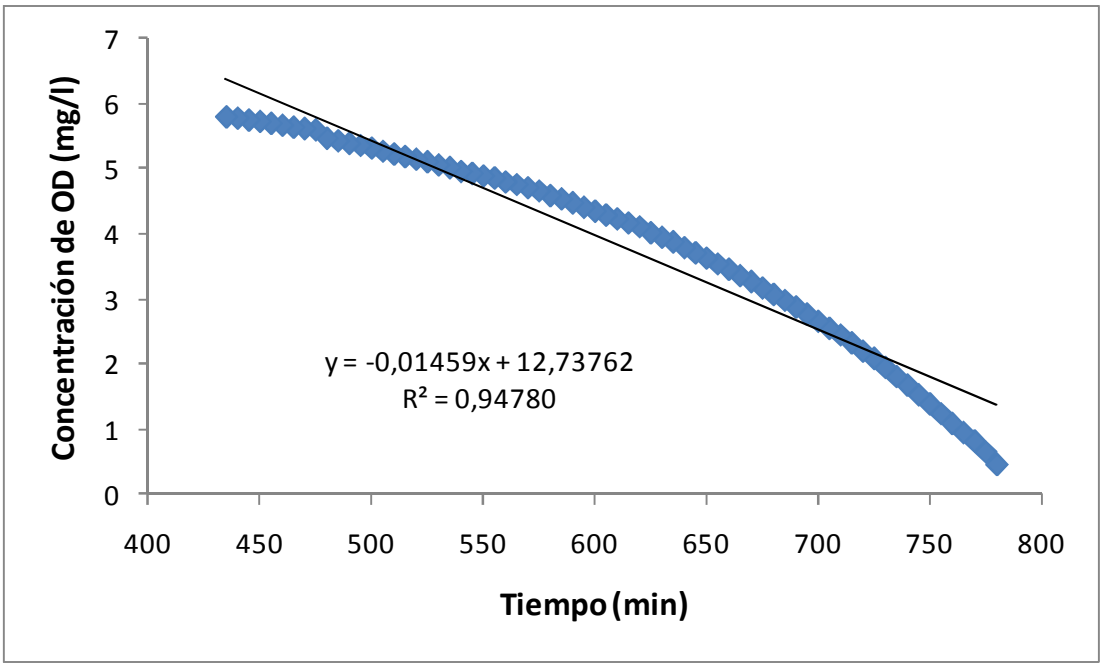


Figura 23. Velocidad del cambio de oxígeno disuelto para el tratamiento 5.

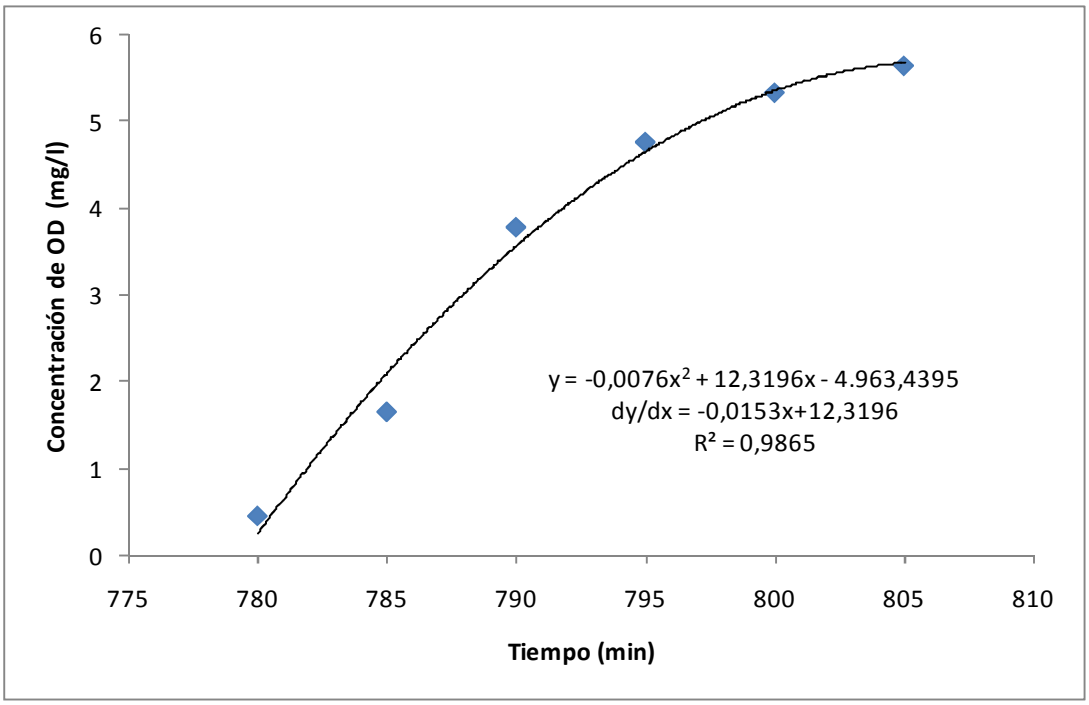
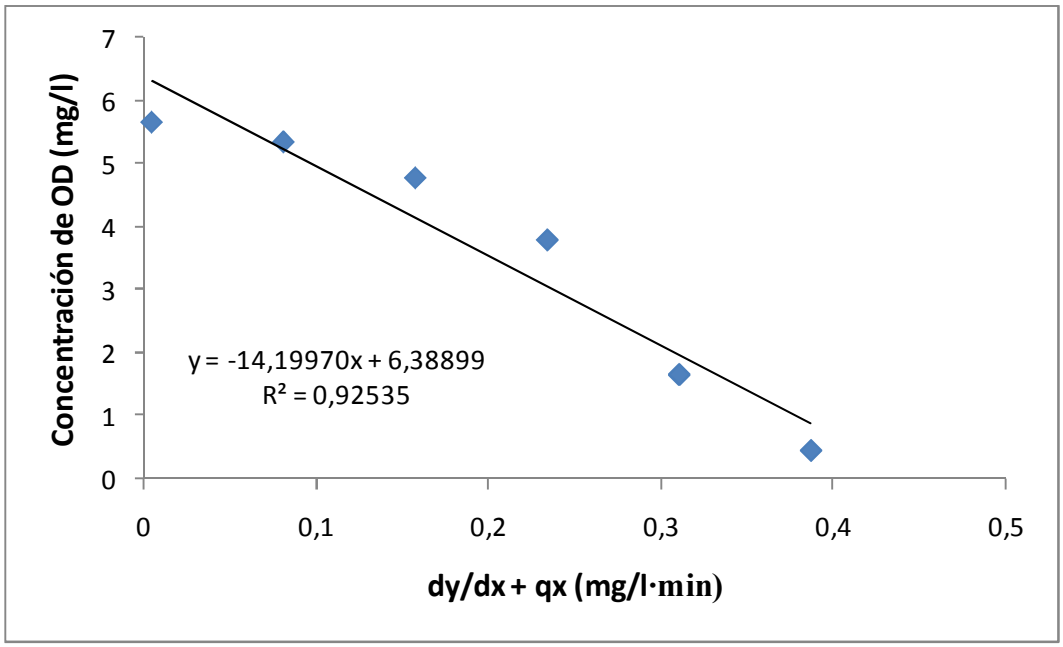


Figura 24. Determinación de K_{la} para el tratamiento 5.



4.2.2 Determinación del K_{la} y OUR para el agua residual.

Figura 25. Perfil de oxigeno disuelto para el agua residual.

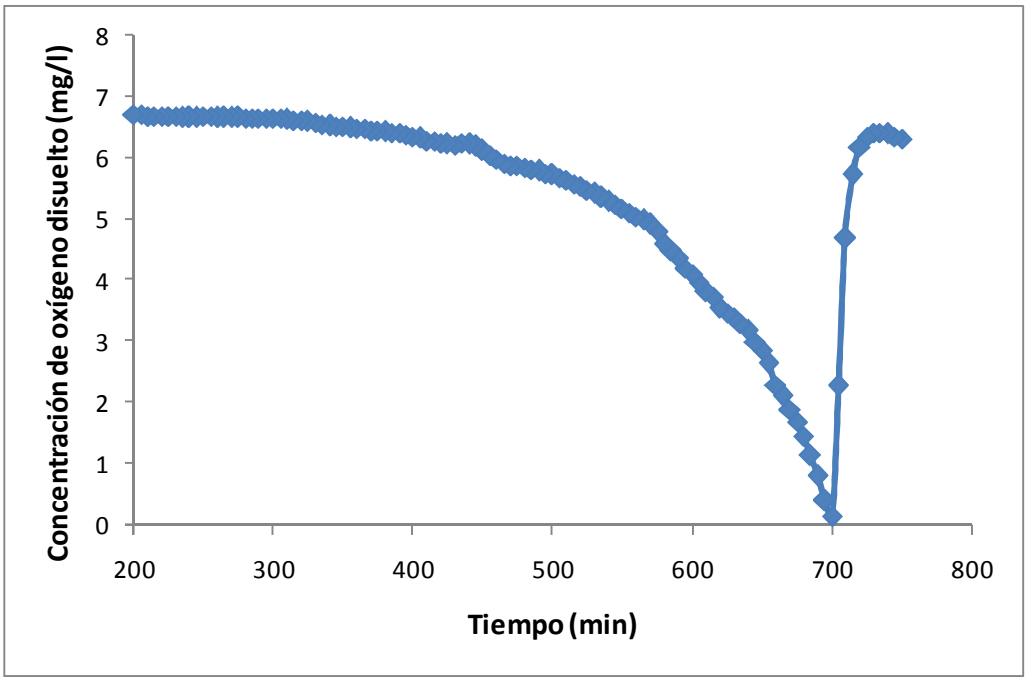


Figura 26. Velocidad de consumo de oxígeno para el agua residual.

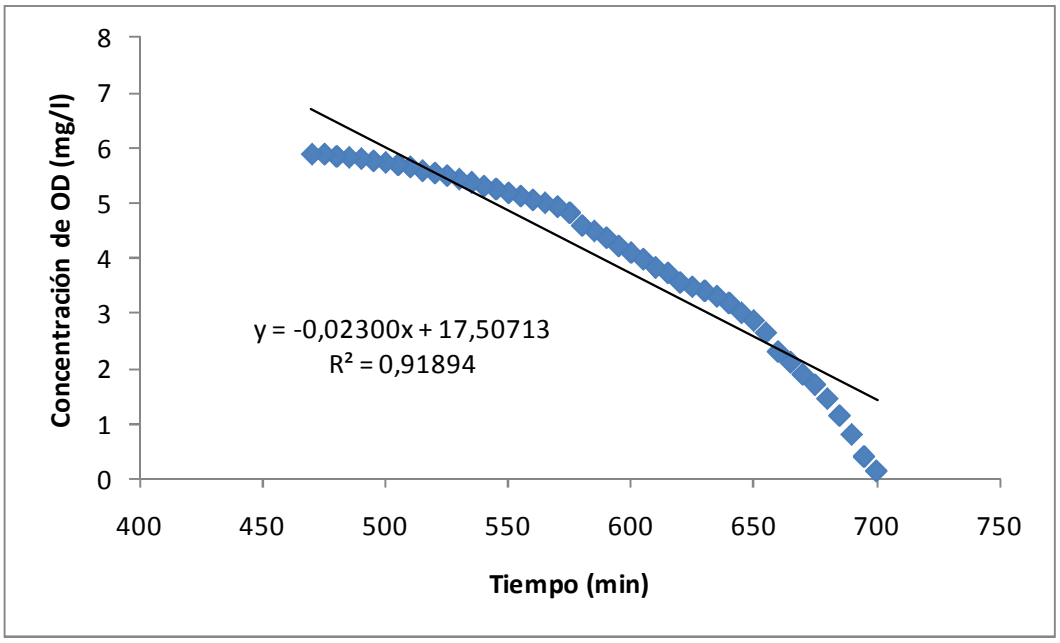


Figura 27. Velocidad del cambio de oxígeno disuelto para el agua residual.

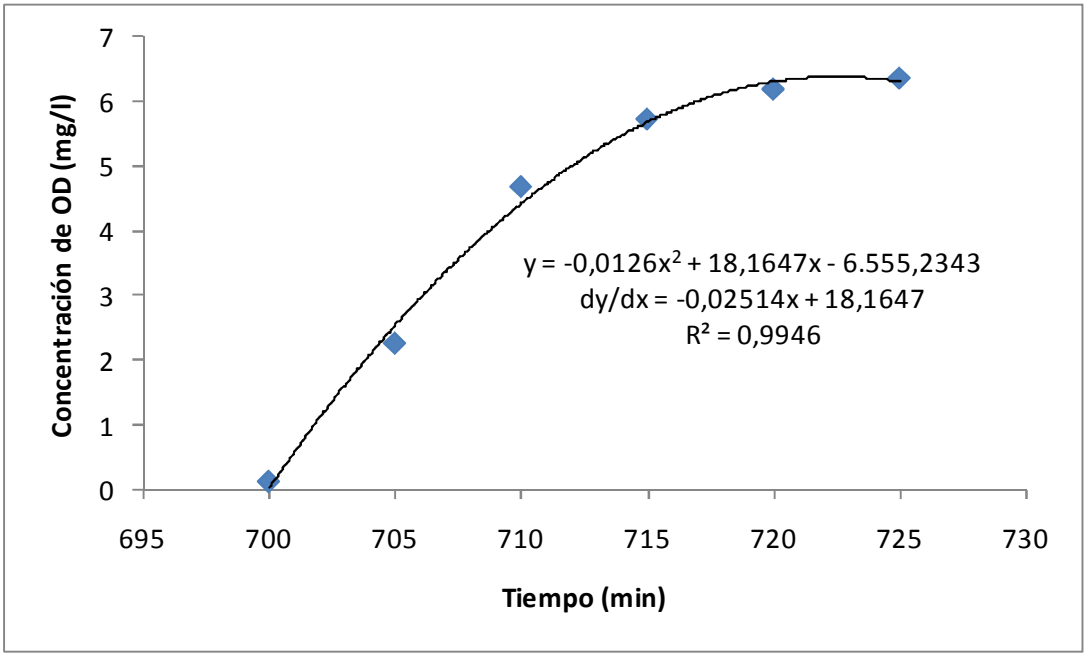
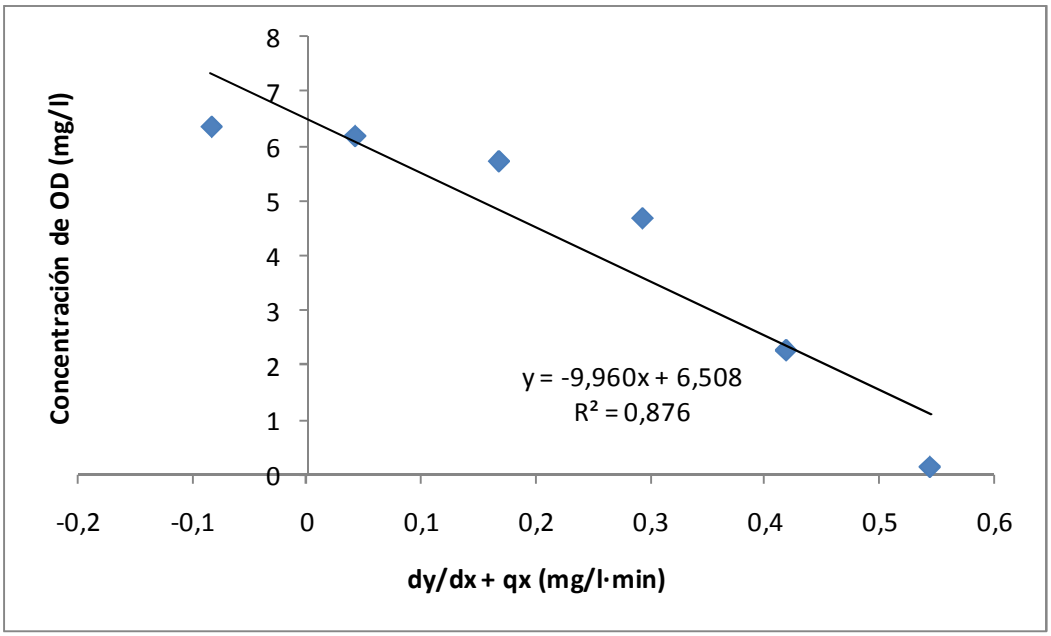


Figura 28. Determinación de K_{la} para el agua residual.



4.2.3 Resultados del K_{la} y OUR

Tabla 2 Resultados del K_{la} y OUR

Tratamientos	Grasas (mg/l)	Detergentes (mg/l)	K_{la} (h^{-1})	OUR (mg/l.h)
1	60	40	6,00	1,13
2	60	120	7,47	1,34
3	140	40	3,96	0,72
4	140	120	4,65	0,51
5	100	80	4,23	0,88
6	100	23,44	3,97	0,82
7	100	136,56	3,59	0,66
8	43,44	80	4,87	1,41
9	156,56	80	3,47	0,30
10	100	80	4,57	1,18
11	100	80	4,02	0,88
ARS	0	0	6,02	1,38

Con base en los datos de la tabla anterior y después de un tratamiento estadístico, a continuación se muestra la ecuación que representa el coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{la}). El coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno K_{la} depende del nivel

de agitación y del grado de aireación, para todas las pruebas se dejó constante las rpm y el caudal de aire.

MODELO DE K_{la}

Ecuación 73 $$K_{la} = 0.03792 \cdot \text{Grasa} + 0.07673 \cdot \text{Detergente} - 0.00067 \cdot \text{Grasa} \cdot \text{Detergente}$$

Para corroborar que tan válida es esta Ecuación 73 la cual se determinó por regresión lineal multiple, se realiza un análisis de los parámetros para validarla.

Inicialmente se determina si hay diferencia estadísticamente significativa entre los diferentes grupos, detergente, grasa, detergente-grasa debe obtenerse en el análisis de varianza un valor p menor que 0.05, como se observa en la Tabla 3, donde se tuvo un valor p igual a 0.00275, indicando que existe una diferencia significativa entre los grupos, con un nivel de confianza del 93.73%.

Tabla 3 Nivel de significación estadística de los coeficientes estimados en el modelo.

Coeficientes estimados		**Error estándar**	**Valor t**	**Valor p**	
Grasa	0.03792	0.00878	4.318	0.00255	**
Detergente	0.07673	0.01307	5.871	0.00037	***
Grasa·Detergente	-0.00067	0.00016	-4.263	0.00275	**

Nivel de significación: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

R^2 ajustado: 93.73%

La tabla ANOVA parte en descomponer la variación total de la muestra en dos componentes: variación entre grupos y variación dentro de los grupos. A través del análisis de la varianza se persigue saber si los distintos niveles de un factor (mezcla detergente–grasa) influyen en los valores de la variable respuesta (velocidad de consumo de oxígeno, OUR y velocidad de transferencia de oxígeno, K_{la}). Para que efectivamente haya diferencias en la variable respuesta, de acuerdo con mezcla detergente–grasa, se tiene que dar simultáneamente que el comportamiento de la respuesta sea lo más distinto posible para los diferentes niveles del factor (mezcla detergente–grasa) y, a su vez, que

dentro de cada grupo (réplicas de cada mezcla detergente–grasa) los valores sean lo más homogéneos posibles.

En otras palabras, se tiene que dar que la variación dentro de los grupos sea mínima, y que la variación entre grupos sea máxima.

El cociente F de la Tabla 4 es la comparación entre la variación entre grupos y la variación dentro de los grupos. Un valor alto del cociente F significa que la diferencia entre los distintos grupos (mezcla detergente–grasa) es alta, cumpliéndose así mismo, que la variación dentro de cada grupo es mínima.

Tabla 4 Análisis de varianza de los términos lineales y cuadráticos.

Términos	**Grados de libertad**	**Suma de cuadrados**	**Media de cuadrados**	**Valor f**	**Valor p**	
Grasa	1	187.903	187.903	132.779	2.919 e-06	***
Detergente	1	23.262	23.262	16.437	3.662 e-03	**
Grasa·detergente	1	25.716	25.716	18.172	2.751 e-03	**
Residuos	8	11.321	1.415			

En la figura 29 se muestra la superficie de respuesta el comportamiento del coeficiente volumétrico K_{la} vs. la concentración de detergentes y grasas según lo arrojado por el diseño de experimentos.

Usualmente la comprobación de idoneidad o adecuación del modelo a los datos experimentales consiste en gráficar los residuos, como se aprecia en la Figura 30. El residuo o error de una observación muestral se define como la diferencia entre el dato experimental y el valor predicho por el modelo. Si el modelo es correcto y las suposiciones se satisfacen, los residuos no deben tener ningún patrón definido, como se aprecia en la Figura 30 (Montgomery, 1991).

Figura 29. Superficie de respuesta para el K_{la}.

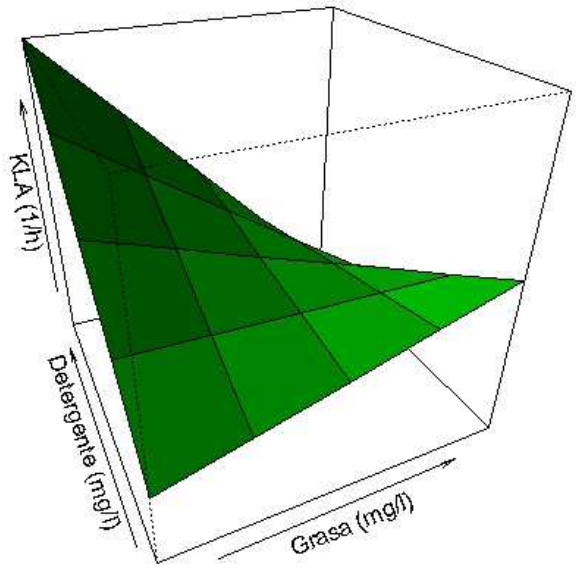
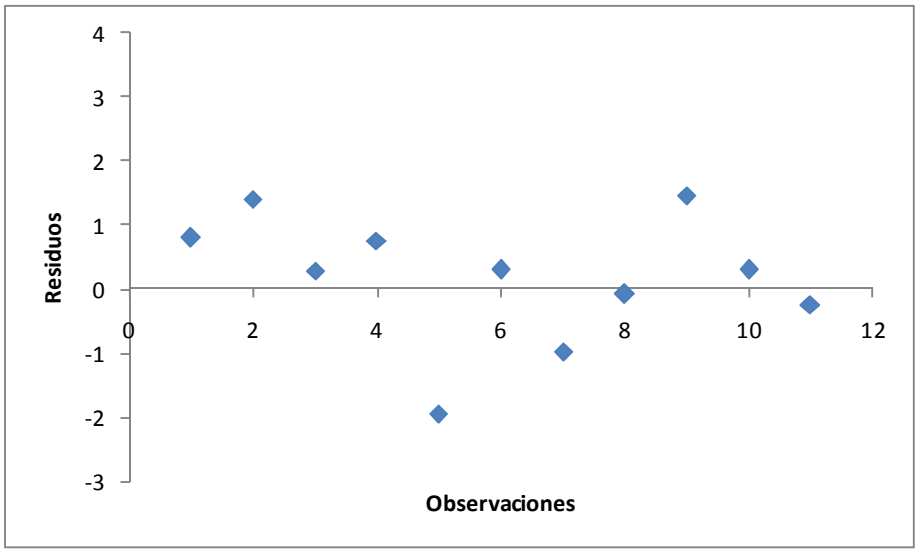


Figura 30. Gráfico de residuos para el modelo del K_{la}.



Dado que los valores son similares y observando la gráfica de transferencia de oxígeno para las diferentes mezclas (Anexo I), hace presumir que el coeficiente de transferencia

de oxígeno (K_{la}) no se ve afectado por los agentes inhibitorios seleccionados (detergente y grasa), para corroborar esto se evaluó el módulo de Thiele.

4.3 RESULTADOS DEL MÓDULO DE THIELE PARA LA TRANSFERENCIA DE OXÍGENO

Con base en la Ecuación 20 se calcula el coeficiente, reemplazando tenemos que:

Blanco (agua residual sintética) $\Omega = 2.29 \text{ exp } -8 << 1$.

Ahora bien, con la Ecuación 20 y los datos promedios de las curvas experimentales se calculan los coeficientes, reemplazando tenemos que:

Mezclas de agua residual con detergentes y grasas

$\Omega = 5.04 \text{ exp } -10 << 1$.

Con base en esto, $\Omega << 1$, Cas = Cab, lo que significa que los efectos de la transferencia de masa (O_2) externa son despreciables tanto para el agua residual sola como con los agentes inhibidores, esto se corrobora con los datos de K_{la}, los cuales son muy parecidos y están en el mismo rango, sólo hay tres con valores más altos. La reacción no se limita por la transferencia de oxígeno, sino por el consumo de oxígeno (OUR). Vashitz et al., (1989); Calik et al., (1997) y Calik et al., (2004, 2006) han informado que el coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{la}) aumenta con la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) por parte de los microorganismos.

4.4 CONSUMO DE OXÍGENO POR PARTE DE LOS MICROORGANISMOS (OUR)

Como un primer intento para tratar de entender el fenómeno que ocurría en esta investigación, se analizaron las curvas de consumo de sustrato y se planteó un modelo basado en Monod para interpretar las curvas de respirometría obtenidas a partir de las diferentes mezclas de agua residual sintética, detergente y grasa. Se utilizó el software

Matlab 2008 para simular el resultado de las ecuaciones diferenciales ingresándoles un conjunto de parámetros y de condiciones iniciales (valores típicos reportados en la literatura para las diferentes constantes). Sin embargo, con este modelo no fue posible encontrar una combinación de valores de los parámetros que expliquen satisfactoriamente los datos hallados experimentalmente, en especial la fase de latencia y muerte de la biomasa.

Puesto que el modelo anterior basado en Monod no se ajusta a los datos experimentales, se realizó otro intento.

Dado que en todas las curvas (anexo B) se observa una fase inicial de retardo, en la cual no hay una variación significativa en el consumo de sustrato, el crecimiento de la biomasa y consumo de oxigeno, se puede suponer que esta parte corresponde a un periodo de inhibición causada por el sustrato. Este periodo de retardo depende del tipo de microorganismos y sustrato utilizado. El consumo de sustrato en este parte se puede observar que tiende a una línea recta, por lo que se puede asumir que es una hidrólisis que sigue una reacción de orden cero (Ramalho, 1996; Pichiah, et al., 2009; Gernaey, et al., 2001).

Los reportes de la literatura muestran que los agentes inhibitorios seleccionados para realizar los ensayos experimentales (detergente-grasa), (Carvalho et al, 2000) y la grasa (Ratledge, 1993; Wakelin and Forester, 1997; Campo, et al., 2007, Qingwei, et al., 1998) se consideran que son degradados en varias etapas por diferentes consorcios bacterianos o enzimáticos, con diferentes parámetros cinéticos asociados. Inicialmente, se considera que hay una degradación primaria (S_{S1}) donde se supone que es sobre todo enzimática, sin crecimiento de biomasa (fase aclimatación) asociados a él.

Con base en lo anterior, la parte inicial de las curvas se puede explicar como una hidrólisis con una cinética de orden cero (Ramalho, 1996), la cual tiene la siguiente manera:

Ecuación 74

$$\frac{dS_{s_1}}{dt} = -KS_{s_1} X$$

K : Constante de hidrólisis de Ss_1 (h^{-1}).

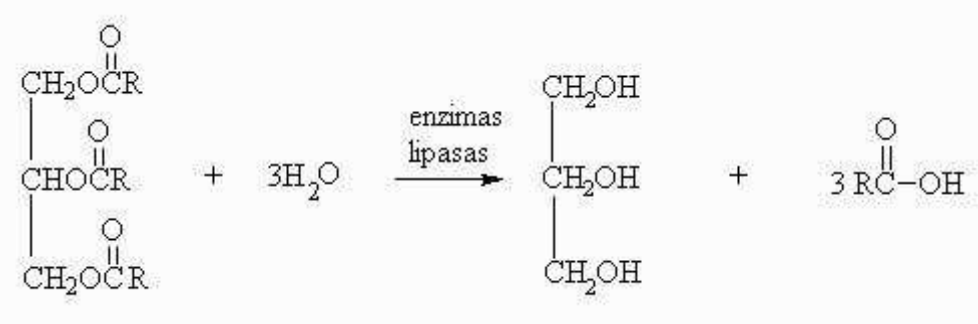
So: Ss_1: Concentración inicial de sustrato.

Luego de esta hidrólisis, se evidencia un rápido crecimiento de biomasa, consumo de sustrato (Ss_2) y consumo de oxígeno.

La biodegradación de las grasas consta de tres pasos: (1) hidrólisis, (2) la activación de la liberación de ácidos grasos, y (3) su posterior oxidación. La hidrólisis se realiza por enzimas (lipasas) solubles en agua, que son secretadas por la biomasa. Una vez que la escisión ocurre, los ácidos grasos libres se difunden a las células y se metabolizan en dióxido de carbono, por medio de la b-oxidación y la utilización de acetato en el ciclo del ácido tricarboxílico, (Ratledge, 1993; Campo, et al., 2007). Las lipasas pueden actuar extracelular o intracelularmente (Qingwei, et al., 1998). La remoción de detergentes por microorganismos puede darse en varias etapas, las cuales involucran la degradación en varias fases (Carvalho et al., 2000).

Las grasas o triglicéridos son ésteres de glicerol de glicerol y ácidos grasos (ver Figura 29). Los microorganismos utilizan los triglicéridos después de la hidrólisis del enlace éster que llevan a cabo las enzimas extracelulares llamadas lipasas (ver Figura 31). El resultado final es la formación de glicerol y ácidos grasos libres. (Madigan T. et al, 2004)

Figura 31. Acción de la lipasa sobre un triglicérido.



Las grasas suelen encontrarse en las aguas residuales generadas en las cocinas, por ejemplo, en los restaurantes, y tienden a agruparse obstruyendo las líneas de drenaje y trampas de grasa. Las grasas están esencialmente compuestas por triglicéridos de cadena lineal, ácidos grasos, etc. La degradación biológica de triglicéridos es

generalmente reconocida como la hidrólisis del éster por la lipasa, seguida de la degradación de los ácidos grasos a través de la beta-oxidación (Matsui et al, 2005).

Estudios anteriores muestran que la biodegradación de las grasas por los microorganismos del lodo activado implica por lo menos tres mecanismos (Hwu et al., 1998; Dueholm et al., 2001): (1) la adsorción/desorción, los lípidos se adsorben en los flóculos de lodo por las fuerzas Derjaugin, Landau, Verwey, and Overbeek (DLVO), es decir, Van der Waals y las fuerzas de interacción electrostática) y fuerzas no DLVO (es decir, de interacción hidrofóbica, estéricas y las fuerzas de hidratación. Los resultados de Hwu et al., (1998) sugieren que la desorción es un proceso biológico, (2) la hidrólisis de las grasas; los microorganismos producen enzimas extracelulares, principalmente lipasas, para hidrolizar, por ejemplo, los triglicéridos en ácidos grasos, y (3) la absorción de ácidos grasos, los ácidos son consumidos por las bacterias del lodo activado después de ser transportado a las células microbianas. Después del transporte en las células microbianas, los ácidos grasos son degradados por eliminación secuencial de átomos de carbono de dos a través de la vía β-oxidación (Kunau et al., 1995; Maloy et al., 1981; Ratledge, 1992).

Para tratar de explicar esta parte del proceso, se introdujo el coeficiente de Haldane, pero esto tampoco fue suficiente para modelar adecuadamente los datos observados, ya que el modelo llegaba a un punto que no seguía la última trayectoria del proceso. La inhibición causada por el sustrato (detergente y grasa) debe ser originada por otro fenómeno. Por otro lado, estudios previos revelaron que los detergentes (Carvalho et al., 2000) y las grasas (Ratledge, 1993) tienen un perfil de degradación que no se puede modelar con un modelo simple de Haldane.

Teniendo en cuenta esto, esta parte del proceso queda de la siguiente forma:

Ecuación 75

$$\frac{dSs_2}{dt} = -\left[\frac{u_{h_2}}{Y_{h_2}}\right] X + KS_{s_1} X$$

Ecuación 76

$$u_{h_2} = \frac{u_{\max h_2} S_{s_2}}{K_{s_2} + S_{s_2} + \frac{S_{s_2}^2}{K_i}} + m_{s_{s_2}}$$

u_{h_2} : Tasas de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa para S_{S2} (h^{-1}).

$u_{\max h_2}$: Tasa máxima de crecimiento específico para la S_{S2} (h^{-1}).

S_{s_2} : Concentración de sustrato proveniente de S_{S1} (segunda fracción de DQO, mgDQO/l).

K_{s_2} : Constante de afinidad de biomasa heterótrofa por S_{S1} (mgDQO/l).

Ki: Constante de inhibición para S_{s2} (mgDQO/l).

$m_{s_{s_2}}$: Constante de mantenimiento de la biomasa proveniente de S_{S2} (mgDQO/l).

Y_{h_2} : Coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa la S_{S2}.

Como el modelo aún no se ajustaba a la realidad, se hace necesario incorporar al modelo otro término que explique la última parte del proceso, ya que el crecimiento exponencial no puede continuar indefinidamente, debido a que el alimento disponible puede agotarse, las condiciones ambientales pueden cambiar (por ejemplo, sobrepoblación, acumulación de productos de desecho, etc.), y puede desarrollarse una población de depredadores. Las células que son incapaces de obtener alimento de fuentes externas inician el catabolismo endógeno, es decir, catabolizan el protoplasma almacenado para mantener su energía. Otras células mueren, o se rompen liberando su protoplasma, el cual se agrega al alimento disponible. Esta etapa representa el tiempo durante el cual la producción de nuevo material celular es aproximadamente compensada por muerte y respiración endógena. Mientras que en la fase estacionaria todavía existe algo de

reproducción, la respiración endógena y la muerte predominan en esta etapa del proceso, denominada fase endógena.

La muerte celular (K_e) es un parámetro esencial en el descripción de la transformación microbiológica de la materia orgánica en los procesos de tratamiento de aguas residuales (Henze et al., 2002). El parámetro K_e se expresa generalmente como una cinética de primer orden en lo que se refiere a la concentración de biomasa heterótrofa X_{bh}.

Según lo enunciado antes, se considera que hay una tercera etapa en la cual hay una fase de latencia y muertes de microorganismos, en la cual se consume un sustrato (S_{s3}) lentamente biodegradable proveniente de (S_{s2}), se asume en este tramo, que el crecimiento sigue una cinética de primer orden, la cual se puede definir como:

Ecuación 77

$$u_{h_3} = k_3 S_{s_3}$$

Ecuación 78

$$\frac{dSs_3}{dt} = -\frac{u_{h_3}}{Y_{h_3}} X + Y_{ss3} \frac{u_{h_2}}{Y_{h_2}} X$$

u_{h_3} : Tasas de crecimiento específico de la biomasa heterótrofa para S_{S3}.

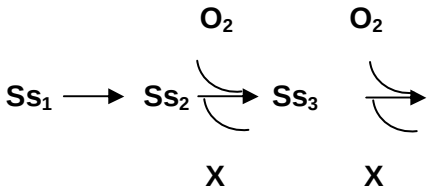
Y_{h_3} : Coeficiente de rendimiento de la biomasa heterótrofa de S_{S3} (mgDQO/mgDQO).

S_{s_3} : Concentración del sustrato secundario (tercera fracción de DQO, mgDQO/l).

k_3: Constante cinética de primer orden para la S_{S3} (mgDQO/l.h).

Y_{ss3}: Coeficiente de rendimiento de la conversión de S_{S2} en S_{S3} (mgDQO/mgDQO).

Por lo tanto, con base en todo lo anterior se propone el siguiente modelo de degradación de sustrato, el cual se puede representar así:



En la primera etapa, hay una hidrólisis sin un crecimiento apreciable de biomasa, pero hay un consumo mínimo de oxígeno para mantenimiento de la misma y oxidación de sustrato; en segundo lugar hay un rápido crecimiento de la biomasa debido a la disponibilidad del sustrato disponible, por último hay una fase de latencia y muerte, donde también con consumo de oxígeno.

Ahora bien, para que el sustrato sea consumido por los microorganismos, estos necesitan consumir oxígeno, por lo que, el consumo de oxígeno (OUR) por parte de los microorganismos se puede describir de la siguiente forma:

Ecuación 79

$$OUR = Q_{O_x} X = m_{O_2} X + \frac{1}{Y_{O_x}} * \frac{dX}{dt}$$

Donde, la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) se basa comúnmente en la hipótesis aceptada de que, la cantidad de oxígeno utilizado por unidad de masa celular producida es constante (Kauser et al., 1999; Carvalho et al., 2000). Por otro lado, la tasa acumulada de consumo de oxígeno por las células es una función de producción de la biomasa y respiración endógena, la cual se puede representar como:

Ecuación 80

$$OUR = m_{O_2} X + \frac{1}{Y_{O_x}} * \frac{dX}{dt} = Y'_{O_{x,1}} u_{h_2} X + Y'_{O_{x,2}} u_{h_3} X - Y'_{O_{x,e}} K_e X$$

Donde $Y'_{O_{x,1}}$ y $Y'_{O_{x,2}}$ son los coeficientes de consumo de oxígeno por el sustrato en la segunda y tercera etapa del proceso respectivamente, $Y'_{O_{x,e}}$ es el coeficiente de consumo de oxígeno para la respiración endógena.

4.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO

Los valores de los parámetros $Y'_{O_{x,1}}$, $Y'_{O_{x,2}}$, $Y'_{O_{x,e}}$, m_{O_2}, K, $u_{\max h_2}$, K_{s_2}, Ki, $m_{s_{s_2}}$, Y_{h_2}, Y_{h_3}, k_3, Y_{ss3}, y K_e se determinaron a partir de los resultados experimentales por el ajuste matemático utilizando el programa Matlab 2008, suponiendo valores iniciales (valores típicos reportados en la literatura para las diferentes constantes) y utilizándolos en las ecuaciones del modelo para calcular el crecimiento de biomasa, el consumo de sustrato y oxígeno con el tiempo, se compararon los ensayos realizados y repitiendo el proceso de iteración, hasta obtener un valor mínimo de la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y teóricos. Las ecuaciones propuestas fueron validadas comparando las curvas teóricas obtenidas con los correspondientes datos experimentales. En las figuras (Anexo A) se muestra la comparación de los datos experimentales de sustrato S (mg/l), la biomasa X (mg/l) y el oxígeno (mg/l) con los valores correspondientes teóricos obtenidos por las ecuaciones (39, 74, 76, 78, 80), respectivamente. Las pequeñas desviaciones obtenidas (menos del 5%) demuestran la idoneidad de las ecuaciones propuestas, este modelo describe la variación del sustrato, las concentraciones de biomasa y oxígeno en el tiempo, en un proceso de degradación aeróbica de detergentes y grasas en un proceso de lodos activados.

Luego de obtener los parámetros para cada curva de la mezcla de detergente y grasa (basado en el diseño de experimentos), se halló para cada constante cinética una serie de datos, los cuales nuevamente se ingresaron al software Matlab, para expresarlos en

función de la concentración de detergente y grasa, y después acoplarlos en la ecuación final del modelo.

Se intentó hallar las constantes cinéticas en función de la concentración de detergente y grasa en el software Matlab, mediante una función analítica, pero esta función generaba un error muy grande, sólo era exacta en las proximidades de los puntos conocidos, por lo que se optó por generar superficies de respuesta por el método de interpolación SPLINE BIHARMONIC de Matlab 2008, el cual arroja es un valor numérico y no una función. Este método genera superficies de respuesta donde su derivada existe en todos sus órdenes, es decir, la superficie es suave, es un método pesado computacionalmente pero muy exacto, su error promedio es del orden de 1 exp-30 (ver Anexo J).

4.6 CONSUMO DE OXÍGENO POR PARTE DE LOS MICROORGANISMOS

Para tratar de explicar este fenómeno se propone la siguiente teoría:

Con el fin de poder llegar a los sitios activos de las membranas celulares de las bacterias, el oxígeno contenido en las burbujas de aire necesita penetrar en la película que rodea los flóculos y luego difundirse a través del microorganismo (Mueller et al., 2002; Germain et al. 2007).

Las etapas sugeridas para la degradación de tensoactivos (Scott and Jones, 2000) y la biodegradación de las grasas por los microorganismos del lodo activado implica por lo menos tres mecanismos (Hwu et al., 1998; Dueholm et al., 2001): (1) la adsorción/desorción, los lípidos se adsorben en los flóculos de lodo por las fuerzas DLVO (es decir, Van der Waals y las fuerzas de interacción electrostática) y fuerzas no DLVO (es decir, de interacción hidrofóbica, estéricas y las fuerzas de hidratación). Los resultados de Hwu et al., (1998) sugieren que la desorción es un proceso biológico, (2) en la hidrólisis de los grasas los microorganismos producen enzimas extracelulares, principalmente lipasas, para hidrolizar, por ejemplo, los triglicéridos en ácidos grasos, y (3) la absorción de ácidos grasos, los ácidos son consumidos por las bacterias del lodo activado después de ser transportado a las células.

Con base en esto, cuando al reactor de lodos activados que funciona en forma normal, llega una carga alta de detergentes y grasas, estos agentes inhibitorios no afectan la transferencia de oxígeno desde el aire al agua residual (lo que se corroboró con los datos obtenidos experimentalmente), pero si causan estragos en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos. Inicialmente la grasa se adhiere a la superficie de la biomasa (flóculo) por las fuerzas DLVO generando una resistencia adicional impidiendo el consumo de oxígeno necesario para la depuración de las aguas residuales, esto retarda el proceso de tratamiento, debido a que los microorganismos se ven obligados a hidrolizar primero estos compuestos para luego consumirlos, esto conlleva un tiempo adicional de tratamiento del agua residual afluente, para lo que las plantas de tratamiento no están diseñadas, al generarse este atraso, el tiempo de residencia hidráulico de la planta se sobrepasa y mucha parte de la alta carga contaminante, sale del reactor sin tratamiento generando una alta concentración de DBO_5 soluble, incumpliendo lo establecido en el diseño y en la legislación ambiental.

Por otro lado, también es posible plantear que el detergente puede generar por sí sólo una resistencia adicional antes de que la grasa encapsule el flóculo, esto se puede presentar cuando la concentración de detergente está por encima de la Concentración Crítica Micelar (CMC), es decir, los surfactantes aniónicos están presentes en forma monomérica, tanto en disolventes apolares y polares a baja concentración (ver Figura 32) y no inhiben el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos. En cambio a una concentración más alta que el valor de la CMC, se forman agregados regulares (micelas) (Joshi et al., 1999), ver Figura 33, los cuales roden el floc biológico impideindo el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos.

En soluciones acuosas de surfactantes, cuando la concentración (C_o) aumenta, las moléculas de surfactante empiezan a formar estructuras de agregados de energía libre mínima que escudan las cadenas hidrofóbicas del agua (efecto hidrófobo) al tiempo que permite el enlace de hidrógeno a la parte polar de la molécula de surfactante al agua (Tanford, 1980; Zana, 2005; Song et al., 2006).

Figura 32. Transporte de un surfactante en una interfaz limpia en una solución con concentración de detergente C_o por debajo de la CMC.

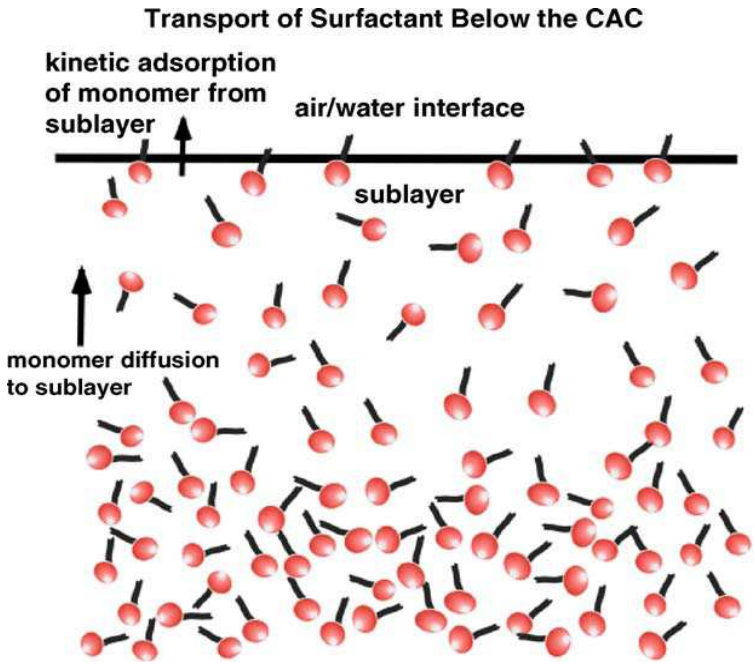
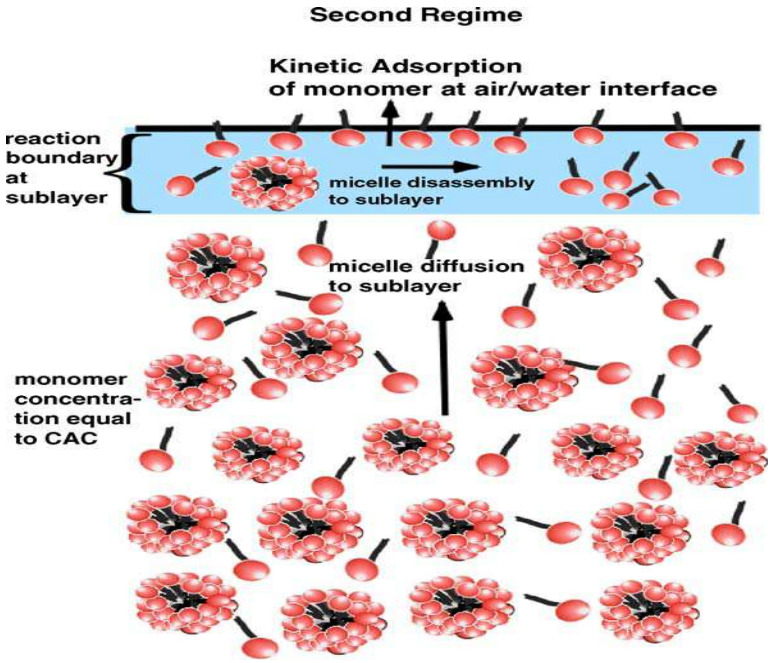


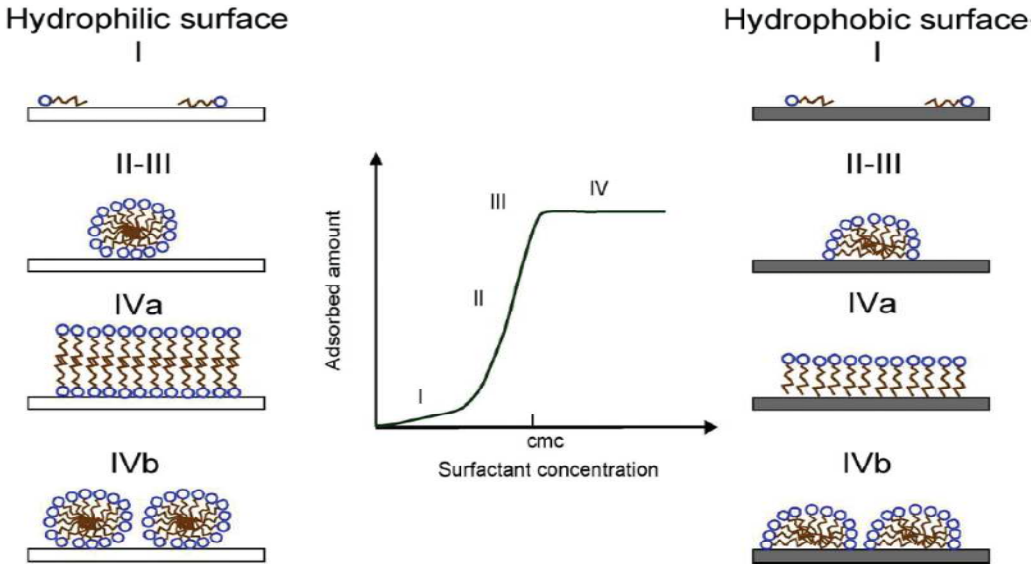
Figura 33. Régimen alta concentración de micelas.



Luego de esta etapa, las micelas de detergentes se pueden adherir a la superficie de los flóculos, como se ilustra en la parte derecha de la Figura 34; parte izquierda de la figura puede representar las micelas de detergente adhiriéndose a las grasa después de envolver el floculo, generando otra resistencia.

La interacción de las micelas, las grasa y el floc podría tener diferentes combinaciones dependiendo de las condiciones reinantes: (1) Las micelas envuelven el floc e impiden el consumo de oxígeno y luego la grasas encapsulan el floc cubierto de micelas; (2) Las grasas envuelven el floc e impiden el consumo de oxígeno, después las micelas encapsulan el floc cubierto de micelas; (3) Las micelas y las grasas envuelven el floc en diferentes partes e impiden el consumo de oxígeno. Estas suposiciones se basan en que las micelas se pueden adherir a las supuerficies hodrofobas (grasas) como lo muestra la Figura 34.

Figura 34. Ejemplo de los acuerdos probable de las moléculas de surfactante adsorbido en diferentes grados de cobertura de la superficie (Hasenhuettl and Hartel, 2008).



En los sistemas de lodos activados para la depuración de aguas residuales, diversos factores afectan el crecimiento de las bacterias involucradas en el proceso; en especial las grasas y detergentes (micelas), las cuales no son deseables debido a que estas

bloquean los receptores proteicos (proteína de transporte, proteína globular, proteína en alfa-hélice),ubicados en la membrana celular, los cuales son encargados de llevar a cabo procesos esenciales en el metabolismo de la célula como el transporte de electrones, la biosíntesis, ósmosis entre otros.

En el caso del Dodecil Sulfonato de Sodio (SDS), la biodegradación se da por medio de bacterias, las cuales inician la vía de biodegradación llevando al SDS hasta Lauroil CoA, el cual actúa como intermediario en el metabolismo de la bacteria.

En la naturaleza, el dodecilsulfato se encuentra comúnmente como dodecilsulfato de sodio (SDS), el cual es componente de una amplia variedad de detergentes sintéticos. La persistente presencia de SDS en los efluentes domésticos e industriales ha despertado la atención de los fabricantes respecto a su biodegradación. Muchas investigaciones han demostrado que bacterias del genero *Pseudomonas*, tienen la capacidad de degradar el sulfato de esteres de cadena larga a alcoholes primarios. (Marchesi, Julian R. et al 1994).

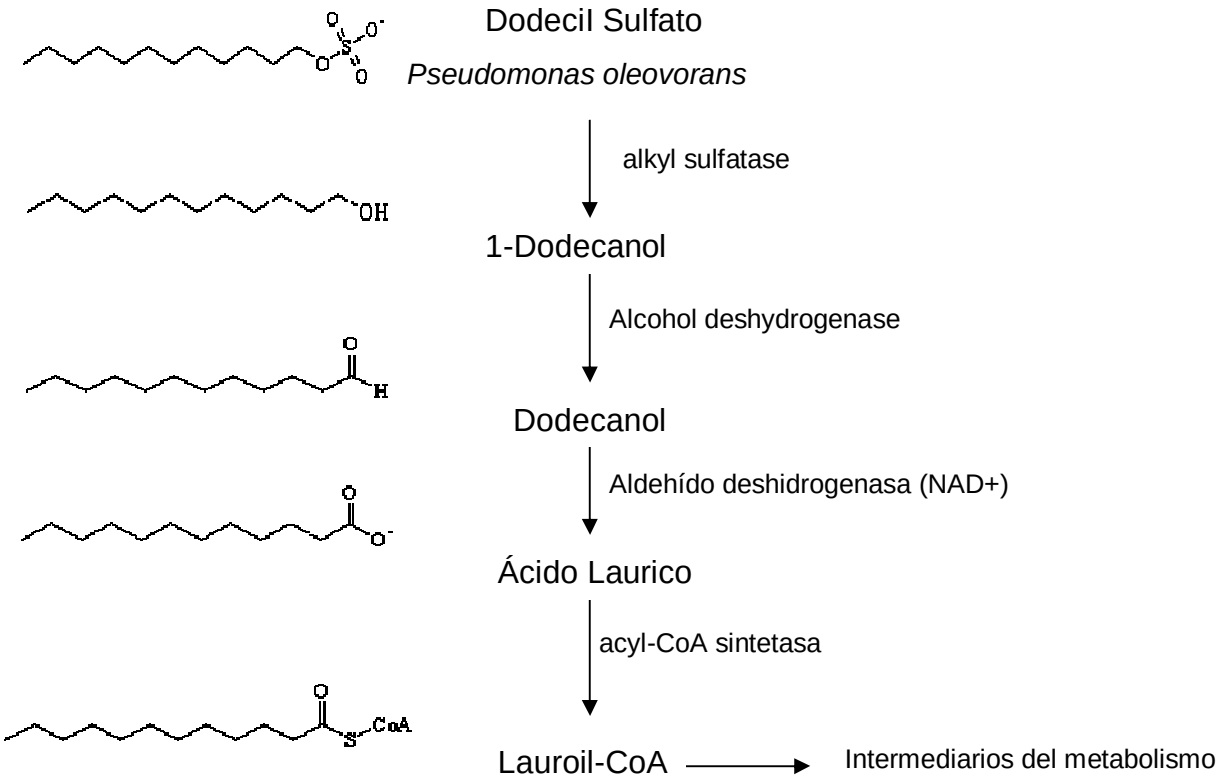
La biodegradación del dodecilsulfato se inicia con la liberación de sulfato inorgánico por una alquilo sulfatasa, cuando el alcohol es liberado se oxida a ácido láurico por medio de una alcohol deshidrogenasa a través de la vía *ALK*. La genética y la enzimología de la vía *ALK* ha sido investigada en detalle. Los genes *alk* son dos operones, *alkBFGHJKL* y *alkST*, los cuales codifican las proteínas necesarias para la degradación de los alcanos lineales. Por último, el ácido láurico es más degradado a través de la beta-oxidación, Davis et al 1992; van Beilen et al 1992. Varios organismos pueden iniciar la vía y otros pueden llevar a cabo los pasos posteriores, ver Figura 35.

Por otro parte, la biodegradabilidad de grasas y aceites es lenta, ya que las células inicialmente almacenan en su citoplasma estas sustancias y posteriormente por vía enzimática llevan a cabo la hidrólisis, para así formar un sustrato asimilable (Ronzano y Dapena, 1995).

Muchas de las grasas y aceites tienen solo dos grupos funcionales reactivos: El éster que enlaza el ácido graso al glicerol vertebral y el doble enlace en la cadena del alquil lateral. El doble enlace influye en la reactividad del átomo de carbono alílico, particularmente cuando hay dobles enlaces múltiples presentes. La hidrólisis, metanólisis e

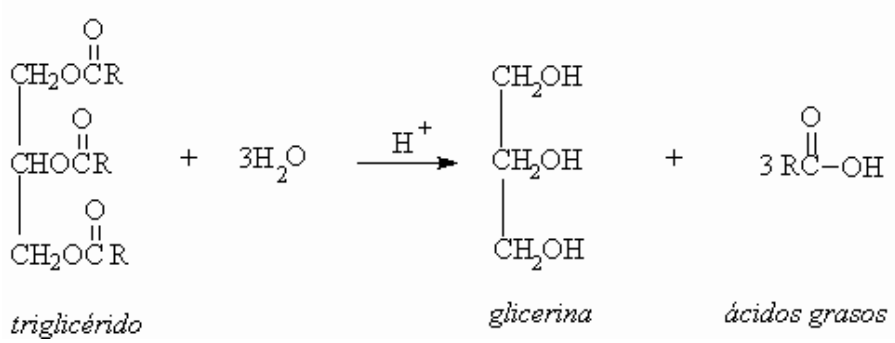
interesterificación son las principales reacciones químicas de los TriAcilGliceridos (Belitz y Grosch, 1988). La hidrólisis por acción de los álcalis como KOH/CH_3OH, se divide de la grasa, resultando como productos glicerol y una sal de ácido graso (jabón), como se señala en la Figura 36 a partir de la sal resultante se obtienen los ácidos grasos libres.

Figura 35. Vía de Biodegradación del Dodecil Sulfate



Modificada de Guang Yao, University of Minnesota en línea
http://umbbd.msi.umn.edu/dds/dds_map.html. 2011

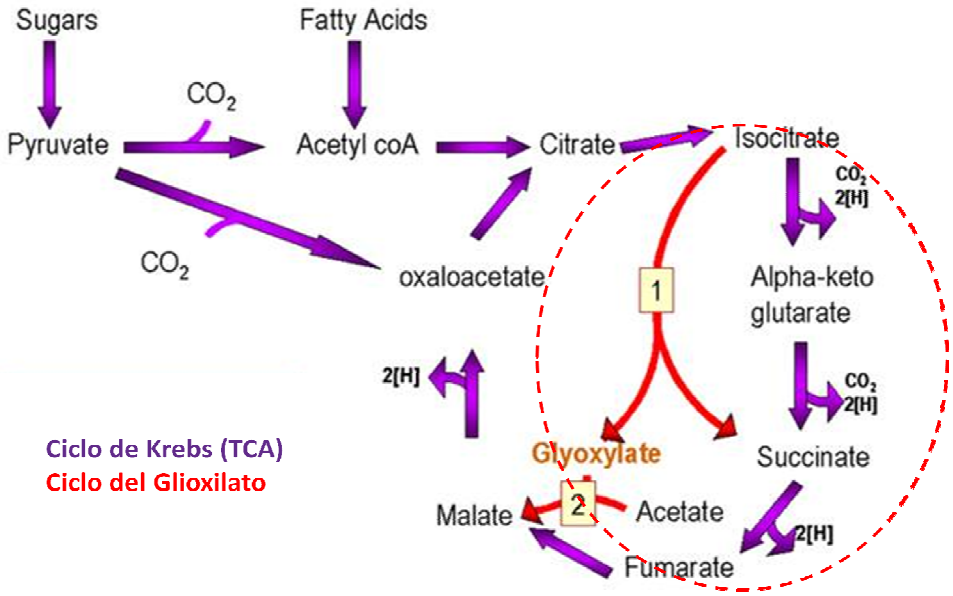
Figura 36. Reacción de hidrólisis enzimática en grasas.



El proceso de biodegradación de grasas y aceites requiere de la participación de una enzima en la etapa de hidrólisis, principalmente lipasas, esta ayuda a que las grasas sean reducidas hasta ácidos grasos.

En las células animales, los ácidos grasos se degradan a grupos acetilo, AcetilCoA, los cuales van a alimentar el Ciclo de Krebs (Figura 37), con la formación de intermediarios como el piruvato, en las bacterias esta formación de intermediarios no se da, por lo que el Ciclo de Krebs sufre una modificación y se convierte en el Ciclo del Glioxilato, en el cual se saltan los pasos enzimáticos en los cuales dos moléculas de CO_2 son removidas de los intermediarios de 6 carbonos y se completa de esta manera el ciclo de biodegradación de grasas (Madigan T. et al, 2004)

Figura 37. Ciclo de Krebs.



4.7 CONSTANTES CINÉTICAS DE LA DBO

En Figura 73 se muestran las medidas experimentales de la DBO del agua residual y las diferentes mezclas de detergente-grasa. En el anexo K, tabla 8, se muestran los diferentes datos de las constantes para cada mezcla y el agua residual.

La curva E1 representa la DBO ejercida para el agua residual, para esta curva se obtiene un orden de reacción “n” de 1.12, un período de adaptación “l” de 0.18 días y una

constante de velocidad “K” de 0.083, diferente a las mezclas con detergentes y grasas, como se puede observar, las constantes varían dependiendo de la composición de la mezcla. En todas las mezclas se puede apreciar un incremento (con respecto al blanco) en el retraso causado por los agentes inhibidores, característico de aguas industriales ((Rodríguez Manuel G., 1998), esto en últimas se traduce en que se necesita mayor tiempo de contacto entre la biomasa y el nuevo sustrato para adaptarse a él, lo que al final arroja una menor remoción de DBO_5 soluble.

4.8 PARÁMETROS CINÉTICOS MÁS IMPORTANTES DE LAS ECUACIONES HALLADAS

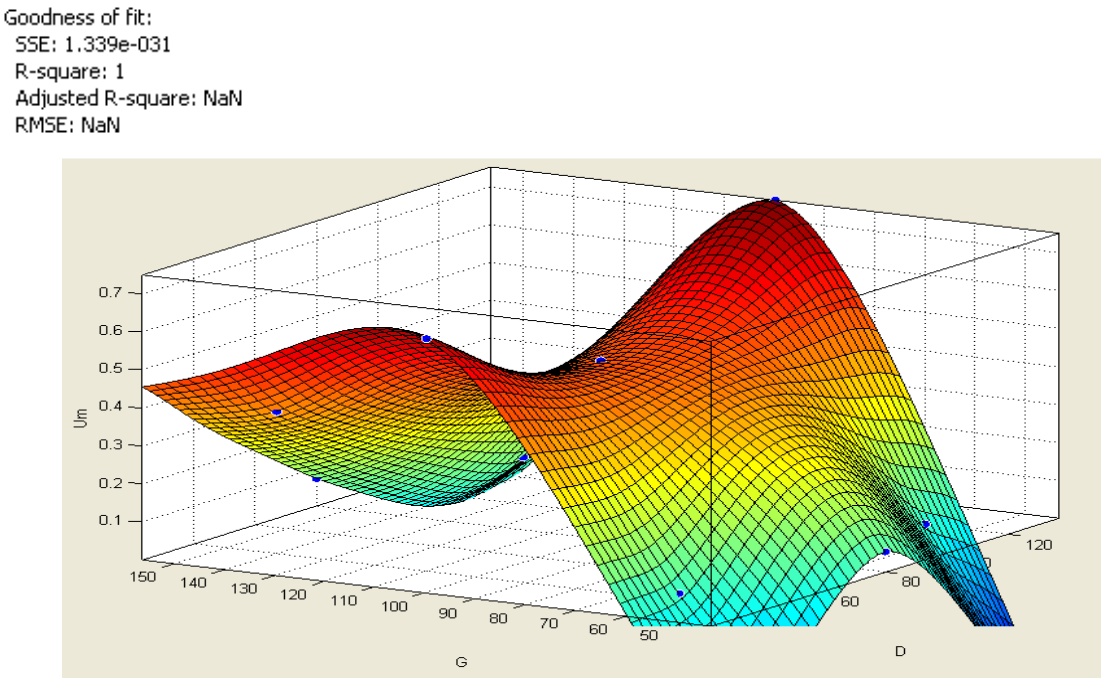
4.8.1 Tasa máxima de crecimiento específico

En una planta de tratamiento de aguas residuales por lodos activados la tasa máxima de crecimiento específico para la biomasa heterótrofa (μ_{h2}), es fundamental para el buen funcionamiento del sistema, esta depende principalmente de las características del sustrato y de las condiciones ambientales.

Comparando los valores promedio obtenidos experimentalmente (0.31 h^{-1}) se puede inferir que las tasas máximas de crecimiento específico están en el intervalo de valores que reporta la literatura para detergentes (0.25 h^{-1}) y grasas (0.52 h^{-1}) (Henze et al., 2002; Kappeler and Gujer, 1992: Beline et al. 2007; Zhang et al. 1999; Carvalho et al, 2001).

Aunque se observan valores máximos de μ_{h2}, estos se presentan con concentraciones de grasa mayor o igual 100 mg/l, estos también coinciden con altos valores de K_s, o sea una menor afinidad, esto se debe que a estas concentraciones los microorganismos de la biomasa están encapsulados por una capa de grasa, la cual retarda el proceso (fase lag), mientras se da la hidrólisis respectiva, luego de lo cual y al haber buena carga de sustrato, se presenta un crecimiento acelerado de biomasa, esto también se puede corroborar con los demás parámetros que también tienen valores mayores.

Figura 38. Superficie de respuesta de la tasa máxima de crecimiento específica μ_{h2}.



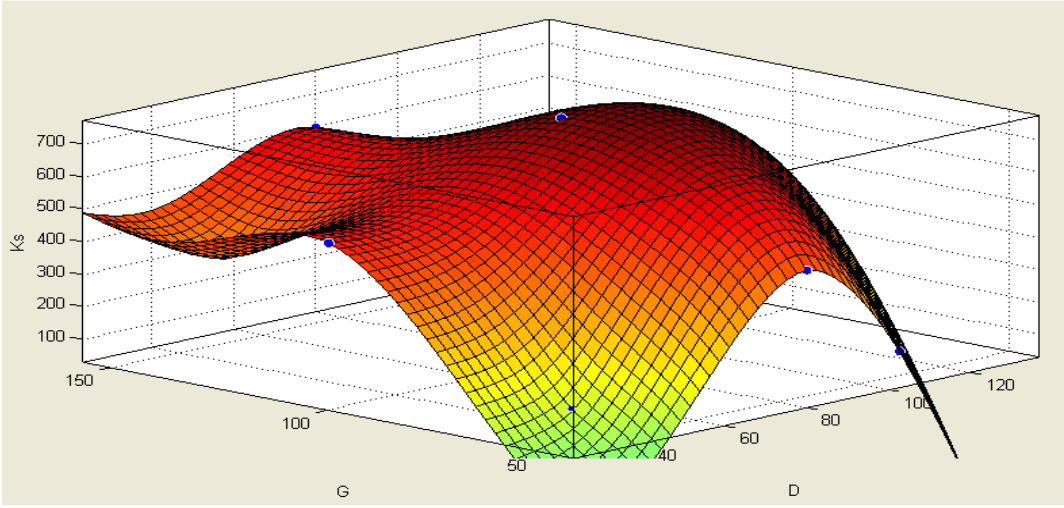
Por otra parte, altos valores de μ_{max} seguidos de valores de K_s aparentemente altos, indica que se produjo una inhibición competitiva en el reactor de lodos activados (Oller et al., 2010).

4.8.2 Constante de afinidad

Un parámetro importante, es la constante de afinidad K_s de la biomasa heterótrofa, el aumento del K_s indica que la afinidad del sustrato a la biomasa es más débil. Comparando los valores promedios (430 mg/l) hallados experimentalmente de K_s con valores encontrados en la literatura (20 mg/l) para aguas residuales que contienen altas concentraciones de grasas, se evidencia que estos son mayores, lo que confirma el hecho de que la presencia de estos agentes inhibitorios, disminuyen la afinidad de los sustratos a la biomasa (Zhang et al., 1999; Carvalho et al., 2001; Drews y Kraume, 2007).

Figura 39. Superficie de respuesta para la constante de afinidad de la biomasa por el sustrato K_s.

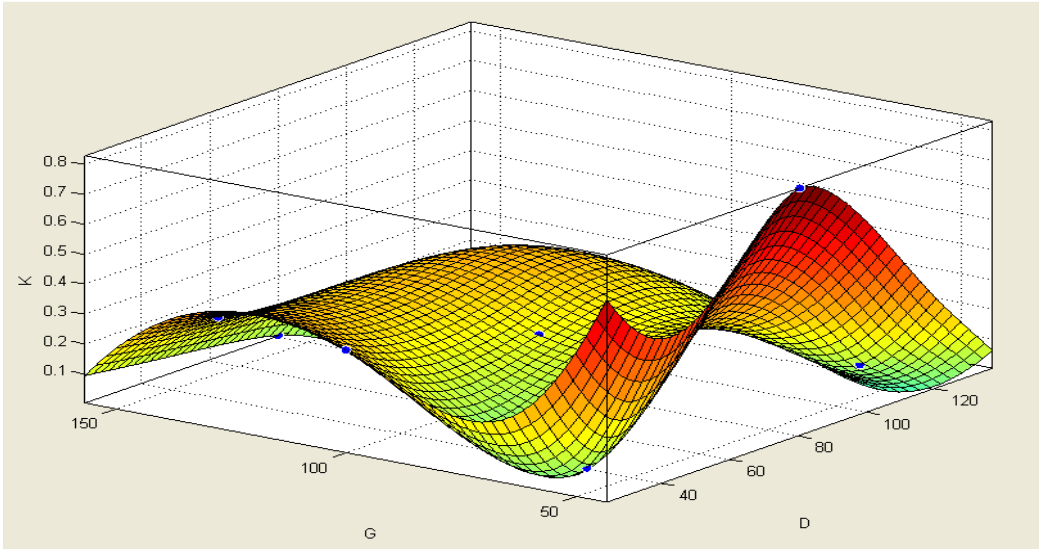
Goodness of fit:
SSE: 3.554e-025
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN



4.8.3 Constante de hidrólisis

Figura 40. Superficie de respuesta de la constante de hidrólisis K.

Goodness of fit:
SSE: 3.163e-031
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN



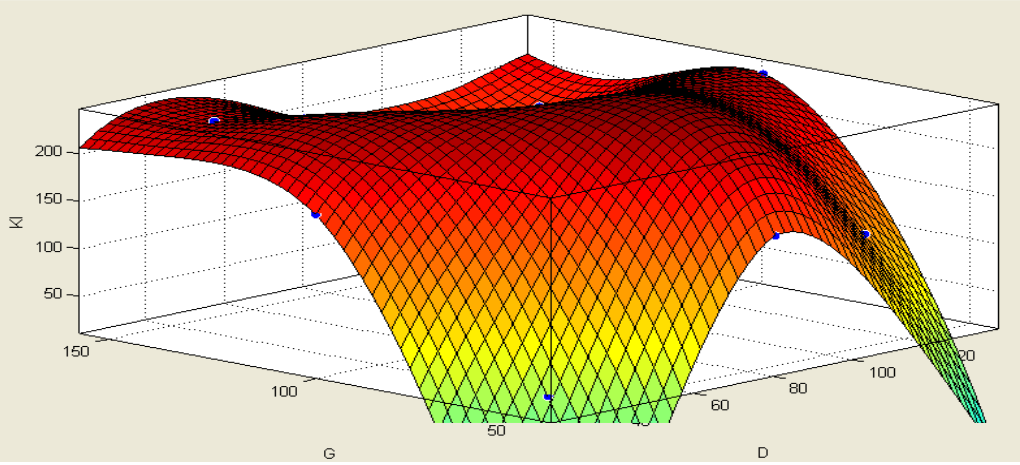
Debido a la tendencia de las curvas en la fase inicial (retardo), se asumió una cinética simple de orden cero para esta etapa del proceso, con el fin de determinar la constante de hidrólisis. Los valores de K obtenidos demuestran que los procesos de hidrolisis son generalmente más lentos en comparación con las tasa de crecimiento específico de biomasa (Zhang et al., 1999; Henze et al., 2002; Kappeler and Gujer, 1992; Tsuji, 1998). La reacción inicial de hidrólisis se cree que es el paso limitante en el proceso general de orgánicos degradación de la materia (Li et al., 2006).

En este trabajo esta regla de hidrólisis K no se cumple en las mezclas (43.44G-80D; 60G-120D) posiblemente porque hay una baja concentración de grasa y la concentración de detergente es mayor, y ser un detergente (dodecil sulfato sódico, SDS) fácilmente hidrolizable, las grasas no alcanzan a encapsular la biomasa y no retardan tanto el proceso, además los valores de K_i son bajos y están el mismo rango.

4.8.4 Constante de inhibición

Figura 41. Superficie de respuesta para la constante de inhibición K_i.

Goodness of fit:
SSE: 5.331e-026
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN



La constante de inhibición es relativamente constante en todas las mezclas, sólo presenta un valor más bajo (60G-40D), pero coincide con un valor alto de K_s y un valor bajo de K, es decir, aunque al parecer esta mezcla tiene poca inhibición, esta se presenta retardando el proceso y por ende la remoción de DBO_5 soluble.

4.9 VALIDACIÓN DEL MODELO

La validación del modelo se realizó con diferentes composiciones mezclas de detergente y grasa diferentes a las arrojas por el diseño de experimentos.

Tabla 5 DBO_5 experimental vs. DBO_5 modelo.

Detergente	**Grasa**	**DBO_5 experimental**	**DBO_5 modelo**	**Error**
ppm	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**%**
55	40	350	438	**25.1**
70	85	371	416	12.1
70	85	396	396.7	0.2
85	100	503	400	20.5
100	100	445	505.8	13.7
115	115	482	480.2	0.4
115	130	488	467.7	4.4
130	130	594	507	14.6
130	145	579	482	16.8
145	130	594	501.68	15.5
			PROMEDIO	**12.3**

Se evidencia que el promedio de error es del 12.3%, el error más alto hallado (25.1%) corresponde al cambio de microorganismos (cepa comercial). Se puede observar que dependiendo de la mezla varía el porcentaje de error, posiblemente por la interacción mutua de los dos agentes inhibitorios (detergente y grasa)

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se construyó un modelo semifísico con base fenomenológica para la DBO_5, en función de la variación del consumo de oxígeno (*OUR*) y la transferencia de oxígeno (K_{la}) en el agua residual, para un sistema de lodos activados con inhibición a distintas concentraciones de grasa (40-170 ppm) y detergente (20-150 ppm). Las variables de entrada son las concentraciones de detergente y grasa, la de salida es la DBO_5, se realizó la estimación de los 14 parámetros del modelo a partir de los resultados experimentales, mediante el ajuste matemático utilizando el programa *Matlab 2008*. Este modelo considera que el detergente y la grasa causan inhibición de los microorganismos en los lodos activados, sin afectación en la transferencia de oxígeno, pero retardando su consumo, además con base en el valor de salida de DBO_5 permite hacer estimaciones de la remoción de carga orgánica para una planta de lodos activados que presente inhibición por sustratos como grasas y detergentes, con unos errores máximos relativos del 11,4 % en la estimación según los datos simulados.

Las figuras (ver Anexo B) evidencian la variación de la concentración de oxígeno disuelto con el tiempo durante el proceso de tratamiento aeróbico del estudio. Las curvas (biomasa, sustrato y oxígeno) siguen la tendencia propuesta por el modelo como puede verse, durante gran parte del primer día la concentración de oxígeno disuelto varía muy poco, debido a que no hay prácticamente crecimiento de biomasa, en esta etapa el consumo de oxígeno se debe principalmente al mantenimiento celular y oxidación del sustrato; luego hay un considerable incremento en el consumo, que corresponde a la fase de crecimiento exponencial y mantenimiento de la biomasa, por ultimo disminuye considerablemente el consumo de oxígeno, ya que en esta el crecimiento de la biomasa es casi nulo, el oxigeno se usa principalmente para el mantenimiento de la biomasa. En la mayoría de los casos el consumo de oxígeno sigue aumentando debido al consumo para mantenimiento por parte de los microorganismos Vashitz et al., (1989); Calik et al., (1997) y Calik et al., (2004, 2006).

Los agentes inhibitorios seleccionados (detergente-grasa) no afectan la transferencia de oxígeno K_{la}, pero si se interrumpe el consumo de oxígeno (OUR) por parte de los microorganismos debido a que estos inhibidores posiblemente bloquean los receptores proteicos impidiendo su normal funcionamiento.

La mezcla (detergente-grasa) genera una inhibición de la Demanda Bioquímica de Oxígeno, por lo que el concepto tradicional de la DBO_5 no se puede aplicar tal cual. Para comprender el proceso, se introduce el concepto de DBO_5 Equivalente (Demanda Bioquímica de Oxígeno desarrollada en 5 días más el tiempo de aclimatación inicial de los microorganismos) DBO_{5+I}, que equivale al desarrollo de la DBO_5 si se utilizasen inicialmente microorganismos aclimatados a la mezcla a tratar. Esta DBO_5 Equivalente muestra que dependiendo de la mezcla, se altera el orden de reacción n, K la constante cinética de la DBO_5 y el tiempo de aclimatación, que en últimas causa un retraso en la biodegradación de la la DBO_5 soluble

Las ecuaciones halladas en este trabajo se pueden acoplar (programar) a los simuladores comerciales para solucionar numéricamente el modelo y comprender mejor el proceso de tratamientos de aguas residuales afectado por los agentes inhibitorios seleccionados. En los simuladores comerciales como el GPS-X y el BIOWIN el modelo de toxicidad o inhibición es una caja negra en la cual, se debe modelar las ecuaciones de interés y alimentarlas al simulador para hacerlo más robusto. La literatura reporta degradación de detergente y grasa por separado pero no en este tipo de modelos y mucho menos la mezcla de los dos.

La mezcla de los agentes inhibitorios seleccionados (detergente-grasa) se puede clasificar como recalcitrantes ya que la relación DBO_5/DQO es muy baja, alrededor 0.05, cuando la relación de una agua residual domestica es mayor a 0.35, esto causa una baja remoción de la DBO_5 soluble. Para tratar de corregir esto se podría agregar enzimas comerciales que ayuden a disminuir el tiempo de aclimatación y por ende mejora la remoción de DBO_5 soluble.

Este modelo fue propuesto con agua residual sintética con los agentes inhibidores (detergente y grasa), se podría utilizar en una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas (PTAR), pero teniendo en cuenta que inicialmente se debe levantar una línea

base de la PTAR y tratar de encontrar el error promedio del modelo para ver que tanto se ajusta. Para las PTAR que reciben aguas industriales, el modelo no aplicaría mucho ya que llega mucha contaminación química que afecta el consumo y transferencia de oxígenos, por lo que no es posible aplicarlo directamente y tener información legal.

REFERENCIAS

ABDELHAFIDH DHOUIB, NAÏMA HAMAD, ILEM HASSAÏRI, SAMI SAYADI. Degradation of anionic surfactants by Citrobacter braakii. Process Biochemistry, Vol 38, 2003, p. 1245-1250.

ADAMS C. D., SPITZER S., COWAN R. M. Biodegradation of non-ionic surfactants and effects of oxidative pre-treatment. Journal of Environmental Engineering, Vol. 122, N° 6, 1996, p. 477-483.

AHRING, B. K.; ANGELIDAKI, I. y JOHANSEN, K. Anaerobic Treatment of Manure Together with Industrial Waste. Water Science and Technology Vol. 25, N° 7, 1992, p. 311-318.

ALMEIDA, M. C., BUTLER, D. In-sewer wastewater characterization and model parameter determination using respirometry. Water Environment Research. Vol 74, N° 3, 2002, p. 295-305.

ARRATIA P. E., LACOMBE J. P., SHINBROT T., MUZZIO F.J. Segregated regions in continuous laminar stirred tank reactors. Chemical Engineering Science. Vol 59, N° 7, 2004, p. 1481-1490.

ARRUA L. A., McCOY B. J., SMITH J. M. Gas–liquid mass transfer in stirred tanks. AIChE J; Vol 36, N°11, 1990. p. 68-72.

ARSLAN-ALATON I., CAGLAYAN A. E. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol 63, N°1, 2006, p. 131-140.

ARSLAN-ALATON I., EREMEKTAR G., GERMIRLI-BABUNA F., INSEL G., SELCUK H., OZERKAN B. Advanced oxidation of commercial textile biocides in aqueous solution:

effects on acute toxicity and biomass inhibition. Water Science and Technology. Vol 52, N° 10-11, 2005. p. 52: 309-16.

AYESA I., EDUARDO y SUESCUN C., Joaquín. Oficina Española de Patentes y Marcas España. 6.12. 2003.

BADINO A. C., FACCIOTTI M. C. R., SCHMIDELL W. Volumetric oxygen transfer coefficients (Kla) in batch cultivations involving non-Newtonian broths. Biochemical Engineering Journal. Vol 8, N°2, 2001, p. 111-119.

BARKER D. J., STUCKEY D. C., A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. Water Research. Vol 33, N°14, 1999, p. 3063-3082.

BARNETT M. W., I. TAKACS, J. STEPHENSON, B. GALl M. Dynamic modeling: new simulation tools provide insight into waste-water treatment plant design and operations, Water Environmental Technology. 1995, vol. 7, N°12, p. 41-44.

BARRETT M., WALMSLEY A., Gould G. Structure and function of facilitative sugar transporters. 1999.

BECKER P., KÖSTER D., POPOV M. N, MARKOSSIAN S., ANTRANIKIAN G., MÄRKL H. The biodegradation of olive oil and treatment of lipid-rich wool scouring wastewater whole anaerobic thermophilic conditions. Water Research Vol 33, N°3, 1999, p. 653-660.

BÉLINE F., BOURSIER H., DAUMER M. L., GUIZIOU F., PAUL E. Modelling of biological processes during aerobic treatment of piggery wastewater aiming at process optimisation. Bioresource Technology. Volume 98, N°17, 2007, p. 3298-3308.

BODIZS L., TITICA M., FARIA N., SRINIVASAN B., DOCHAIN D., BONVIN D. Oxygen control for an industrial pilot-scale fed-batch filamentous fungal fermentation. Journal of Process Control, Volume 17, N°7, 2007, p. 595-606.

BOSWELL C. D., NIENOW A. W., GILL N. K., KOCHARUNCHITT S., HEWITT C. J. The impact of fluid mechanical stress on saccharomyces cerevisiae cells during continuous cultivation in an agitated, aerated bioreactor; its implication for mixing in the brewing

process and aerobic fermentations. Food and Bioproducts Processing, Vol 81, N°1, 2003, p. 23-32.

BOURGEOIS W, BURGESS J. E., STUETZ RM. On-line monitoring of wastewater quality: a review. Journal of Chemical Technology & Biotecghnology. Vol 76 N° 4, 2001, p. 337-348.

BOWERS A. R., GADDIPATI P., ECKENFELDER W. W., JR, MONSEN R. M. Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide. Water Science and Technology. Vol. 21, 1989, p. 477-486.

BROUWER, H., KLAPWIJK, A., KEESMAN, K. J., Identification of activated sludge characteristics using respirometric batch experiments. Water Research, Vol 32, N° 4, 1998, p. 1240-1254.

BRUNNER, P. H., CAPRI, S., MARCOMINI, A., GIGER, W. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono-and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Water Research, Vol 22, N° 12, 1988, p. 1465-1472.

BUITRÓN GERMÁN, MORENO-ANDRADE IVÁN, BETANCUR MANUEL J., MORENO JAIME A. Biodegradación de efluentes altamente contaminados por compuestos fenólicos utilizando una estrategia de control óptima. Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas (LIPATA), Instituto de Ingeniería, Unidad Académica-Campus Juriquilla. Universidad Nacional Autónoma de México. 2004.

BYRNE EDMOND P., FITZPATRICK JOHN J., PAMPEL LARS W., TITCHENER-HOOKER NIGEL J. Influence of shear on particle size and fractal dimension of whey protein precipitates: implications for scale-up and centrifugal clarification efficiency. Chemical Engineering Research and Design, Vol 86, N°1, 2002, p. 3767-3779.

CALIK G., VURAL H., ÖZDAMAR T. H. Bioprocess parameters and oxygen transfer effects in the growth Pseudomonas dacunhae for L-alanine production. Chemical Engineering Journal, Vol 65, N°2, 1997, p. 109-116 .

CALIK P., YILGÖR P., DEMIR A. S. Influence of controlled-pH and uncontrolled-pH operations on recombinant benzaldehyde lyase production by Escherichia coli. Enzyme and Microbial Technology, Vol 38, N°5, 2006, p. 61 7-627.

ÇALIK PINAR, YILGÖR PINAR, AYHAN PERUZE, DEMIR AYHAN S. Oxygen transfer effects on recombinant benzaldehyde lyase production. Chemical Engineering Science, Vol 59, N°22-23. 2004, p. 5075-5083.

CAMMAROTA M. C., D. M. G. FREIRE. A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. Bioresource Technology, Vol 97, N° 17, 2006, p. 2195-2210.

CAMMAROTA, M. C., TEIXEIRA, G. A., FREIRE, D. M. G., 2001. Enzymatic prehydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high oil contents. Biotechnology Letters Vol 23, N°19, 2001, p. 1591-1595.

CAMPO PABLO, ZHAO YUECHEN, SUIDAN MAKRAM T., VENOSA ALBERT D., SORIAL GEORGE A. Biodegradation kinetics and toxicity of vegetable oil triacylglycerols under aerobic conditions. Chemosphere, Vol 68, N°1 1. 2007, p. 2054-2062.

CAMPOSANO, A. CHAIN, E. B. GUALANDI, G. The effect of mechanical agitation on the production of kojic acid by Aspergillus flavus in submerged culture, in: 7th International Congress of Microbiology, Stockholm, Sweden, 1958, p. 408.

CARVALHO G., PAUL E., NOVAIS J. PINHEIRO M., H. M. Studies on activated sludge response to variations in the composition of a synthetic surfactant-containing feed effluent. Water Science and Technology. Vol. 42 N°5-6, 2000, p. 135-143.

CARVALHO G., NOPENS I., NOVAIS J.M., VANROLLEGHEM P.A., PINHEIRO H. M. Modelling of activated sludge acclimisation to a non-ionic surfactant. Water Science and Technology. Vol 43, N°7, 2001, p. 9-17.

CECH, J. S., CHUDOBA, J. GRAU, P. Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms. Water Science and Technology. Vol 17, N°2-3, 1984, p. 259.

CHAO, A.C., YANG, W., Biological treatment of wool scouring wastewater. J. WPCF. Vol 53, N°19, p. 311-317.

YE CHEN, JAY J. CHENG, KURT S. Creamer Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource Technology, Vol 99, 2008, p. 4044-4064.

CHIPASA K. B., MEDRZYCKA K., Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. Vol 33, 2006, P. 635-645.

CHIUA Z. C., CHENA M. Y., LEEA D. J., WANGB C. H., LAIC J. Y. Oxygen diffusion in active layer of aerobic granule with step change in surrounding oxygen levels. Water Research Vol. 41, 2007, p. 884- 892.

CLARKE K. G., WILLIAMS P. C., SMITA M. S., HARRISONA S. T. L. Enhancement and repression of the volumetric oxygen transfer coefficient through hydrocarbon addition and its influence on oxygen transfer rate in stirred tank bioreactors. Biochemical Engineering Journal, Vol 28, N°3, 1, 2006, p. 237-242.

COLIN, RATLEDGE. Single cell oils-have they a biotechnological future?. Trends in Biotechnology, Vol 11, N°7, 1994, p. 278-284.

CRUZ P. E., CUNHA A., PEIXOTO C. C., CLEMENTE J., MOREIRA J. L., CARRONDO M. J. Optimization of the production of virus-like particles in insect cells. Biotechnology. Biotechnology and Bioengineering. Vol 60, N°4, 199 8, p. 408- 418.

DANALEWICH R., PAPAGIANNIS T. G., BELYEA R. L., TUMBLESON M. E., RASKIN L. Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. Water Research, Vol 32, N°12, 1998, p. 3555-3568.

DE PAUW, D. J. W. Optimal experimental design for calibration of bioprocess models: a validated software toolbox. Ph.D. Thesis in Applied Biological Sciences, BIOMATH, University of Gent. 2005.

DERONT M., SAMB. F. M., ADLER N., PERINGER P. Biomass growth monitoring using pressure drop in a cocurrent biofilter. Biotechnology and Bioengineering, Volume 60, N°1, 1998, p. 97-104.

DEVECI H. Effect of solids on viability of acidophilic bacteria. Minerals Engineering, Vol 15, N°12, 2002, p. 1181-1189.

DEVECI H. Effect of particle size and shape of solids on the viability of acidophilic bacteria during mixing in stirred tank reactors. Hydrometallurgy, Vol 71, N°3-4, 2004, p. 385-396.

DI IACONI C., LOPEZ A., RAMADORI R., DI PINTO A. C., PASSINO R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). Water Research, Vol 36, N°9, 2002, p. 2205 -2214.

DICKEY D. S., FENIC J. C. Dimensional analysis for fluid agitation systems. Chemical Engineering, 1976, p. 139-145.

DIGNAC M. F., GINESTET M. P., RYBACKI M. D., BRUCHET A., URBAIN M. V., SCRIBE M, P. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. Water Research, Vol 34, N°17, 2000, p. 4185-4194.

DJELAL H., LARHER F., MARTIN G., AMRANE A. Effect of the dissolved oxygen on the bioproduction of glycerol and ethanol by Hansenula anomala growing under salt stress conditions. Journal of Biotechnology, Vol 125, N°1 , 2006, p. 95-103.

DORAN, P. M. Bioprocess Engineering Principles. Elsevier Science & Technology Books. 1995, p. 298-329.

DUEHOLM T. E., ANDREASEN K. H., NIELSEN P. H., Transformation of lipids in activated sludge. Water Science and Technology. Vol 43, N°1, 2001, p. 165-172.

ECKENFELDER Jr., W. W., Industrial Water Pollution Control, third ed. McGraw-Hill, Boston. 2000.

EKAMA, G. A., DOLD, P. L., MARAIS, G.v. R. Procedures for determining COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. Water Science and Technology. Vol 18, N°6, 1986, p. 91-1 14.

ELENI MANOUSAKI, ELEFTERIA PSILLAKIS, NICOLAS KALOGERAKIS, DIONISSIOS MANTZAVINOS. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. Water Research, Vol 38, 2004, p. 3751-3759.

ESCALAS C., Antoni. Modelación matemática de procesos biológicos de tratamiento. Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2006.

LOW EUAN W. AND CHASE HOWARD A. Reducing production of excess biomass during wastewater treatment. Review paper. Water Research Vol. 33, N°5, 1999, p. 1119-1132,

FENCHEL T.; KING G. M., BLACKBURN T. H.: Bacterial Biogeochemistry: The Ecophysiology of Mineral Cycling (2ª edición). 2006.

FOGIER. H. SCOTT. Elements of chemical reaction engineering. 4th ed. Pearson Education, Inc., 2006, P. 755-866.

GALACTION A. I., CASCAVAL D., ONISCU C., TURNEA M. Prediction of oxygen mass transfer coefficients in stirred bioreactors for bacteria, yeast and fungus broths. Biochemical Engineering Journal. Vol 20, N°1, 2004 , p. 185-194.

GANESH R., BALAJI G., RAMANUJAM R. A. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor-Respirometric assessment. Bioresource Technology, Vol 97, 2006, p. 1815-1821.

CAMACHO F. GARCÍA, GÓMEZ A. CONTRERAS, SOBCZUK T. MAZZUCA, GRIMA E. MOLINA. Effects of mechanical and hydrodynamic stress in agitated, sparged cultures of Porphyridium cruentum. Process Biochemistry, Vol 35, N°9, 2000, p. 1045-1050.

GARCÍA M. T. , RIBOSA I., GUINDULAIN T., SÁNCHEZ-LEAL J., VIVES-REGO J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. Environmental Pollution, Vol 111, N°1, 2001, p. 16 9-175.

GARCIA-OCHOA, F. GOMEZ, E. SANTOS, V. Oxygen transfer and uptake rates during xanthan gum production, Enzyme and Microbial Technology, Vol 27, N° 9, 2000, p. 680-690.

GARCIA-OCHOA F., GÓMEZ E., SANTOS V. E., MERCHUK JOSE C. Oxygen uptake rate in microbial processes: An overview. Biochemical Engineering Journal, Vol 49, N°3, 2010, p. 289-307.

GARCIA-OCHOA, FÉLIX. GOMEZ, EMILIO. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview. Biotechnology Advances, Vol 27, N°2, 2009, p. 153-176.

GARCIA-OCHOA, FÉLIX. GOMEZ, EMILIO. Mass transfer coefficient in stirred tank reactors for xanthan gum solutions. Biochemical Engineering Journal, Vol 1, N°1, 1998, p. 1-10.

GARNER, F. HAMMERTON, H. D. Circulation inside gas bubbles. Chemical Engineering Science, Vol 3, N°1, 1954, p. 1-11.

ALMANZA VICTORIANO GARZA, RIVERA LETICIA VILLARREAL, FERNÁNDEZ SALAS IDELFONSO, BADII MOHAMMAD, HAUAD MARROQUÍN LETICIA, FLORES SUAREZ ADRIANA, VERDE STAR JULIA MARÍA. Indicadores para la evaluación del impacto al ambiente y la salud de las aguas residuales municipales no tratadas. Revista salud Pública y Nutrición. Vol. 2, N°1. 2001.

GERMAINA E., NELLES F., DREWS A., PEARCE P., KRAUME M., REID E., JUDD S. J., STEPHENSON T. Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors. Water Research, Vol 41, N°5, 2007, p. 1038-1044.

GERNAEY K., PETERSEN B., DOCHAIN D., VANROLLEGHEM P. A. Modeling aerobic carbon source degradation processes using titrimetric data and combined respirometric-titrimetric data: structural and practical identifiability. Biotechnology and Bioengineering, Vol 79, N°7, 2002, p. 754-767.

GERNAEY KRIST V, LOOSDRECHT MARK C. M. VAN, HENZE MOGENS, LIND MORTEN, JØRGENSEN STEN B. Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art. Environmental Modelling & Software, Vol 19, N°9, 2004. p. 763-783.

GÓMEZ EMILIO, SANTOS VICTORIA E., ALCON ALMUDENA, MARTIN ANA B., GARCIA-OCHOA FÉLIX. Oxygen uptake and mass transfer rates on growth of Pseudomonas putida CECT5279: influence on biodesulfurization (BDS) capability. Energy & Fuels. Vol 20, N°4. 2006, p. 1565-1571.

GRADY, C. P. L. Jr., SMETS B. F., BARBEAU D. S. Variability in Parameter Estimates: a Review of Possible Causes and Proposed Terminology. Water Research, Vol. 30, N° 3, 1996, p. 742-748.

GUILLERMONDII, C. Wilson, *et al.* Growth model and prediction of oxygen transfer rate for xylitol production from d-xylose. Biochemical Engineering Journal Vol 12. 2002, p. 49-59.

GURNHAM C. F., editor. New York: Academic Press. 1965.

HANAKI, K., MATSUO, T., NAGASE, M., Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. Biotechnology and Bioengineering. Vol 23, N° 7, 1981, p. 1591-1610.

HASENHUETTL, GERARD L. HARTEL, RICHARD W. Food Emulsifiers and Their Applications. Editors Springer, Second Edition. 2008.

HATS LADYOF: Cell membrane detailed diagram en.svg. Free on line. 2007.

HAYWARD T, SATALIC D. M. and SPENCER P. A. Engineering, equipment and materials: Developments in the design of a bacterial oxidation reactor. Minerals Engineering, Vol. 10, N°10. 1997, p. 1047-1055.

HEIJNEN, J. J. ROELS, J. A macroscopic model describing yield and maintenance relationships in aerobic fermentation processes. Biotechnology and Bioengineering. 1981.

HENZE M. GRADY C. P. L. Jr, GUJER W., MARAIS G. V. R., MATSUO T. Activated sludge model no. 1. IAWQ Scientific and Technical Report N°1, London. 1987.

HENZE M. Industrial waste control. Activated sludge models: ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3. London: IWA Publishing. 2000.

HENZE M., Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. Water Science and Technology. Vol 25, N°6, 1992, p . 1-15.

HENZE M. HARREMOES P., JANSE COUR, ARVIN E. Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. Springer, Berlin, Heidelberg. Third edition. 2002.

HERNÁNDEZ, A. Depuración de Aguas Residuales. Colección Senior, Col. de Ing. C.C.P. Madrid. 1998.

HOLMBERG, A. On the practical identifiability of microbial models incorporating Michaelis–Menten-type nonlinearities. Mathematical Biosciences, Vol 62, N° 1, 1982, p. 23-43.

HULLE, S. W. V., VANROLLEGHEM, P. A. Modeling and optimization of a chemical industry wastewater treatment plant subjected to varying production schedules. Journal of chemical technology and biotechnology. Vol. 79, N° 10, 2004, p. 1084-1091.

HWU C., TSENG S-K, YUAN C-Y, KULIK Z., LETTINGA G. Biosorption of long chain fatty acids in UASB treatment process. Water Research, Vol 32, N°5, 1998, p. 1571-1579.

JALALI-HERAVI, M., KONOUZ, E. Prediction of critical micelle concentration of some anionic surfactants using multiple regression techniques. A quantitative structure– activity relationship study. Journal of Surfactants and Detergents Vol 3, N°1, 2000, p. 47-52.

JONES PATRICIA A., SCHULER ANDREW J. Seasonal variability of biomass density and activated sludge settleability in full-scale wastewater treatment systems. Vol 164, N° 1, 2010, p. 16-22.

JUBANY I., BAEZA J. A., CARRERA J., LAFUENTE J. Respirometric calibration and validation of a biological nitrite oxidation model including biomass growth and substrate inhibition. Water Research, Vol 39, N°18, 2005, p. 4574-4584.

JUNG, F. CAMMAROTA, M. C., FREIRE, D. M. G. Impact of enzymatic pre-hydrolysis on batch activated sludge systems dealing with oily wastewaters. Biotechnology Letters. Vol 24, 2002, p. 1797-1802.

KANGALA B. CHIPASA, MEDRZYCKA, KRYSTYNA. Characterization of the fate of lipids in activated sludge. Journal of Environmental Sciences Vol 20, N°5, 2008, p. 536-542.

KAPPELER, J., GUJER, W. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. Water Science and Technology. Vol 25, N°6, 1992, p. 125-140.

KAUSER JAHANA, AHMED Tariq and MAIER, Walter J. Modeling the influence of nonionic surfactants on biodegradation of phenanthrene. Water Research. Volume 33, N° 9, 1999, p. 2181-2193.

KAYOMBO S., MBWETTE T. S., KATIMA J. H., JORGENSEN S. E. Effects of substrate concentrations on the growth of heterotrophic bacteria and algae in secondary facultative ponds. Water Research. Vol 37. 2003, p. 2937-2943.

KELLY S., GRIMM L. H., BENDIG C., HEMPEL D. C., KRULL R. Effects of fluid dynamic induced shear stress on fungal growth and morphology. Process Biochemistry, Vol 41, N° 10, 2006, p. 2113-2117.

KESAVAN, P., LAW, V. J. Practical identifiability of parameters in Monod kinetics and statistical analysis of residuals. Biochemical Engineering Journal. Vol 24, N° 2, 2005, p. 95-104.

KEßLER, MICHAEL. HENS, J. G., FURUSAKI, SHINTARO. The effect of the aggregate size on the production of ajmalicine and tryptamine in Catharanthus roseus suspension culture. Enzyme and Microbial Technology, Vol 24, N's 5-6, 1999, p. 308-315.

KREBSER V, MOYER H. A., FIECHTER A. A comparison between the performance of continuously stirred tank bioreactors in a TORUS bioreactor with respect to highly viscous culture broths. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. Vol 43 N° 2, 1988, p. 107–116.

KRISTENSEN G. H., JANSEN J. la Cour, JORGENSEN PE. Batch test procedures as tools for calibration of the activated sludge model - a pilot scale demonstration. Water Science and Technology. Volume 37, N's 4-5, 1998, p . 235-242.

KUNAU W. H., DOMMES V., SCHULZ H., β-Oxidation of fatty acids in mitochondria, peroxisomes, and bacteria: A century of continued progress. Progress in Lipid Research, Vol 34, N°4, 1995, p. 267-342.

KUO, B. J., HANSELMAN, D. C. Matlab Tools for Control System Analysis and Design. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 1994.

LAGARDE, F., TUSSEAU-VUILLEMIN, M. H., LESSARD, P., HEDUIT, A., DUTROP, F., MOUCHOL, J.M. Variability estimation of urban wastewater biodegradable fractions by respirometry. Water Research, Vol 39, 2005, p. 4768-4778.

LANGMUIR Sodium salts of a-myristic acid alkyl esters in water: a thermodynamic study. Vol 16, 2000, p. 3777–3783.

LAPERTOT MILENA, PULGARÍN CÉSAR, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ PILAR, MALDONADO MANUEL I., PÉREZ-ESTRADA LEONIDAS, OLLER ISABEL, GERNJAK WOLFGANG, MALATO SIXTO. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. Water Research. Vol 40, N°5, 2006, p . 1086-1094.

LEFEBVRE X., PAUL E., MAURET M., BAPTISTE P., CAPDEVILLE B. Kinetic characterization of saponified domestic lipid residues aerobic biodegradation. Water Research, Vol 32, N°10, 1998, p. 3031-3038.

LEMMER, H., BAUMANN, M., Scum actinomycetes in sewage treatment plant. Part 2. The effect of hydrophobic substrate. Water Research. 1988, p. 22, 761-763.

LENGELER J. W.; DREWS G.; SCHLEGEL H. G. Biology of the Prokaryotes. Blackwell Science. 1999. Water Research, Vol 22, N°6, 1988, p. 761-763.

LESOUEF A., PAYRAUDEAU M., ROGALLA F., KLEIBER B. Optimizing nitrogen removal reactor configurations by on-site calibration of the IAWPRC Activated Sludge Model. Water Science and Technology. Vol 25, N°6. 1992, p. 105- 120.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. 3rd. John Wiley & Sons. New York. 1998.

LIN Y. P., HUANG G. H., LU H. W., HE L. Modeling of substrate degradation and oxygen consumption in waste composting processes. Waste Management. Vol 28, N°8. 2008, p. 1375-1385.

LINDBERG, C. F., CARLSSON, B. Estimation of the respiration rate and oxygen transfer function utilising a slow DO sensor. Water Science and Technology. Vol 33, N°1, 1996, p. 325–333.

LIU YS, WU J. Y., HO K-P. Characterization of oxygen transfer conditions and their effects on Phaffia rhodozyma growth and carotenoid production in shake-flask cultures. Biochemical Engineering Journal. Vol 27, N°3, 2006 , p. 331-335.

LIU, QINGWEI. MANCL, KAREN. TUOVINEN, OLLI H. Biomass accumulation and carbon utilization in layered sand filter biofilm systems receiving milk fat and detergent mixtures. Bioresource Technology, Vol 89, N°3, 2003, p. 275- 279.

LIWARSKA-BIZUKOJCA EWA, SCHEUMANN RENÉ, DREWS ANJA, BRACKLOW UTE, KRAUME MATTHIAS. Effect of anionic and nonionic surfactants on the kinetics of the aerobic heterotrophic biodegradation of organic matter in industrial wastewater. Water Research, Vol 42, N°s 4-5, 2008, p. 923-930.

LIWARSKA-BIZUKOJC EWA, BIZUKOJC MARCIN. Effect of selected anionic surfactants on activated sludge flocs. Enzyme and Microbial Technology, Vol 39, 2006, p. 660-668.

LOPERENA LYLIAM, SARAVIA VERÓNICA, MURRO DAIMAN, FERRARI MARIO DANIEL, LAREO CLAUDIA. Kinetic properties of a commercial and a native inoculum for aerobic milk fat degradation. Bioresource Technology, Vol 97, N°16, 2006, p. 2160-2165.

LYNGGAARD-JENSEN A. Trends in monitoring waste water systems. Talanta, Vol 50, N° 4, 1999, Pages 707-716.

MAAZUZA Z. OTHMAN, LIQIANG DING, YI JIAO. Effect of Anionic and Non-ionic Surfactants on Activated Sludge Oxygen Uptake Rate and Nitrification. World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol 58, 2009.

MADIDAN, MICHAEL T., MARTINKO, JOHN M., PARKER, JACK. Brock. Biología de los microorganismos. Décima edición. Pearson Educación, S.A. 2004.

MAJEWSKA-NOWAK KATARZYNA, KOWALSKA IZABELA, KABSCH-KORBUTOWICZ MALGORZATA. Ultrafiltration of SDS solutions using polymeric membranes. Desalination, Vol 184, 2005, p. 415-422.

MALOY STANLEY R., GINSBURGH CHARLES L., SIMONS ROBERT W., NUN WILLIAM D. Transport of long and medium chain fatty acids by Escherichia coli K12. Journal Biological Chemistry, Vol 256, N°8, 1981, p. 3735- 3742.

MARANGA LUÍS, CUNHA ANTÓNIO, CLEMENTE JOÃO, CRUZ PEDRO, CARRONDO MANUEL J. T. Scale-up of virus-like particles production: effects of sparging, agitation and bioreactor scale on cell growth, infection kinetics and productivity. Journal of Biotechnology. Journal of Biotechnology, Vol 107, N°1, 2004, p. 55-64.

MARSILI-LIBELLIA, S., GUERRIZIO, S., CHECCHI, N. Confidence regions of estimated parameters for ecological systems. Ecological Modelling, Vol 165, N° 2-3, 2003, p. 127-146.

MARSILI-LIBELLIA, S., TABANIB, F. Accuracy analysis of a respirometer for activated sludge dynamic modelling S. Water Research, Vol 36, N°5, 2002, p. 1181-1192.

MARTINEZ J., BORZACCONI L., MALLO M., GALISTEO M., VINAS M. Treatment of slaughterhouse wastewater. Water Science and Technology, Vol 32, N° 12, 1995, p. 99-104.

MASSE, L., KENNEDY, K. J., CHOU, S., Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for oil particles in slaughterhouse wastewater. Bioresource Technology, Vol 77, N°2, 2001, p. 145-155.

MASSE, L., MASSE, D. I., KENNEDY, K. J., Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. Process Biochemistry, Vol 38, N°9, 2003, p. 1365-1372.

MATHEWS CHRISTOPHER K., AHERN KEVIN G., K. HOLDE E. VAN. Bioquimica 3ª Edición. Pearson Educación S. A. 2002.

MATSUI TORU, MIURA AKIRA, LIYAMA TOSHIO, SHINZATO NAOYA, MATSUDA HITOSHI, FURUHASHI KEIZO. Effect of fatty oil dispersion on oil-containing wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials B118, 2005, p. 255-258.

MATTHEW J. SCOTT, MALCOLM N. JONES. The biodegradation of surfactants in the environment. Biochimica et Biophysica Acta 1508. 2000, p. 235-25.

MENDOZA-ESPINOZA, L. STEPHENSON, T. Grease biodegradation: is bioaurgmentation more effective than natural populations for start-up?. Water Science and Technology. Vol 34, N°s 5-6, 1996, p. 303-308.

METCALF & EDDY. Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, Vertido y Reutilización. Mc Graw-Hill Interamericana de España, S. A. Madrid. 1998.

MICHAELS, J. D., MALLIK, A. K., PAPOUTSAKIS, E. T., Sparging and agitation-induced injury of cultured animals cells: docell-to-bubble interactions in the bulk liquid injure cells?. Biotechnology Bioengineering. Vol 51, N°4, 1996, p . 399-409.

MINKEVICH I. G., ANDREYEV, S. V. EROSHIN, V. K. The effect of two inhibiting substrates on growth kinetics and cell maintenance of the yeast Candida valida. Process Biochemistry, Vol 36, N°3, 2000, p. 209-217.

MIRON Y., ZEEMAN G., VAN LIER J. B., LETTINGA G. The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. Water Research, Vol 34, N°5, 2000, p. 1705-1713.

MONTGOMERY, DOUGLAS C. Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Ibeoroamerica, S.A. de C.V. 1991.

MORAES M. C. F., ROMANELLI M. F., SENA H. C., PASQUALINI DA SILVA G., SAMPA M. H. O., BORRELY S. I. Whole acute toxicity removal from industrial and domestic effluents treated by electron beam radiation: emphasis on anionic surfactants. Physics and Chemistry, Vol 71, N°s 1-2, 2004, p. 463-465.

MOREIRA, JOSE L. CRUZ, PEDRO E., SANTANA, PAULA C. Formation and disruption of animal cell aggregates in stirred vessels: mechanisms and kinetic studies. Chemical Engineering Science, Vol. 50, N°17, 1995, p. 2747- 2764,

MORENO IVÁN, BETANCUR MANUEL J., PÉREZ JAIME, JIMÉNEZ LEONARDO, MORENO JAIME A., BUITRÓN GERMÁN. Degradación de altas concentraciones de compuestos fenólicos en un biorreactor discontinuo con alimentación óptimamente controlada. XI Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Mérida, Yucatán. 2003.

MORGENROTH, E., ARVIN, E., VANROLLEGHEM, P. The use of mathematical models in teaching wastewater treatment engineering. Water Science and Technology. Vol 5, N°6, 2002, p. 229-233.

MORK, MARIT. Formation Rate Of Natural Gas Hydrate. Doctoral Thesis. Norwegian University of Science and Technology. Deparment of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. 2002.

MORTAZAVI S. B., KHAVANIN A., MOUSSAVI G., AZHDARPOOR A. Removal of Sodium Dodecyl Sulfate in an Intermittent Cycle Extended Aeration System. Pakistan Journal of Biological Sciences, Vol 11, 2008, p. 290-293

MUELLER, J. A., BOYLE, W. C., POPEL, H. J., Aeration: Principles and Practice. CRC Press, Boca Raton. 2002.

MUÑOZ R., GUIEYSEE B. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous, contaminants: a review. Water Research, Vol 40, N° 15, 2006, p. 2799-2815.

NADAIS H., CAPELA I., ARROJA L., DUARTE A. Treatment of dairy wastewater in UASB reactors inoculated with flocculent biomass. Water SA, Vol 31, N°4, 2005, p. 603-607.

NAKHLA, G. AL-SABAWI, M. BASSI, A. LIU, V. Anaerobic treatability of high oil and grease rendering wastewater, Journal of Hazardous Materials, Vol 102, N°s 2-3, 29 2003, p. 243-255.

NAKHLA, G. LIU, VICTOR. BASSI, A. Kinetic modeling of aerobic biodegradation of high oil and grease rendering wastewater. Bioresource Technology, Vol 97, N° 1, 2006, p. 131-139.

NUHOGLU, A., KESKINLER, B., YILDIZ, E. Mathematical modelling of the activated sludge process-the Erzincan case. Process Biochemistry, Vol 40, N° 7, 2005, p. 2467-2473.

NUNN, W., NUNN, D. A molecular view of fatty acid catabolism in Escherichia coli. Microbiological Reviews 50, 1986, p. 179-192.

OLLER, S. MALATO, SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. The Science of the Total Environment. 2010.

OLSSON, G., NEWELL, B., Wastewater Treatment Systems: Modelling, Diagnosis and Control. IWA, London. 1999.

ORUPOLD, K., MASIRIN, A. y TENNO, T. Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by respirometry. Chemosphere, Vol 44, N° 5, 2001, p. 1273-1280.

PARÉS, RAMÓN, JUÁREZ GIMÉNEZ, Antonio. Bioquímica de los microorganismos. Editorial Reverté S. A. 1997.

PEARSON, S. D. ACKERMAN, R. A., SEAGRAVE, R. C. The energetics of embryonic growth and development. Oxygen consumption, biomass growth, and heat production. Journal of Theoretical Biology Vol 152, N° 2, 21, 1 991, p. 233-240.

PEREIRA M. A., PIRES O. C., MOTA M., ALVES M. M. Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitic acid as a key intermediate. Water Science and Technology. Vol 45, N°10, 2002, p. 139-144.

PETERSEN, B., GERNAEY K., HENZE, M., VANROLLEGHEM, P. A., Calibration of activated sludge models: a critical review of experimental designs. In: Agathos, S. N., Reineke, W. (Eds.), Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and

Modelling, Waste Gas Handling. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (NL), 2003. p. 101-186.

PETERSEN, B., GERNAEY, K., VANROLLEGHEM, P. A. Improved theoretical identifiability of model parameters by combined respirometric–titrimetric measurements. A generalization of results. In: Proceedings of the IMACS Third Symposium on Mathematical Modelling, Vienna, Austria, Vol. 2, 2002, p. 639-642.

PINCHES A., PALLENT L. J. Rate and yield relationships in the production of xanthan gum by batch fermentations using complex and chemically defined growth media. Biotechnology Bioengineering, Vol 28, N°10, 1986, p. 1484 -1496.

PIRT, S. J.. Principles of Microbe and Cell Cultivation. Blackwel l Scientific Publications, 1965.

POHJANPALO, H. System identifiability based on the power series expansion of the solution. Mathematical Biosciences, Vol 41, N°s 1-2 , 1978, p. 21-33.

PRICE N., STEVENS L. Fundamentals of Enzymology: Cell and Molecular Biology of Catalytic Proteins. Oxford University Press. 1999.

PULGARÍN C., KIWI J. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. Chimia, 1996, p. 50-55.

PUTHLI M. S., RATHOD V. K., PANDIT A. B. Gas–liquid mass transfer studies with triple impeller system on a laboratory scale bioreactor. Biochemical Engineering Journal. Vol 23, N°1, 2005. p. 25-30.

QUEMENEUR M., MARTY Y., Fatty acids and sterols in domestic wastewater. Water Research, Vol 28, N°5, 1994, p. 1217-1226.

QUINTEROS, R., Ingeniería Bioquímica, Editorial Alhambra Mexicana S.A., México, 1981.

RAMALHO R., Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté S. A., 1996.

RAND, G. M. Fundamental of Aquatic Toxicology: effects, environmental fate and risk assesment, 2nd edition. Taylor & Francis, London. 1995.

RATLEDGE C., Microbial oxidation of fatty alcohols and fatty acids. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. Vol. 55, 1992, p. 399-400.

RAUNKJAER K., HVITVED-JACOBSEN T., NIELSEN P. H., Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater. Water Research, Vol 28, N° 2, 1994, p. 251-262.

RED IBEROAMERICANA DE POTABILIZACIÓN Y DEPURACIÓN DEL AGUA. Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas. IWA ASM1, ASM2d.

REDDY K., DRYSDALE G. D., BUX F. Evaluation of activated sludge treatment and settleability in remediation of edible oil effluent. Water SA, Vol 29, N°3, 2003, p. 245-250.

REZIC, TONCI. SANTEK, BOZIDAR. NOVAK, SRPAN. MARIC, VLADIMIR. Comparison between the heterotrophic cultivation of Paracoccus denitrificans in continuous stirred tank reactor and horizontal rotating tubular bioreactor. Process Biochemistry, Vol 41, N° 9, 2006, p. 2024-2028.

RICHARDSON J. F., PEACOCK D. G. Chemical Engineering, Volume 3, 1994.

RODRÍGUEZ MANUEL G. Demanda bioquímica de oxígeno de efluentes con productos xenobióticos. Ingeniería del Agua. Vol. 5 N°4, 199 8, p. 47-54.

ROSEN, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley and Sons, New York. 1978.

ROSSO D., LARSON LE, STENSTROM MK. Surfactant effects on alpha factors in full-scale wastewater aeration systems. Water Science and Technology, Vol 54, N°10, 2006. p. 143-53.

ROSSO, DIEGO. STENSTROM MICHAEL K. Surfactant effects on a-factors in aeration systems. Water Research, Vol 40, N°7, 2006, p. 139 7-1404.

ROWE, G. E. MARGARITIS, A. WEI, N. Specific oxygen uptake rate variations during batch fermentation of Bacillus thuringiensis subspecies kurstaki HD-1. Biotechnology Progress. Vol 19, N°5, 2003, p. 1439-1443.

RUDOLPH L., SCHÄFER M., ATIEMO-OBENG V., KRAUME M. Experimental and numerical analysis of power consumption for mixing of high viscosity fluids with a co-axial mixer. Chemical Engineering Research and Design. 2007.

SAATCI, Y., ARSLAN, E.I., KONAR, V. Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by UASB reactor. Bioresource Technology, Vol 87, N° 3, 2003, p. 269-272.

SÁNCHEZ MIRÓN ASTERIO, CERÓN GARCÍA MARIE-CARMEN, GARCÍA CAMACHO FRANCISCO, MOLINA GRIMA EMILIO, CHISTI YUSUF. Growth and biochemical characterization of microalgal biomass produced in bubble column and airlift photobioreactors: studies in fed-batch culture. Enzyme and Microbial Technology, Vol 31, N°7, 2002, p. 1015-1023.

SANTOS V. E., GALDEANO C., GÓMEZ E., ALCON A., GARCIA-OCHOA F. Oxygen uptake rate measurements both by the dynamic method and during the process growth of Rhodococcus erythropolis IGTS8: modelling and difference in results. Biochemical Engineering Journal, Vol 32, N°3, 2006, p. 198-204 .

SARAVANAN, PICHIAH. PAKSHIRAJAN, K. SAHA, PRABIRKUMAR. Batch growth kinetics of an indigenous mixed microbial culture utilizing m-cresol as the sole carbon source. Journal of Hazardous Materials Vol 162, N° 1, 2009, p. 476-481.

SARKAR UJJAINI, DWAIPAYAN DASGUPTA, TRINA BHATTACHARYA, SANDIP PAL, TAMAGHNA CHAKROBO. Dynamic simulation of activated sludge based wastewater treatment processes: Case studies with Titagarh Sewage Treatment Plant, India. Desalination 252, 2010, p. 120-126.

SONG QING, COUZIS ALEXANDER, SOMASUNDARAN PONISSERIL, MALDARELLI CHARLES. A transport model for the adsorption of surfactant from micelle solutions onto a clean air/water interfase in the limit of rapid aggregate disassembly relative to diffusion and

supporting dynamic tension experiments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol 282-283, 2006, p. 162-182.

SPANJERS H, VANROLLEGHEM P. A., Respirometry as a tool for rapid characterisation of wastewater and activated sludge. Water Science and Technology, Vol 31, N°2, 1995, p. 105-114.

SPANJERS H., VANROLLEGHEM P. A., OLSSON G. and DOLD P. L. Respirometry in control of the activated sludge process: principles. IAWQ scientific and tecnical report N° 7, IAWQ Task Group on Respirometry, IAWQ, London, UK, 1998, p. 48.

SPANJERS, H., OLSSON, G., KLAPWIJK, A. Determining influent shortterm biochemical oxygen demand by combined respirometry and estimation. Vol 28, N° 7, 1994, p. 1571-1583.

STANDARD METHODS. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21st edition). American Public Health Association, NW, Washington DC, EEUU. 2005.

STEBER J., WIERICH P. Properties of hydroxyethano diphosphonate affecting environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. Chemosphere Vol 15, 1986, p. 929-945.

STEWART, P., RAQUEPAS, J. Implications of reaction-diffusion theory for the disinfection of microbial biofilms by reactive antimicrobial agents. Chemical Engineering Science, Vol. 50, N°19, p. 3099-3104.

STRYDOM J. P., MOSTERT J. F., BRITZ T. J., Anaerobic treatment of a synthetic dairy effluent using a hybrid digester. Water SA, Vol 21, N°2, 1995, p. 125-130.

SUNG T. OH, ALASTAIR D. MARTIN. Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: Thermodynamic equilibrium consideration. Process Biochemistry, Vol 45, 2010, p. 335-345.

SURMACZ-GÓRSKA J., GERNAEY K., DEMUYNAK C., VAHROLLEGNEM P. AND VERSTRAETE W. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements. Vol 30, N°5, 1996, p. 1228-123 6.

SZEKELY, VON J., THEMELIS, N. J. Rate Phenomena in Process Metallurgy. Chemie Ingenieur Technik – CIT. Vol 44, N°9, 1971, p. 640 .

TAGUCHI H, HUMPHREY A. E. Dynamic measurement of the volumetric oxygen transfer coefficient in fermentation systems. Journal of Fermentation and Bioengineering Vol 44, 1966, p. 881-889.

TALENS-ALESSON F. I. Binding of pesticide 2,4-D to SDS and AOS micellar floculates. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol 180, N's 1-2, 2001, p. 199-203.

TANFORD, C. The Hydrophobic Effect, second ed., Wiley, New York, 1980.

TISINGER, J. L., DRAKOS, D. J. Use of respirometry to evaluate the efficacy of biological products for the biodegradation of wastewater grease and oil. Paper 49. 51st Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Chelsea, 1996, p. 473-481.

TOBAJAS, MONTSERRAT, GARCIA-CALVO, ELOY. Determination of biomass yield for growth of Candida utilis on glucose: Black box and metabolic descriptions. World Journal of Microbiology and Biotechnology. Vol 15, N°4, 19 99.

MATSUIA TORU, MIURA AKIRA, LIYAMA TOSHIO, SHINZATO NAOYA, MATSUDA HITOSHI, FURUHASHI KEIZO. Effect of fatty oil dispersion on oil-containing wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials B118. 2005, p. 255-2580.

TRIVENI B., VISHWANADHAM B., MADHAVI T., VENKATESHWAR S. Mixing studies of non-Newtonian fluids in an anchor agitated vessel. Chemical Engineering Research and Design 88. 2010, p. 809-818.

TRUJILLO M. A., VALDEZ N. A. El estrés hidrodinámico: Muerte y daño celular en cultivos agitados. Revista Latinoamericana de Microbiología. Vol. 48, N°3-4. 2006, p. 269-280.

TSUJI, K. Surface Activity. Principles, Phenomena and Applications. Academic Press, Inc., San Diego. 1998.

TZORIS, A., HALL, E. A. H. Rapid detection of toxicity in wastewater: Recent developments with manometric respirometry. Analytica Chimica Acta 573–574, 2006, p. 147-157.

VADIVELU, VEL MURUGAN. KELLER, JÜRG. YUAN, ZHIGUO. Stoichiometric and kinetic characterization of Nitrosomonas sp. in mixed culture by decoupling the growth and energy generation processes. Journal of Biotechnology, Vol 126, N°3, 2006, p. 342-356.

VAN HOUTEN R.T., VAN AELTS A.C., LETINGA G. Aggregation of Sulphate-Reducing Bacteria and Homo-Acetogenic Bacteria in Lab-Scale Gas-Lift Reactors. Water Science Technology. Vol 32, N°8, p. 85-90.

VAN LOOSDRECHT M. C. M., HENZE M. Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation. Water Science and Technology. Vol 39, 1999, p. 107-117.

VAN'T RIET, K., Mass transfer in fermentation, trends in biotechnology, Trends in Biotechnology, Vol 1, N°4, 1983, p. 113-119.

VANROLLEGHEM PETER A., KONG ZAIDE, ROMBOUTS GUIDO, VERSTRAETE WILLY. An online respirographic biosensor for the characterisation of load and toxicity of wastewaters. Journal of chemical technology and biotechnology. Vol 59, 2004, p. 321-333.

VANROLLEGHEM P. A., SPANJERS H., PETERSEN B., GINESTET P., TAKACS I. Estimation of (combinations of) activated sludge model n°1 parameters and components by respirometry. Water Science and Technology Vol 39, N°1, 1999, p. 195-214.

VANROLLEGHEM, P. A., KEESMAN, K. J. Identification of biodegradation models under model and data uncertainty. Water Science and Technology. Vol 33, 1996, p. 91–105.

VANROLLEGHEM, P. A., VAN DAELE, M. DOCHAIN, D. Practical identifiability of a biokinetic model of activated sludge respiration. Water Research, Vol 29, N°11, 1995, p. 2561-2570.

VAN'T RIET, KLAAS. TRAMPER, JOHANNES. Basic Bioreactor Design. 1991.

VASHITZ O., SHEINTUCH M., ULITZUR S. Mass studies using cloned-luminous strain of Xanthomonas campestris. Biotechnol Bioeng Vol 34, 1989, p. 671-680.

VASHITZ O., SHEINTUCH M., ULITZUR S. Mass transfer, batch and continuous kinetics, in a luminous strain of Xanthomonas campestris. Chemical Engineering Science, Vol 43, N°8, 1988, p. 1883-1890.

WAGENER S., SCHINK B. Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. Water Research, Volume 21, Issue 5, 1987, p. 615-622.

WAKELIN, N. G. FORSTER, C.F. An investigation into microbial removal of fats, oils and greases, Bioresource Technology, Vol 59, N°1, 1997 , p. 37-43.

WHITE D. The Physiology and Biochemistry of Prokaryotes, 2ª edición. Oxford University Press. 1999.

YE-SHI CAO, GUY J. Alaerts. A model for oxygen consumption in aerobic heterotrophic biodegradation in dual-phase drainage systems. Water Research, Vol. 30, N°4, 1996. p. 1010-1022.

JIAO, Y. The effect of sodium dodecyl sulphate (SDS) and sodium dodecylbenzene sulphonate (SBS) on activated sludge oxygen uptake rate (OUR) and nitrification. Masters Thesis, School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, RMIT University. 2008.

YIN LI, RYSZARD J. CHRÓST. Microbial enzymatic activities in aerobic activated sludge model reactors. Enzyme and Microbial Technology, Vol 39, N°4, 2006, p. 568-572.

YOONG, E. T., LANT, P. A. Biodegradation of high strength phenolic wastewater using SBR. Water Science and Technology. Vol 43, N°3, 20 01, p. 299-306.

YUAN, YUAN, RAMIN R. Farnood. Strength and breakage of activated sludge flocs. Powder Technology. Vol 199, 2010, p. 111-119.

ZANA, R. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies, CRC Press, Boca Raton, 2005.

ZHANG CHUNLONG, KALLIAT T. VALSARAJ, W. DAVID CONSTANT AND DIPAK ROY. Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (CMCS). Water Research, Vol. 33, N°1, 1999, p. 115-124.

ANEXOS

ANEXO A Parámetros cinéticos simulados y experimentales de las diferentes mezclas de detergentes y grasas.

Tabla 5 Valores de los parámetros cinéticos hallados por simulación.

		60G 40D	60G 120D	140G 120D	140G 40D	100G 80D1	100G 80D2	100G 80D3	100G 23.44D	100G 136.56D	43.44G 80D	156.56G 80D
K	h^{-1}	0.000297	0.0292	0.02783	0.2696	0.1703	0.1698	0.1701	0.3423	0.003966	0.08245	0.00194
$u_{\max h_2}$	h^{-1}	0.02	0.001	0.054	0.375	0.474	0.47	0.468	0.67	0.75	0.0545	0.073
K_{s_2}	mg/l	100	50	30	353	765	780	772	543	329	452	595
Ki	mg/l	10	110	158	232	265	236	238	182	231	157	187
$m_{s_{s_2}}$	mg/l	0.000001	0.002	0.03	0.003005	0.000008	0.000009	0.0000092	0.000009	0.0098	0.00075	0.000076
Y_{h_2}	mg/mg	0.045	0.015	0.403	0.345	0.000295	0.0003	0.00031	0.05	0.92	0.015	0.012
Y_{h_3}	mg/mg	0.032	0.021	0.127	0.321	0.25	0.27	0.265	0.85	0.031	0.81	0.29
k_3	mg/l.h	0.001	0.03	0.025	0.089	0.042	0.046	0.0445	0.0097	0.00067	0.064	0.067
Y_{ss_3}	mg/mg	0.004	0.015	1.42	2.73	0.371	0.38	0.375	0.93	0.15	0.023	0.46
$Y_{O_{x,1}}$	mgX/mgO_2	1.2	3.6	2.38	1.67	7.9	7.82	7.87	2.1	2.67	1.2	2.62
$Y_{O_{x,2}}$	mgX/mgO_2	1.002	0.5	1.52	1.35	1.8	1.85	1.76	3.7	1.96	1.58	1.89
$Y_{O_{x,e}}$	mgX/mgO_2	0.01	0.003	0.003	0.056	0.059	0.067	0.063	0.0007	0.009	0.056	0.00087
m_{O_2}	mg/l*h	0.0018	0.0032	0.089	0.065	0.054	0.051	0.053	0.045	0.091	0.039	0.047
Ke	h^{-1}	0.01	0.5	0.32	0.015	0.094	0.078	0.081	0.0007	0.0098	0.058	0.0064

Tabla 6 Valores de los parámetros cinéticos hallados experimentalmente.

		60G 40D	**60G 120D**	**140G 120D**	**140G 40D**	**100G 80D1**	**100G 80D2**	**100G 80D3**	**100G 23.44D**	**100G 136.56D**	**43.44G 80D**	**156.56G 80D**
DBO_5	**mg/l**	569	511	473	694	193	174	180	338	588	453	598
DQO	**mg/l**	10500	10990	13750	11660	10030	10030	10030	10570	12180	9640	12250
DBO_5/ DQO		0.054	0.046	0.034	0.060	0.019	0.017	0.018	0.032	0.048	0.047	0.049

ANEXO B Gráficos de crecimiento de biomasa, consumo de sustrato y oxígeno para las diferentes mezclas según diseño de experimentos.

Se muestra en línea discontinua el comportamiento del agua residual sintética la cual sirve como línea base, (eje Y en mg/l y eje X en horas).

Figura 42. Gráfico de crecimiento de biomasa 60 G- 40 D.

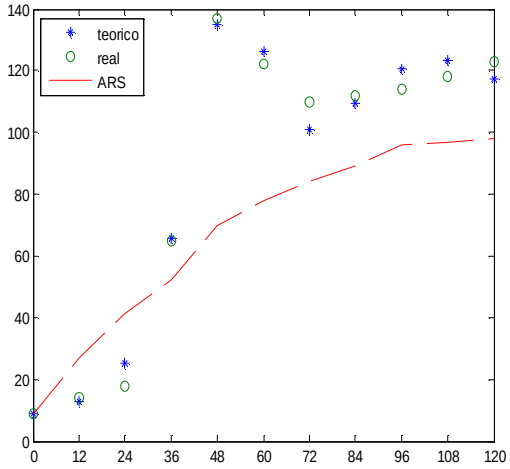


Figura 43. Gráfico de consumo de sustrato 60 G- 40 D.

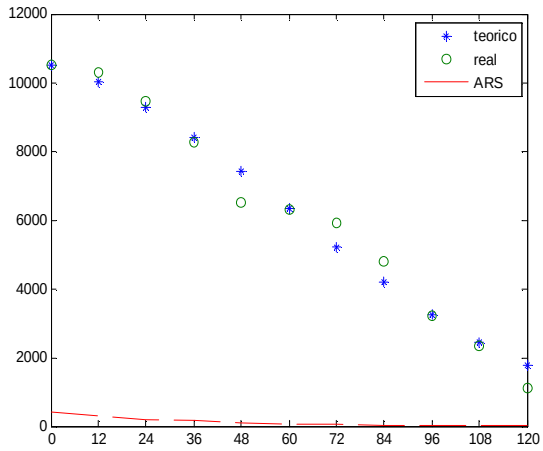


Figura 44. Gráfico de consumo de oxígeno 60 G- 40 D.

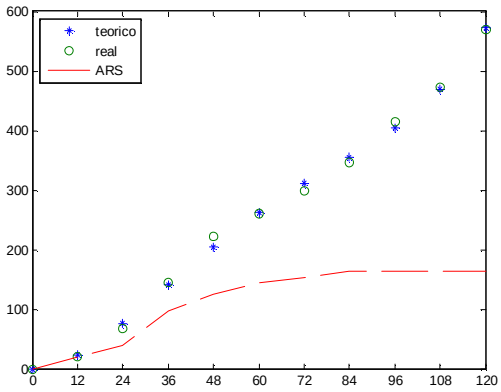


Figura 45. Gráfico de crecimiento de biomasa 60 G- 120 D.

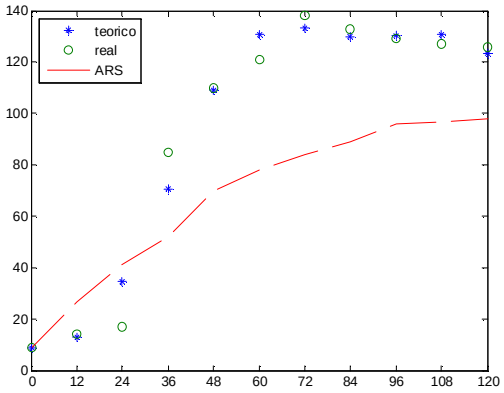


Figura 46. Gráfico de consumo de sustrato 60 G- 120 D.

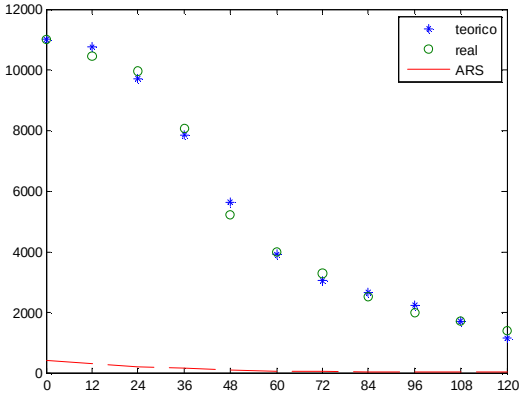


Figura 47. Gráfico de consumo de oxígeno 60 G- 120 D.

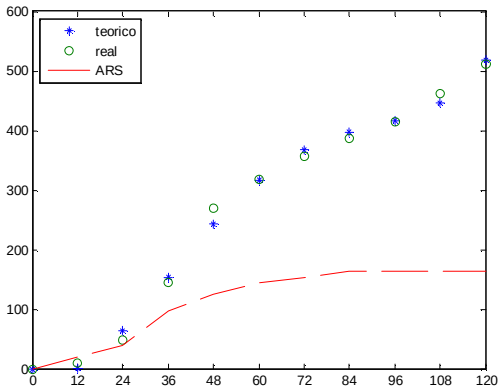


Figura 48. Gráfico de crecimiento de biomasa 140 G- 120 D

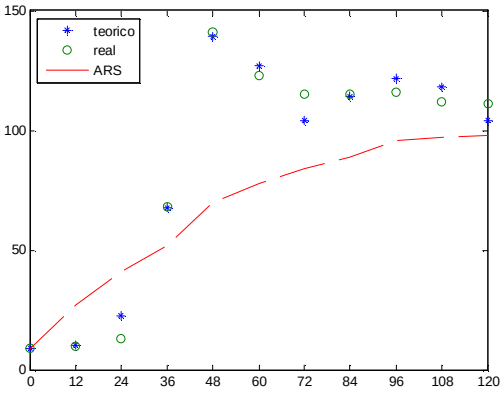


Figura 49. Gráfico de consumo de oxígeno 140 G- 120 D.

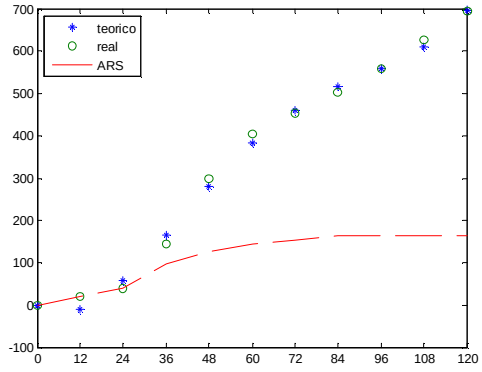


Figura 50. Gráfico de consumo de sustrato 140 G- 120 D.

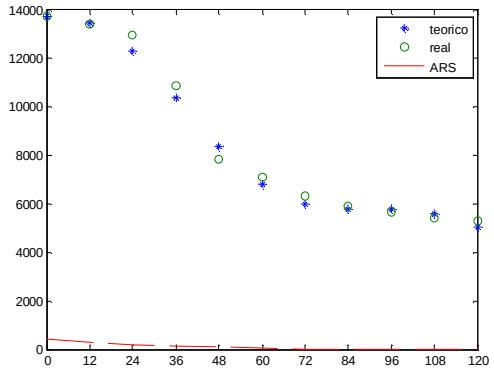


Figura 51. Gráfico de crecimiento de biomasa 140 G- 40 D.

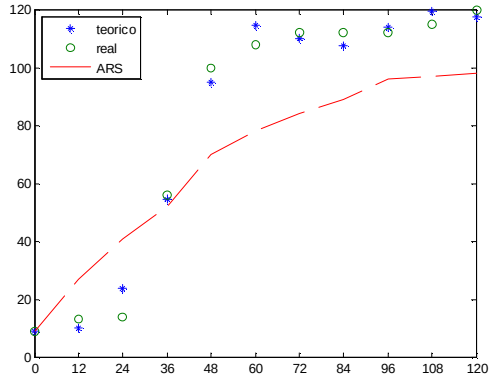


Figura 52. Gráfico de consumo de sustrato 140 G- 40 D.

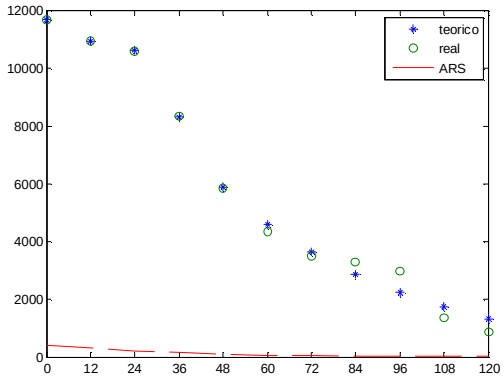


Figura 53. Gráfico de consumo de oxígeno 140 G- 40 D

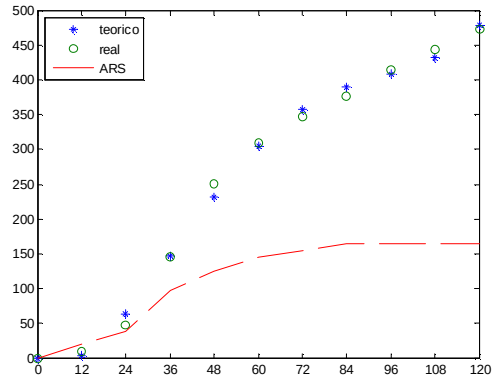


Figura 54. Gráfico de crecimiento de biomasa 100 G- 80 D.

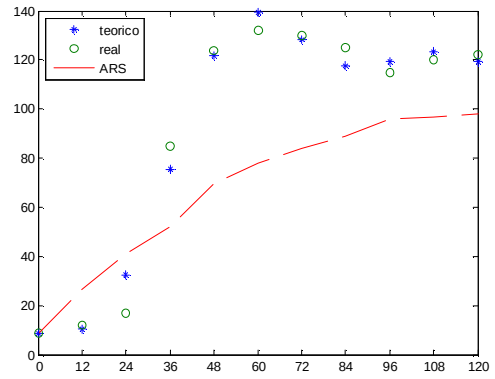


Figura 55. Gráfico de consumo de sustrato 100 G- 80 D

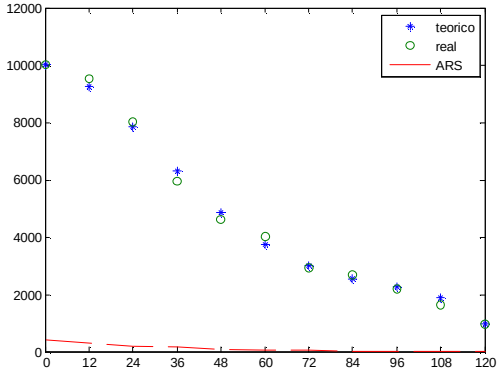


Figura 56. Gráfico de consumo de oxígeno 100 G- 80 D

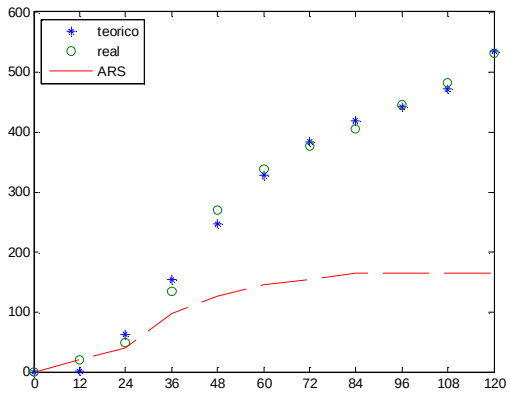


Figura 57. Gráfico de crecimiento de biomasa 100 G- 23.44 D.

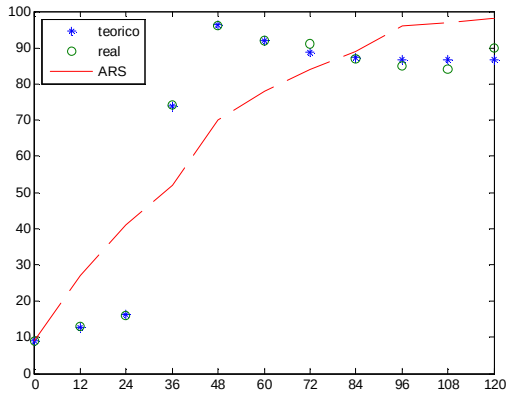


Figura 58. Gráfico de consumo de oxígeno 100 G- 23.44 D.

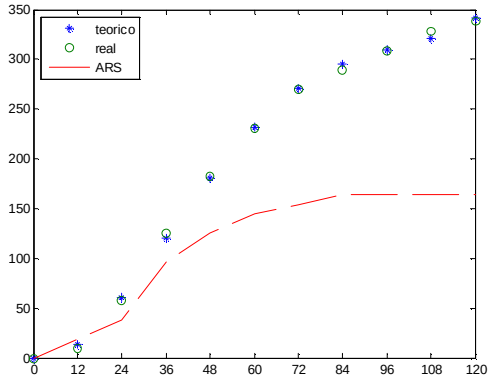


Figura 59. Gráfico de consumo de sustrato 100 G- 23.44 D.

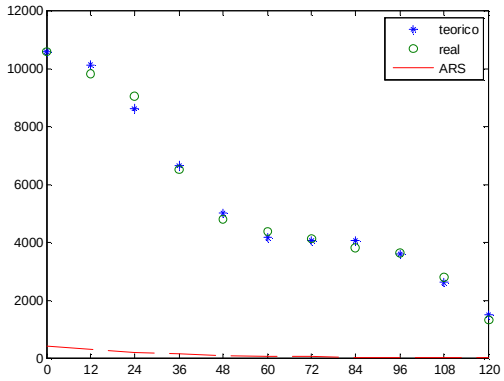


Figura 60. Gráfico de crecimiento de biomasa 100 G- 136.56 D.

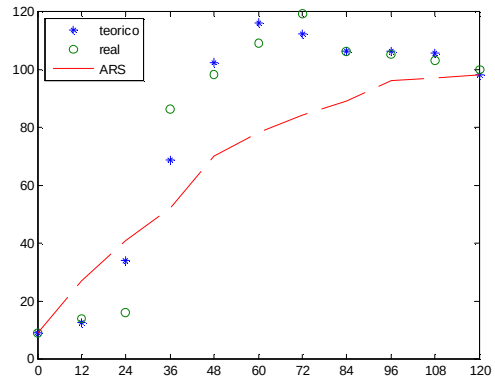


Figura 61. Gráfico de consumo de sustrato 100 G- 136.56 D.

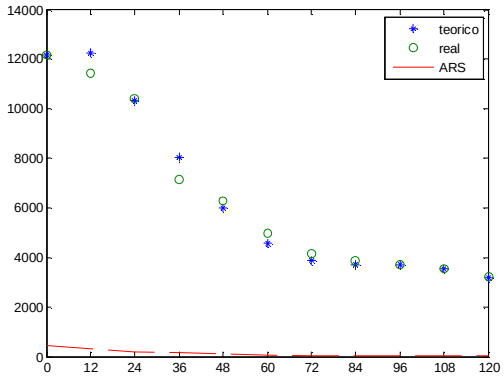


Figura 62. Gráfico de consumo de oxígeno 100 G- 136.56 D.

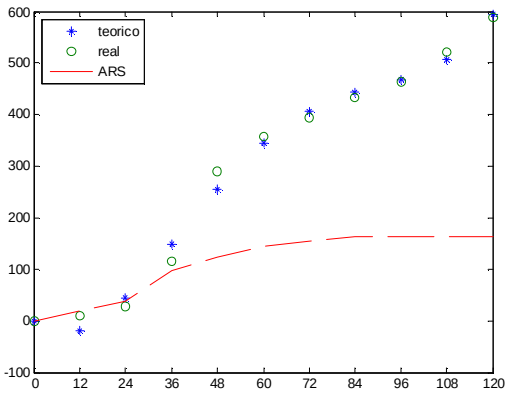


Figura 63. Gráfico de consumo de sustrato 43.44 G- 80 D.

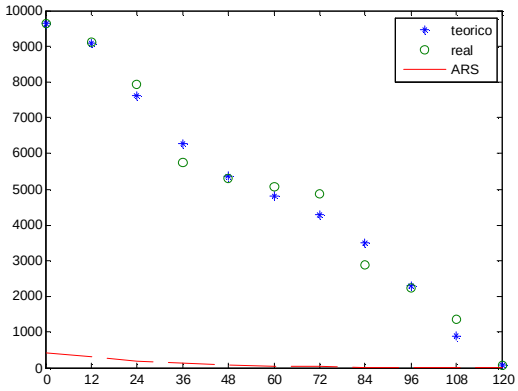


Figura 64. Gráfico de crecimiento de biomasa 43.44 G- 80 D.

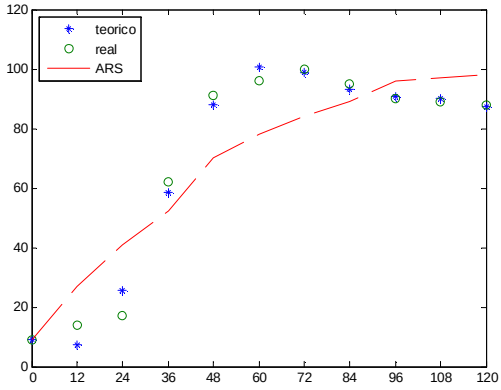


Figura 65. Gráfico de consumo de oxígeno 43.44 G- 80 D.

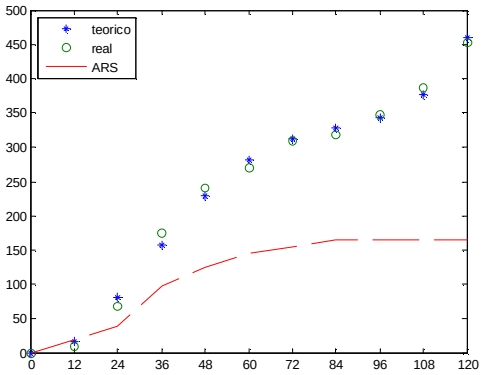


Figura 66. Gráfico de crecimiento de biomasa 156.56 G- 80 D.

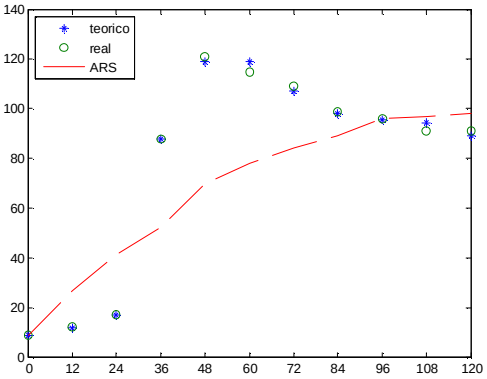


Figura 67. Gráfico de consumo de oxígeno 156.56 G- 80 D.

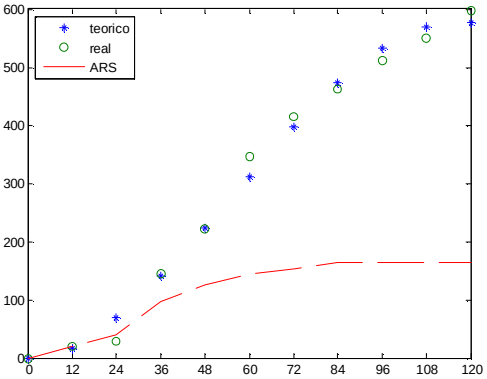
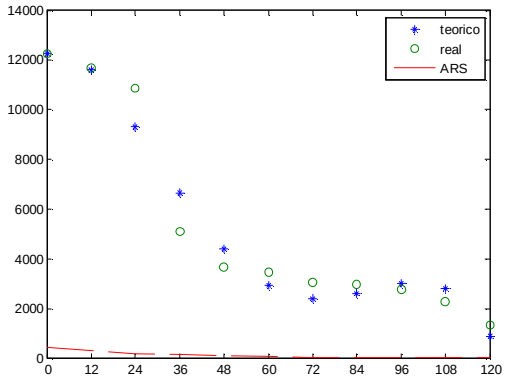


Figura 68. Gráfico de consumo de sustrato 156.56 G- 80 D.



ANEXO C Pruebas de laboratorio.

Biomasa:

El inóculo es un cultivo mixto de microorganismos comerciales estándar (varias cepas de pseudomonas y bacilos) recomendado para la degradación de grasas animales y vegetales. Para su preparación se disuelve 2,400 mg/l en agua destilada y se deja en agitación durante 4 horas, luego se decanta por cinco minutos y se usa el decantado para la fermentación.

El crecimiento de biomasa se le realizó a cada mezcla de la siguiente manera, se sembraron 11 frascos iguales para cada mezcla, luego cada día se retiraba un frasco y se le media el crecimiento de la biomasa a través de los SST, con los datos de los cinco días se gráfica el crecimiento de la biomasa.

Agua residual sintética:

Para preparar el agua residual sintética se utilizó la siguiente formula reportada en la literatura: (160 mg de peptona, 110 mg de extracto de carne, 30 mg de urea, 7 mg de NaCl, 4 mg de $CaCl_2.2H_2O$, 2 mg de $MgSO_4.7H_2O$, 28 mg de K_2HPO_4), esto con el fin de evitar interferencias de compuestos no deseados en el proceso (Ekama et al., 1986)

Caracterización del agua residual y las diferentes mezclas según los procedimientos del manual de métodos estándar, para conocer la composición de las mismas.

Se prepararon 11 mezclas (agua residual, detergente y grasa) para las pruebas de acuerdo con el diseño de experimentos (minimizando errores).

En cuanto a la operación del reactor de lodos activados a escala laboratorio, todos los análisis se efectuaron siguiendo las metodologías propuestas en los métodos estándar (Standar Methods, 2005).

Realización de ensayos en modo discontinuo:

Los ensayos se efectuaron en un reactor cilíndrico de acrílico con cuatro bafles, con una capacidad de 9 litros, un volumen útil 6 litros, provisto de aireación con un difusor de membrana de burbuja fina (planta San Fernando, ver Anexo F) además de un agitador mecánico. Las condiciones de cultivo fueron: 23 ℃, flujo de aire 3 L/min, 200 rpm y una población inicial de 2,400 mg/l de biomasa medidos como SST.

El cambio de la OUR y K_{la} a las diferentes mezclas preparadas, se realizó por el método dinámico mediante una prueba con una duración de 20 horas para cada mezcla, antes de iniciar las mediciones de oxígeno disuelto, se eliminó el oxígeno disuelto con nitrógeno gaseoso hasta una concentración conocida y estable de oxígeno disuelto, luego se reinicia la inyección de aire (oxígeno) y se mide constantemente la concentración de oxígeno disuelto registrando constantemente la transferencia de oxígeno (K_{la}), luego cuando se estabiliza la concentración de oxígeno disuelto, se suspende la inyección de aire y se comienza a registrar constantemente el consumo de oxígeno disuelto (OUR).

El seguimiento de los experimentos, consumo y transferencia de oxígeno, se realizó con un medidor de oxígeno disuelto (electrodo por luminiscencia LOD 101 marca HACH), este equipo tiene la particularidad de registrar y almacenar continuamente los valores de consumo y transferencia de oxigeno, por lo tanto, el equipo arroja de una vez las curvas en cada caso. Se realizaron experiencias por duplicado o triplicado a distintas concentraciones de las mezclas de detergentes y grasas para corroborar los valores registrados.

La variación simultánea del consumo de sustrato, el crecimiento de biomasa y el consumo de oxígeno se realizaron en un respirométro, el cual consta de unas botellas que van provistas de una tapa hermética dotada de un transductor de presión. Este se encarga de sensar la presión en el interior de la botella y de permitir su lectura mediante una caja electrónica que registra con precisión el valor de la presión, se colocan en una cámara de incubación a una temperatura de 20 ± 0.5 ℃. Diaria mente se puede realizar la lectura directa de la DBO pues el controlador, al llamar los datos, traduce la presión a cantidad de oxígeno consumido y la expresa en términos de mg/l.

La fijación del CO_2 producido en la botella es realizada en el seno mismo del líquido mediante el uso de lentejas de NaOH dispuestas en un recipiente suspendido internamente del cuello de la botella.

El controlador OxiTop® OC110 recoge los valores de presión de las cabezas de medición y los procesa, traduciendo la medida de presión a mg/l de oxigeno consumido.

ANEXO D Datos de consumo de oxígeno para de las diferentes mezclas de detergente y grasas.

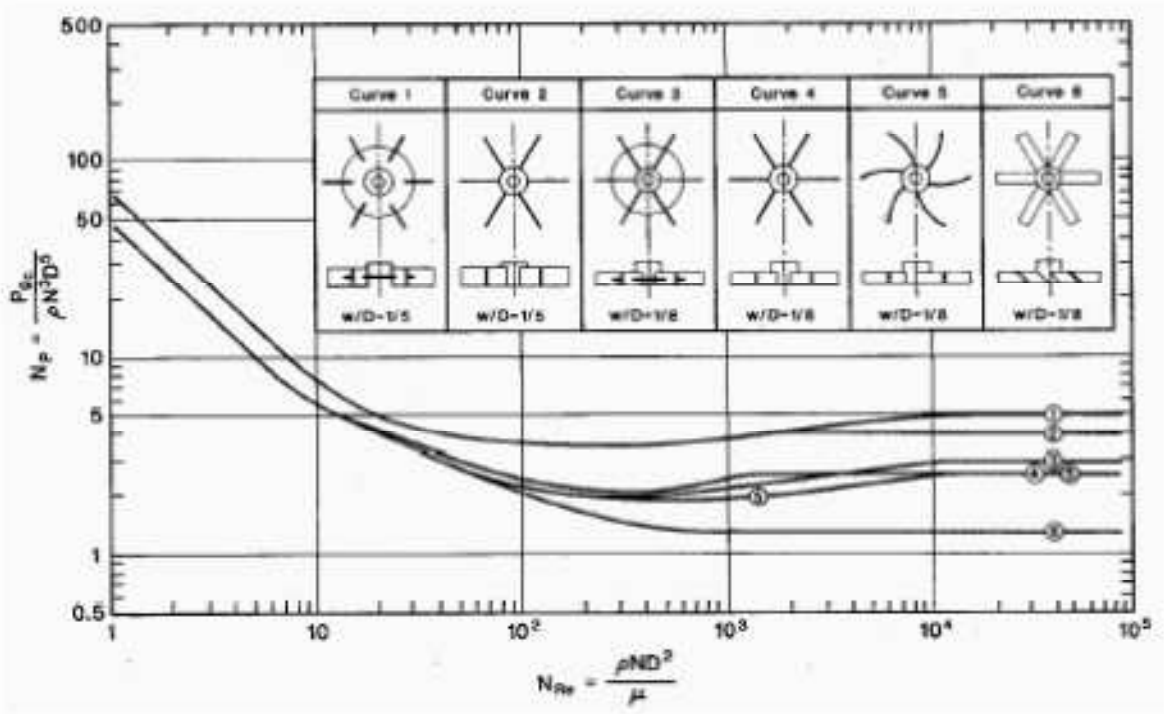
Tabla 7 Tabla de los valores de consumo de oxígeno hallados experimentales.

Tiempo	60 G – 40 D	60 G – 120 D	140 G – 120 D	140 G – 40 D	100 G – 80 D	100 G – 23,44 D	100 G – 136,56 D	43,44 G – 80 D	156,56 G – 80 D
Horas	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12	0,229	0,012	0,000	0,042	0,124	0,139	0,000	0,171	0,160
24	0,765	0,64	0,585	0,631	0,626	0,604	0,452	0,808	0,695
36	1,410	1,532	1,662	1,464	1,534	1,202	1,484	1,577	1,411
48	2,050	2,431	2,811	2,317	2,472	1,803	2,555	2,282	2,240
60	2,621	3,169	3,823	3,043	3,268	2,139	3,444	2,803	3,115
72	3,110	3,674	4,601	3,568	3,836	2,703	4,058	3,127	3,966
84	3,554	3,968	5,156	3,893	4,186	2,950	4,425	3,288	4,724
96	4,038	4,163	5,591	4,092	4,412	3,094	4,683	3,428	5,322
108	4,700	4,469	6,100	4,314	4,705	3,211	5,076	3,764	5,692
120	5,727	5,185	6,957	4,782	5,341	3,417	5,944	4,598	5,764

G: grasa, D: detergente

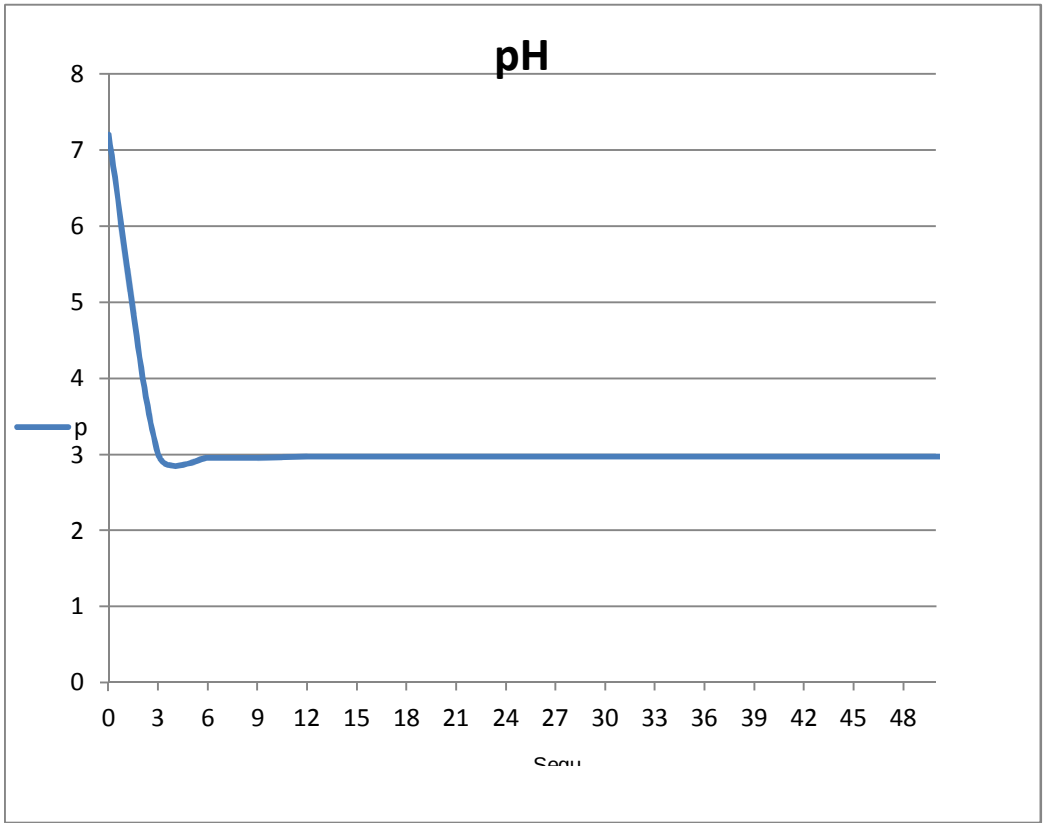
ANEXO E Correlaciones gráficas.

Figura 69. Número de potencia versus el número de Reynolds del impulsor para fluidos Newtonianos y diferentes impulsores (Mork, 2002).



ANEXO F Reactor utilizado y compresor automático para suministro de aire.

ANEXO G Resultados de la curva del trazador



ANEXO H Datos de las curvas de crecimiento de biomasa y consumo de sustrato para las diferentes mezclas de detergente y grasa.

Tabla 8 Datos de las curvas de crecimiento de biomasa y consumo de sustrato para las diferentes mezclas de detergente y grasa.

60 G 40 D			**60 G 120 D**			**140 G 120 D**			**140 G 40 D**		
ppm DQO soluble		**X**	**ppm DQO soluble**		**X**	**ppm DQO soluble**		**X**	**ppm DQO soluble**		**X**
t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l
0	10500	9	0	10990	9	0	13750	9	0	11660	9
12	10300	14	12	9890	30	12	13403	10	12	10940	13
24	9450	23	24	8345	50	24	12941	13	24	10589	16
36	8275	65	36	7745	85	36	10862	68	36	8328	56
48	6525	137	48	5224	110	48	7858	141	48	5830	100
60	6300	122	60	3978	121	60	7106	123	60	4331	108
72	5900	110	72	3297	138	72	6332	115	72	3498	112
84	4800	112	84	2516	133	84	5915	115	84	3264	112
96	3200	114	96	1986	129	96	5690	116	96	2965	112
108	2325	118	108	1702	127	108	5430	112	108	1352	115
120	1100	123	120	1403	126	120	5320	107	120	869	120

100 G1 80 D1			**100 G2 80 D2**			**100 G3 80 D3**			**100 G 23,44 D**		
ppm DQO soluble		**X**	**ppm DQO soluble**		**X**	**ppm DQO soluble**		**X**	**ppm DQO soluble**		**X**
t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l
0	10030	9	0	10030	9	0	10030	9	0	10570	9
12	9527	11	12	9460	12	12	9598	11	12	9304	17
24	8024	15	24	7968	17	24	8124	14	24	8638	25
36	5940	88	36	6002	85	36	5740	81	36	6495	68
48	4604	125	48	4652	124	48	4578	130	48	4797	94
60	4015	133	60	4020	132	60	4026	135	60	4353	89
72	2940	157	72	2878	159	72	2903	160	72	4132	85
84	2685	122	84	2690	125	84	2702	125	84	3821	82
96	2182	113	96	2200	115	96	2204	118	96	3643	80
108	1634	119	108	1599	120	108	1597	122	108	2789	84
120	954	126	120	1008	128	120	998	130	120	1320	90

Continuación de la Tabla 8.

100 G 136,56 D			43,44 G 80 D			156,56 G 80 D			ARS		
ppm DQO soluble		X	ppm DQO soluble		X	ppm DQO soluble		X	ppm DQO soluble		X
t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l	t (h)	mg/l	mg/l
0	12180	9	0	9640	9	0	12250	9	0	410	9
12	9177	47	12	6915	49	12	9289	42	12	306	27
24	7530	81	24	5933	73	24	7656	64	24	189	41
36	7126	86	36	5750	62	36	5104	88	36	146	52
48	6293	98	48	5315	56	48	3674	111	48	82	70
60	4974	109	60	5081	52	60	3450	105	60	42	78
72	4162	119	72	4870	50	72	3047	103	72	40	84
84	3850	106	84	2890	55	84	2950	91	84	26	89
96	3695	105	96	2225	60	96	2763	76,7	96	19	96
108	3525	103	108	1360	79	108	2265	83	108	17	97
120	3215	100	120	72	88	120	1330	91	120	14	98

ANEXO I Curvas de oxigeno.

Figura 70. Gráfica de las curvas de consumo y transferencia de oxígeno para las diferentes mezclas de D y G. ppm oxígeno vs tiempo (min).

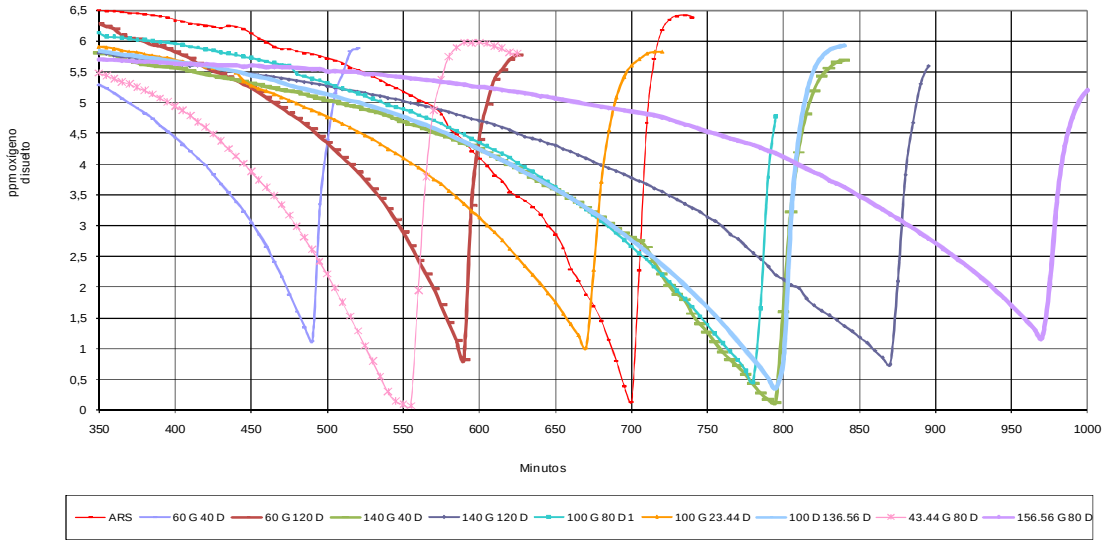


Figura 71. Gráfica de las curvas de consumo y transferencia de oxígeno para las grasa solamente. ppm oxígeno vs tiempo (min).

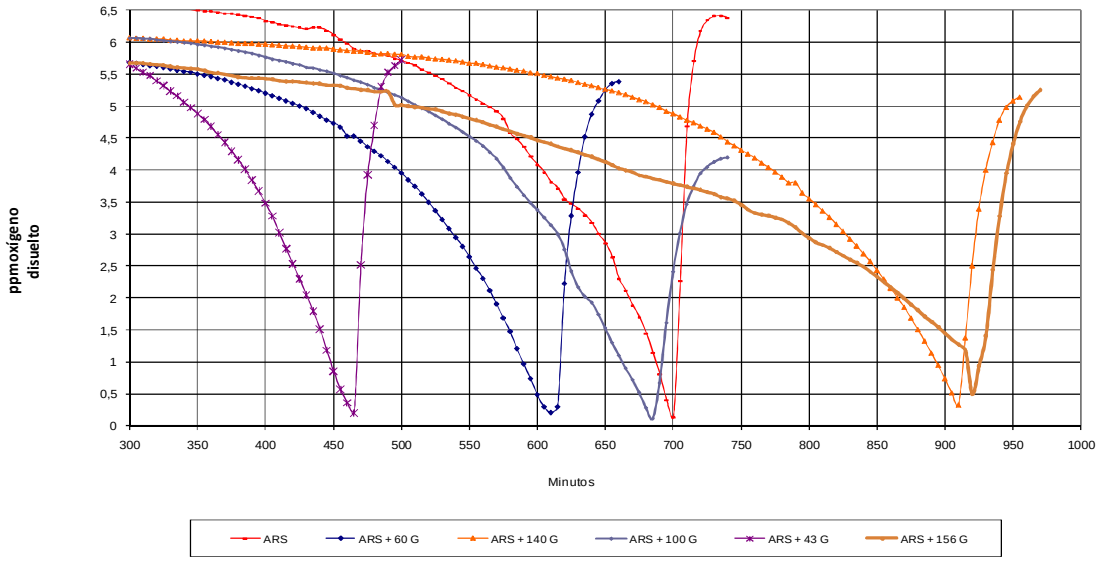


Figura 72. Gráfica de las curvas de consumo y transferencia de oxígeno para el detergente solamente. ppm oxígeno vs tiempo (min).

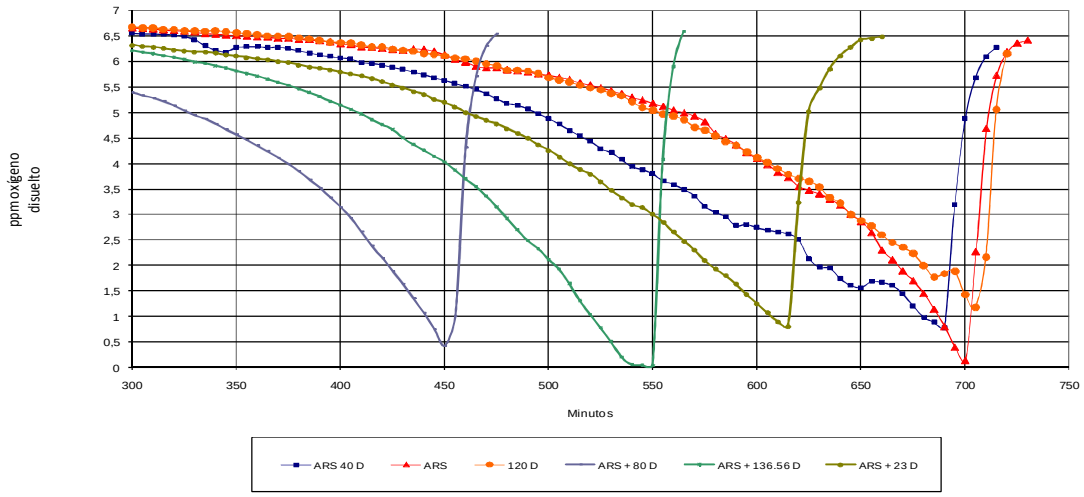
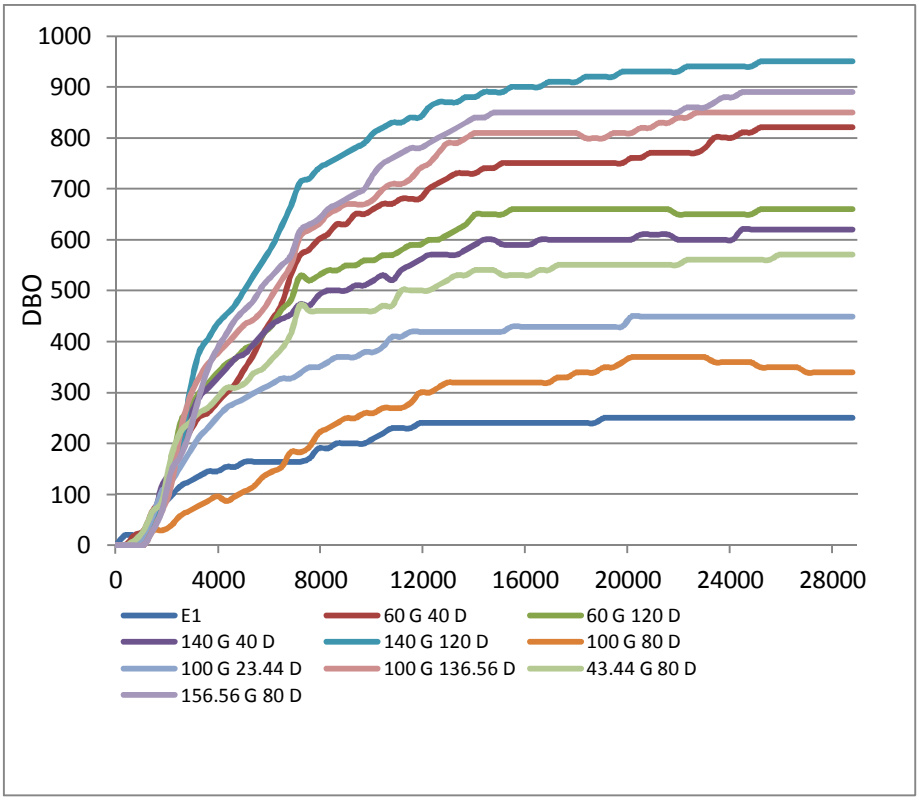


Figura 73. Gráfica de las curvas de DBO_5 para las mezclas de detergentes y grasas solamente. ppm DBO vs tiempo (min).



ANEXO J Parámetros cinéticos del modelo.

Figura 74. Superficie de respuesta para la DBO_5.

Goodness of fit:
SSE: 8.078e-026
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN

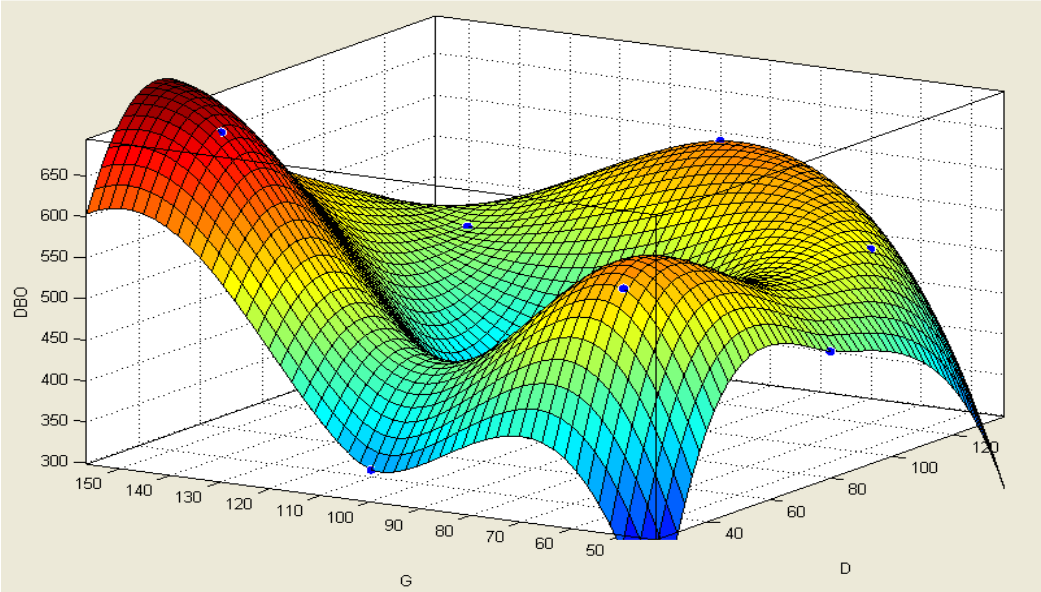


Figura 75. Superficie de respuesta para la constante cinetica para la fase tres K_3.

Goodness of fit:
SSE: 1.054e-033
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN

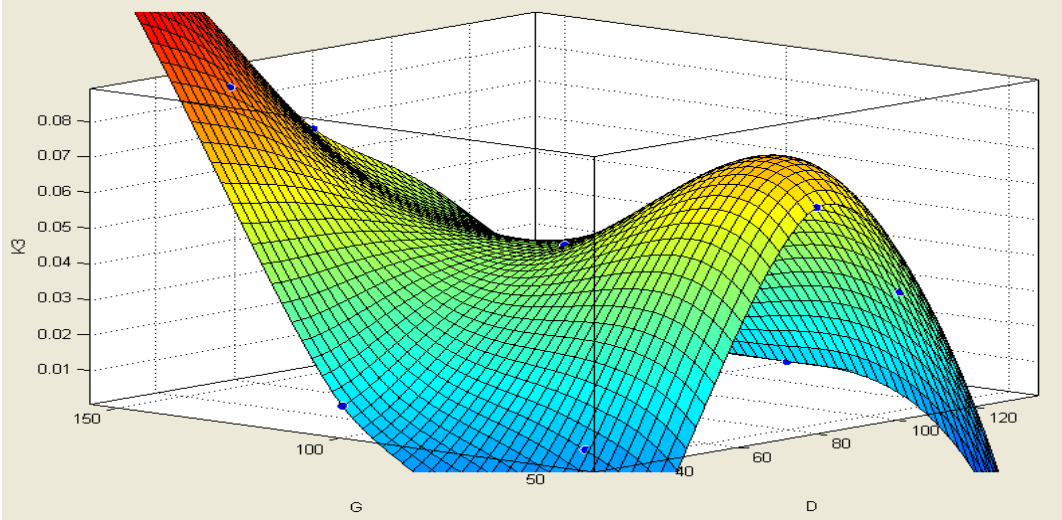


Figura 76. Superficie de respuesta para la constante de respiración endogena K_e.

Goodness of fit:
SSE: 9.335e-032
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN

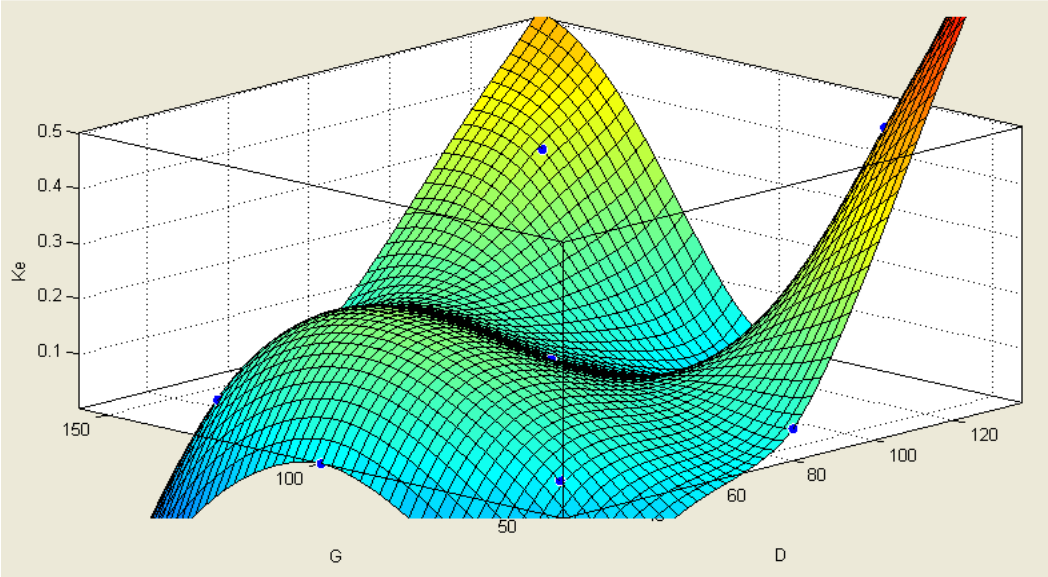


Figura 77. Superficie de respuesta para la constante de mantenimiento de la biomasa por sustrato m_s.

Goodness of fit:
SSE: 1.506e-034
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN

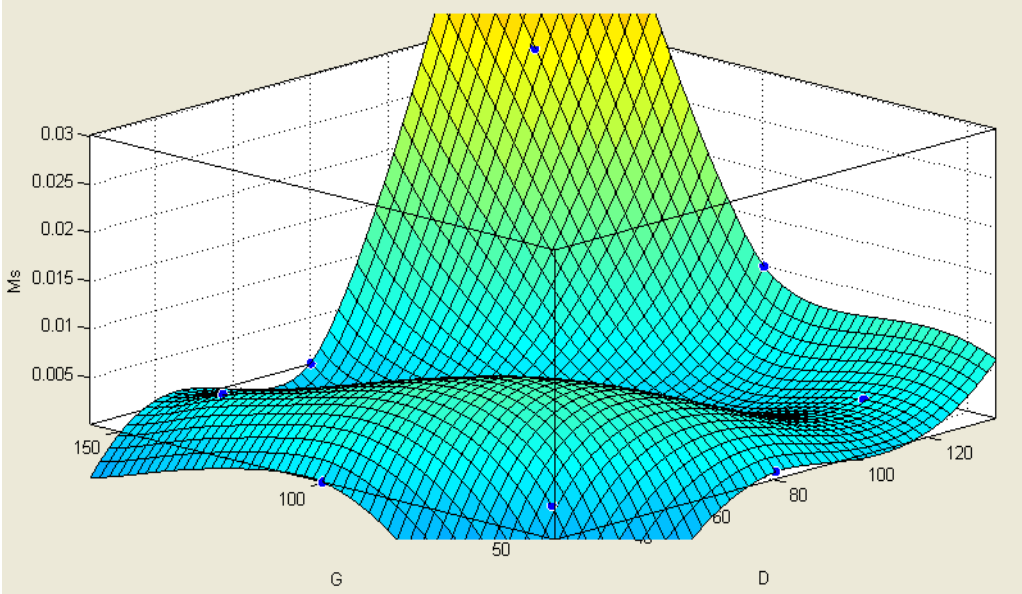


Figura 78. Superficie de respuesta para la constante de rendimiento de la biomasa $Y_{h2.}$

Goodness of fit:
SSE: 4.578e-031
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN

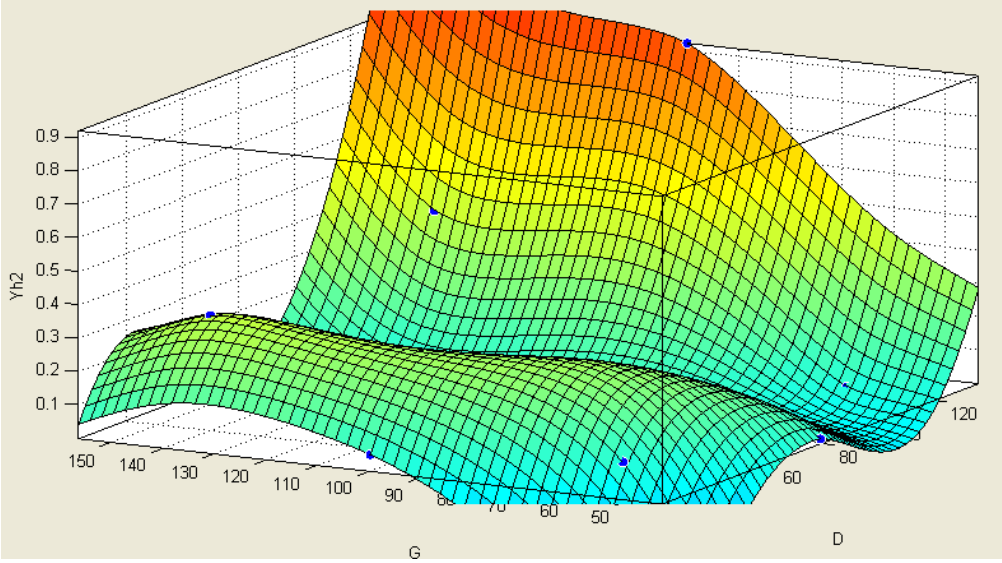


Figura 79. Superficie de respuesta para la constante de rendimiento de la biomasa $Y_{h3.}$

Goodness of fit:
SSE: 2.46e-031
R-square: 1
Adjusted R-square: NaN
RMSE: NaN

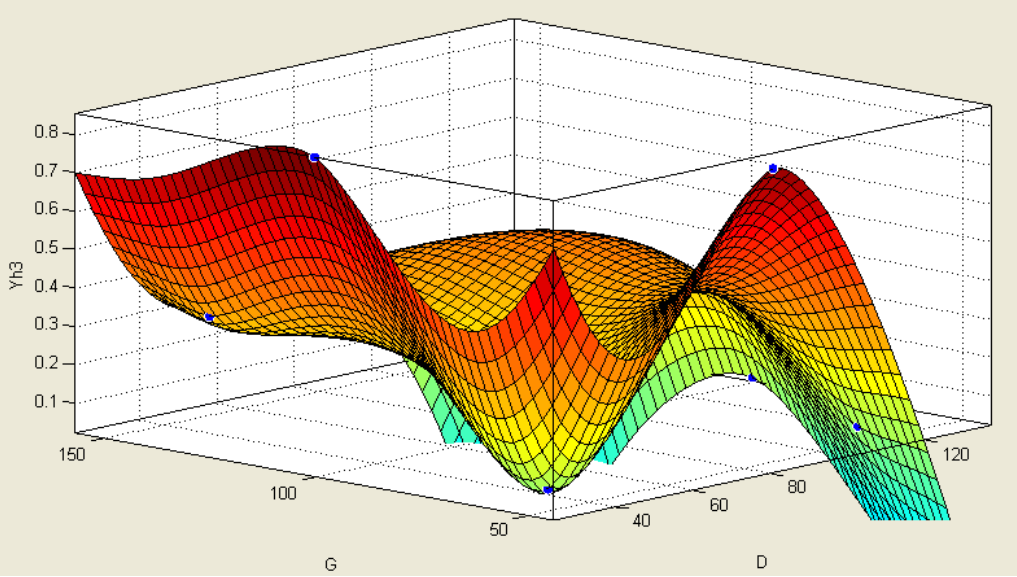


Figura 80. Superficie de respuesta para el coeficiente de rendimiento de conversión de sustrato $Y_{s3.}$

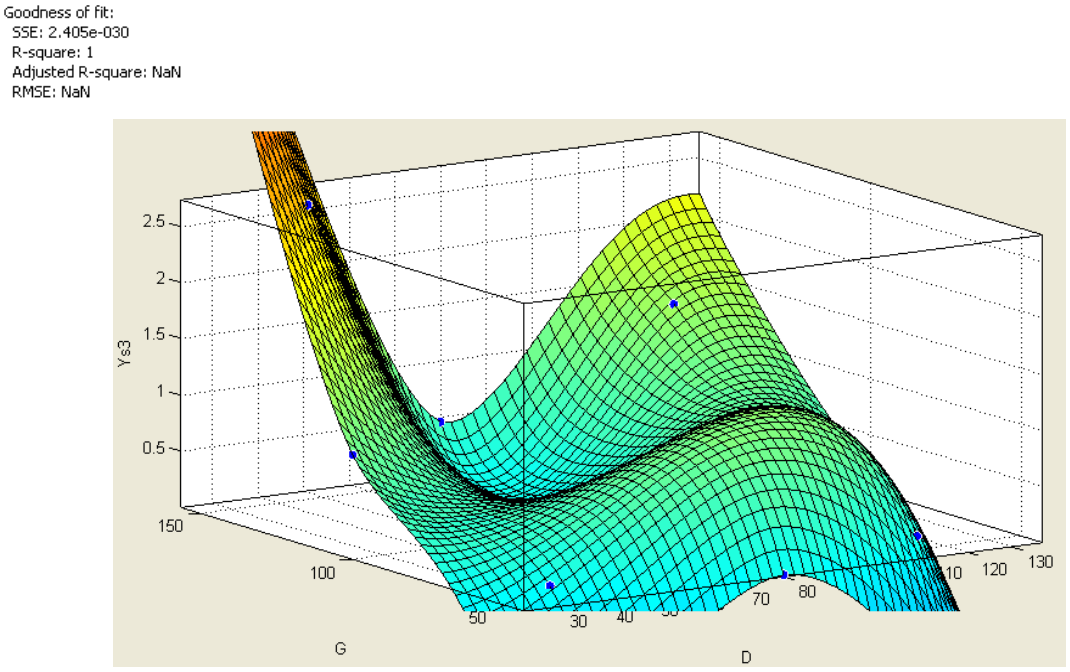


Figura 81. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno para mantenimiento de la biomasa $m_{o.}$

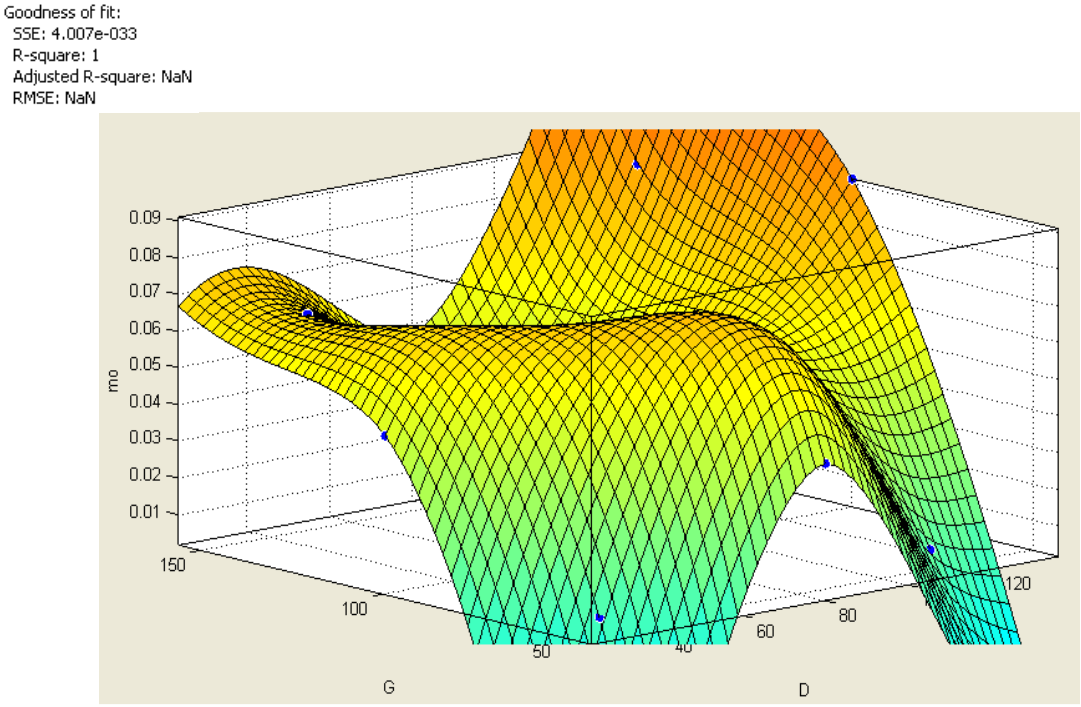


Figura 82. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno en la segunda fase de crecimiento de la biomasa $Y_{o,1.}$

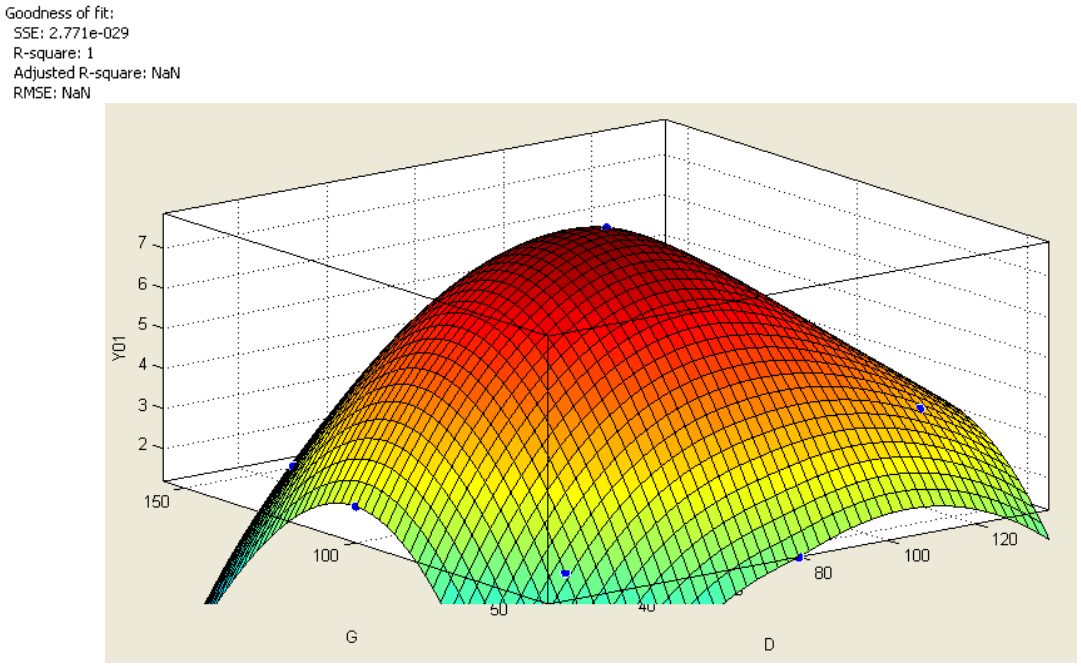


Figura 83. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno en la tercera fase de crecimiento de la biomasa $Y_{o,2.}$

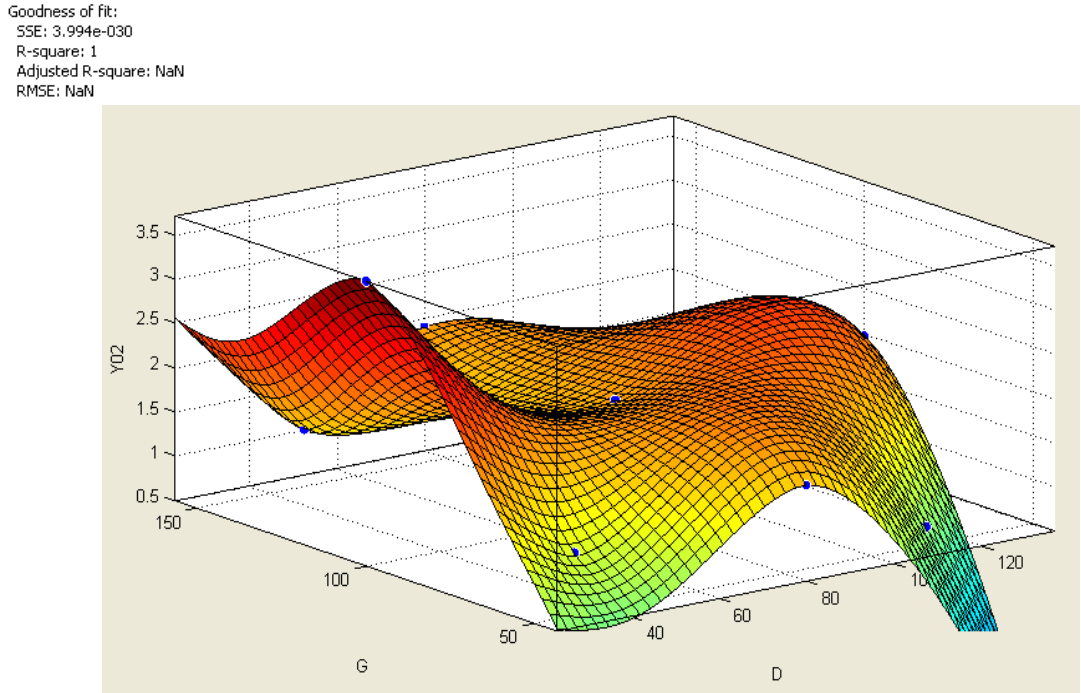
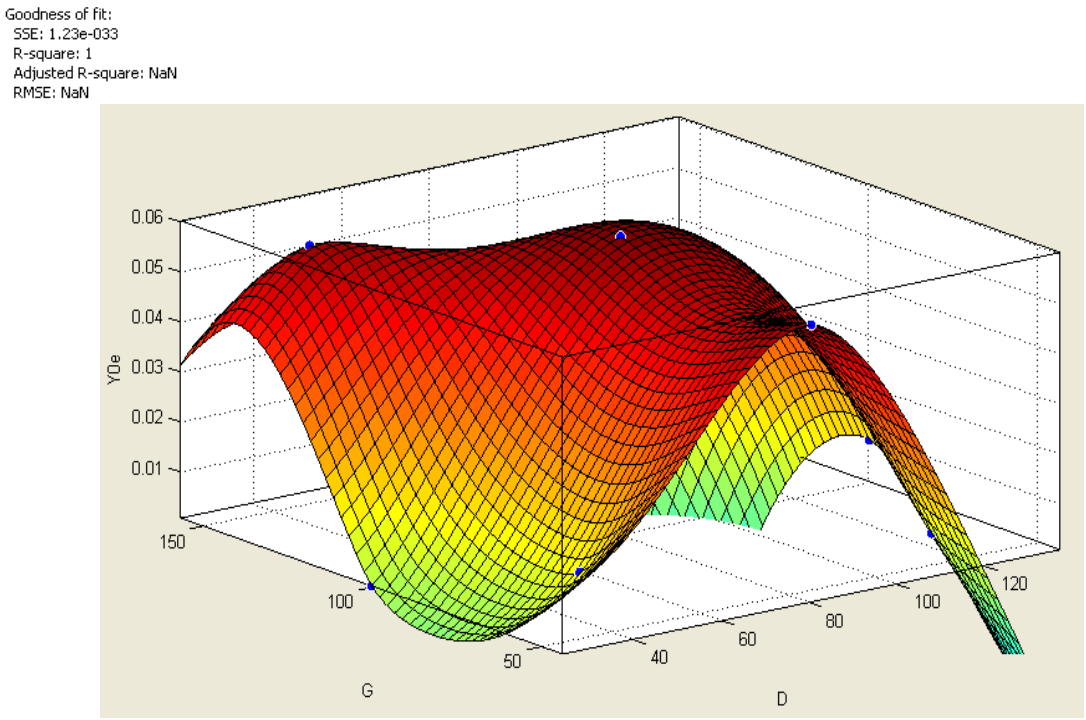


Figura 84. Superficie de respuesta para el coeficiente de consumo de oxígeno en la fase endógena $Y_{o,e.}$



ANEXO K Constantes cinéticas de la DBO

Tabla 9 Valores de orden de reacción n, el período de incubación I, la constante de velocidad K.

constante	Agua residual	60 G 40 D	60 G 120 D	140 G 40 D	140 G 120 D	100 G 80 D	100 G 23.44 D	100 G 136.56 D	43.44 G 80 D	156.56 G 80 D
K	0.0083	0.0047	0.01	0.0097	0.0076	0.0081	0.0089	0.0017	0.0014	0.0090
I (días)	0,180	0,252	0,292	0,268	0,316	0,433	0,252	0,229	0,220	0,271
N	1.12	1.16	1.12	1.08	1.14	1.15	1.23	1.48	1.44	1.12